

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05027

研究課題名(和文) シンクロトロン放射光による内殻励起分光法の理論並びに理論プログラムの開発

研究課題名(英文) Development of theory and its code for core excitation spectroscopies with synchrotron radiation light

研究代表者

畑田 圭介 (Hatada, Keisuke)

富山大学・学術研究部理学系・准教授

研究者番号：00813700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子を加速するシンクロトロン放射光施設では、高速に加速された電子の進行方向を変えることで、高輝度なX線を幅広いエネルギー範囲で得ることができる。物質にそのX線を照射することで、原子・分子レベルの構造を解明することができる。本研究では、その解析を理論的に行うための理論並びに理論プログラムの開発を行なった。この研究により、より詳細な理論解析が行えるようになった。この研究は、伊、仏、米、西、印五カ国との国際的共同研究のもと行われた。得られた研究成果は国際的な査読付き論文にて報告され、また学会にて発表された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シンクロトロンを利用して行われる、物質に対するX線分光理論を発展させることは、物質への理解を助けるという意味で学術的意義がある。それだけではなく、産業への応用に対しても大きな意味を持っており、国内産業の世界的な競争力向上という意味でも社会的意義がある。

本研究は国内外の研究者と共同研究を行った国際的な研究である。本研究計画の成果は、査読付き論文10報、国内学会13件で報告された。

研究成果の概要(英文)：At synchrotron radiation facilities, where electrons are accelerated, highly brilliant X-rays can be obtained in a wide energy range by changing the direction of the electrons accelerated at high speed. By irradiating materials with such X-rays, it is possible to elucidate the structure at the atomic and molecular levels. In this study, we have developed a theory and a theoretical program for theoretical analysis. In this study, we developed a theory and a theoretical program for theoretical analysis. This research was conducted under an international collaboration with five countries: Italy, France, the United States, Spain, and India. The results of the research were reported in international refereed papers and presented at conferences.

研究分野：内殻励起分光理論

キーワード：多重散乱理論 XANES EXAFS MFPADs

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

近年ナノ物理は物性物理、材料科学の中心をなすようになり、多くの研究が行われている。ナノ物質は分子よりは大きく、しかし結晶のような周期的境界条件を持たないため、理論的、並びに実験的にもその幾何構造と電子構造の詳細な理解は困難である。そのような不均一な物質においてもその表面または内部においては局所的な秩序が保たれていることがあり、それらは物性を大きく左右する。そのため、新規材料をデザインするためには、それらを詳細に分析し解析することが重要である。シンクロトロン放射光を用いた X 線による内殻電子励起分光法は、そのような長距離秩序がなく時には磁性を持つような物質の局所構造並びに電子構造を、詳細に解析できる強力な手法となっている。特に幾何構造は  $10^{-2}$  Å オーダーという非常に高い精度で解析できることが、これまでの研究によりわかっている。

## 2. 研究の目的

本研究の「目的」は広いエネルギー領域(運動エネルギー  $\sim 30$  から  $1000\text{eV}$ )で精度良く機能するスペクトル解析理論プログラムの開発である。内殻から励起された光電子はエネルギーが低い領域では束縛状態であり、高い領域では連続状態(散乱状態)である。電子状態を計算するバンド計算プログラムや量子化学計算プログラムは束縛状態を効果的に解くことに特化されているため、連続状態の計算では精度が悪い。多重散乱理論では上記のエネルギー範囲において、基底関数としての局所 Schrödinger 方程式の数値解が  $I_{\text{max}} \sim kR$  (ここで  $k$  は光電子の運動エネルギー、 $R$  はサイトのサイズ)で収束するので、目的に適した理論手法である。従来の多重散乱理論の計算には、簡便性のために、ポテンシャルを球対称近似する Muffin-tin 近似が用いられている。その近似を超えたフルポテンシャル多重散乱理論の開発はいくつかなされているが、角運動量展開の収束性が悪いなどの困難さのために限定的にしか使用されていない。本研究代表者はその収束性の問題を避けるために、様々な工夫をし、唯一稼働しているフルポテンシャル多重散乱計算プログラムとも言える独自プログラム FPMS を完成させた。(Hatada et al. *Phys. Rev. B* 2007, *J. Phys. Cond. Matt.* 2010) しかし現段階ではプログラムは自己無撞着に電荷密度を求めることができず、それらは外部プログラムから得ている。(Xu, Hatada et al. *Phys. Rev. B* 2015, *Comp. Phys. Comm.* 2016)

内殻分光スペクトル解析プログラムの発展はナノ物性を発展する上で非常に重要である。又近年放射光施設で新たに導入され始めている X 線自由電子レーザー(XFEL)を用いた短時間(フェムト秒オーダー)測定による実験結果を解析するには、強い光の場の影響を入れた理論、並びにプログラムの発展が急務である。それらの目的のために、FPMS プログラムをさらに発展させ、自己無撞着計算などができるようにする必要がある。励起状態の構造ダイナミクスの時間分解の研究に対しても高精度の解析が要求され、そのために解析手法を確立することも重要である。このようなスペクトル理論研究は、日本はもとより世界でも行われておらず、非常に独自性が高く、将来日本の放射光理論の礎となると期待される。

## 3. 研究の方法

本研究の目的は、近い将来にチャレンジングな研究に取り組む前に、残されている簡単ではない理論プログラム開発をこの 3 年間で終え、その過程において様々な実験結果の解析等をしていくことである。以下の研究組織の項で記されているように、国際的な共同研究を通じて優れたマンパワーによる同時進行的な研究開発を行った。

本研究で明らかにしたい要素は、以下のようにそれぞれの work package に示される。

- ・ WP1: 重元素を含む系の XANES 計算に対する相対論効果の影響。金属ナノ粒子など複数吸収サイトがある系の構造フィッティング。
- ・ WP2: フルポテンシャル多重散乱理論の自己無撞着計算の精度。高い運動エネルギーの光電子角度分布に対するポテンシャルの影響。
- ・ WP3: empty cell 自動配置のアルゴリズム、並びに数学的手法。

これに従い研究を行った。

#### 4. 研究成果

本研究では、シンクロトロン放射光を用いた X 線内殻励起分光法のための理論の開発、および理論プログラムの開発を、本研究代表者が開発したフルポテンシャル多重散乱理論 (FPMS 理論) に基づき、行なった。本研究計画は、WP1: XANES プログラムの開発、WP2: X 線角度分解光電子分光プログラムの開発、WP3: 多重散乱理論プログラムのためのユーティリティー開発、に分割されている。WP1 では、千葉大学 Kruger 教授と  $V_2O_5$  の XANES の研究を行い、このような隙間の多い異方性の高い系では、FPMS プログラムによるフルポテンシャル計算が必要であることが確認された。その成果は Phys. Rev. B に出版された。Te ナノ粒子についても研究を行った。相対論効果については、フラスカーティ核物理研究所の Natoli 氏と、カメリーノ大学の Di Cicco 氏との EXAFS に対して行った。その結果を Symmetry の特集号に投稿準備中である。WP2 については、空間に固定された入射 X 線の偏光角の角度平均をとった光電子角度分光 (PA-MFAPDs) の研究を CO 分子に対して行った。この研究において、MOLCAS プログラムによって、自己無撞着 (SCF) に計算されたポテンシャルの効果、そして、マッフィンティン近似を超えたフルポテンシャルの影響を調べた。これにより、PA-MFAPDs において、光電子の運動エネルギーが 100eV においても、フルポテンシャルの影響が重要であることが確認された。一方 SCF ポテンシャルの影響はほぼみられなかった。0 1s 光電子放出において、C 原子方向への強度においてのみ、その影響は見られた。これらの結果は J. Phys. B に出版された。

WP3 については、FPMS プログラムの GUI の開発をした。empty cell の自動配置プログラムを作成し、その結果を放射光学会にて発表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ota F, Yamazaki K, Sebillieu D, Ueda K, Hatada K	4. 巻 54
2. 論文標題 Theory of polarization-averaged core-level molecular-frame photoelectron angular distributions: I. A full-potential method and its application to dissociating carbon monoxide dication	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 024003 ~ 024003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/abd06d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ota F, Hatada K, Sebillieu D, Ueda K, Yamazaki K	4. 巻 54
2. 論文標題 Theory of polarization-averaged core-level molecular-frame photoelectron angular distributions: II. Extracting the x-ray-induced fragmentation dynamics of carbon monoxide dication from forward and backward intensities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 084001 ~ 084001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/abcf8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Iesari Fabio, Hatada Keisuke, Patel Jigar, Balasubramanian Chidambara, Miyanaga Takafumi, Ikemoto Hiroyuki	4. 巻 175
2. 論文標題 Characterization of Te nanoparticles synthesized by plasma processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 108334 ~ 108334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.radphyschem.2019.05.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Fujikata Yu, Ota Fukiko, Hatada Keisuke, Kruger Peter	4. 巻 101
2. 論文標題 Many-body and anisotropy effects in x-ray absorption spectra of pristine and defective vanadium pentoxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125124~125124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.125124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koide Akihiro, Hatada Keisuke et al.	4. 巻 19
2. 論文標題 Photoinduced anisotropic distortion as the electron trapping site of tungsten trioxide by ultrafast W L1-edge X-ray absorption spectroscopy with full potential multiple scattering calculations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP01332F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maruoka Hirokazu, Nishimura Akio, Ushiki Hideharu, Hatada Keisuke	4. 巻 513
2. 論文標題 Stretched exponential relaxation process of onion structures under various oscillatory shears with analysis using Shannon entropy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 280 - 286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemphys.2018.08.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komiya Naoki, Ota Fukiko, Xu Junqing, Hatada Keisuke	4. 巻 204
2. 論文標題 es2ms: Interface from Electronic Structure Codes to Multiple Scattering Codes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Springer Proceedings in Physics	6. 最初と最後の頁 275 - 282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-319-73811-6_11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hatada Keisuke, Natoli Calogero R.	4. 巻 204
2. 論文標題 Real Space Full Potential Multiple Scattering Theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Springer Proceedings in Physics	6. 最初と最後の頁 67 - 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-319-73811-6_3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 lesari Fabio, Hatada Keisuke, Trapananti Angela, Minicucci Marco, Di Cicco Andrea	4. 巻 204
2. 論文標題 gnxas: Advances in the Suite of Programs for Multiple-Scattering Analysis of X-ray Absorption Data	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Springer Proceedings in Physics	6. 最初と最後の頁 221 ~ 256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-319-73811-6_8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hatada Keisuke, Sebilliau Didier	4. 巻 204
2. 論文標題 Ballistic Electron Emission Microscope by Real Space Multiple Scattering Theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Springer Proceedings in Physics	6. 最初と最後の頁 295 ~ 300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-3-319-73811-6_14	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 原和花、畑田圭介
2. 発表標題 電気四重極子遷移を考慮したフルポテンシャル多重散乱理論によるXANES 計算
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤真弥、谷井祥剛、畑田圭介
2. 発表標題 多重散乱理論で用いるEmptyCellのモンテカルロ法による自動配置
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田村嘉章, 岡島敏浩, 畑田圭介
2. 発表標題 EXAFS 領域における Full-potential 多重散乱計算
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田路子、畑田圭介、Sergio Diaz-Tendero、Fernando Martin、上田潔
2. 発表標題 多重散乱理論を用いた分子座標系光電子角度分布計算によるエタノール分子デカチオンの異性化過程の追跡
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田路子、Didier Sebillleau、山崎馨、上田潔、畑田圭介
2. 発表標題 分子構造変化の高時間分解追跡に向けた偏光方向平均分子座標系光電子角度分布のFull-potential多重散乱理論による研究
3. 学会等名 第23回XAFS討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fukiko Ota, Didier Sebillleau, Naoki Nakatani, Kaoru Yamazaki, Kiyoshi Ueda, Keisuke Hatada
2. 発表標題 Photoelectron Angular Distributions of gas phase molecule in terms of Multiple-Scattering theory
3. 学会等名 第35回化学反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田 蒔子, Didier Sebilliau, 中谷直輝, 山崎馨, 上田潔, 畑田圭介
2. 発表標題 Full-potential多重散乱理論による偏光方向平均された分子座標系光電子角度分布の理論研究
3. 学会等名 第22回XAFS討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田圭介
2. 発表標題 理論計算によるXANESシミュレーションの基礎と応用
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑田圭介
2. 発表標題 FPMSプログラムの近年の発展
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Hatada, Fukiko Ota, Naoki Komiya, Kaori Niki, Naoki Nakatani, Alberto Marmodolo, Jan Minar, Hubert Ebert, Calogero R. Natoli, and Didier Sebilliau
2. 発表標題 Recent developments on ES2MS package
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 F. Iesaria, K. Hatadaa, J. Patelb, C. Balasubramaniamb, T. Miyagac, H. Ikemotoa
2. 発表標題 Characterization of Te nanoparticles synthesized by plasma processing
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fukiko Ota, Naoki Komiya, Kaori Niki, Didier Sebilliau, Keisuke Hatada
2. 発表標題 Theoretical calculation of X-ray absorption near edge structure and Theoretical calculation of X-ray absorption near edge structure and photoelectron angular distribution for gas-phase molecule
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田 路子, 中谷 直輝, 畑田 圭介
2. 発表標題 SCFポテンシャルを用いたFull-potential多重散乱法による XAS及びXPD計算プログラムの開発とスペクトル解析
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑田圭介
2. 発表標題 XAFSにおける非球形多重散乱の効果
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Sebillieu Didier, Hatada Keisuke, Ebert Hubert	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 401
3. 書名 Multiple Scattering Theory for Spectroscopies	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	IPR, CNRS-Univ. Rennes			
イタリア	LNF-INFN	Univ. Camerino		
スペイン	Univ. Madrid			
インド	IPR			
スペイン	IMDEA Nanoscience Institute			
米国	SLAC			