

2023年6月13日(火)
第2版

AthenaのMain windowの使い方と XANES(NEXAFS)の解析例の紹介

あいちシンクロトロン光センター 産業利用コーディネータ
名古屋大学 シンクロトロン光研究センター 招へい教員

塚田千恵

- X線吸収微細構造(XAFS)の中でも、Athenaを用いた「**吸収端近傍XAFS(XANES, NEXAFS)**の解析方法と解析例」及び「**広域XAFS(EXAFS)**のスペクトルを Artemis でフィッティングする前に行う各処理」の内容を紹介しています。
- Bruce Ravel 博士により制作され、ネット上でフリーで提供されている XAFS の解析ソフトウェアの **Demeter (Athena と Artemis を含むパッケージ)** を用いています。
- 本資料内の Demeter は **64bit の Ver. 0.9.26** です。なお、Demeter のバージョンは、随時、更新される可能性があります。
- **Demeter のインストール方法の詳細や注意点は、下記URLの資料をご覧ください。**
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Demeter_install_data_reading.pdf
- 説明文中の p.2 などの英数字は、各スライドの右上のページ番号を表しています。また、p.3 については、p.3(D)のように各参考資料に対応する英字を併記しています。
- 本資料内のEXAFS解析の手順や考え方が、他のXAFS経験者と異なる可能性は大いにありますので、解析の一例として捉えてください。
- Athena と Artemis の“基本的”な使い方を述べています。それらの使い方やXAFSの解析内容について、疑問が生じたときや更に詳しい内容を知りたいときは、「**参考資料 (p.3)**」の各資料をぜひ参照してください。

- A) **Athena, Artemis の本家マニュアル 英語** (作成 : Bruce Ravel 博士)
<http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/index.html>
<http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>
- B) **Athena の本家マニュアルの日本語訳** (作成 : 近畿大学 朝倉博行先生)
<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/aug/index.html>
- C) **Athena, Artemis のチュートリアル** (作成 : 近畿大学 朝倉博行先生)
<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/dtj/>
- D) **Athena のインストール方法およびデータの開き方** (p.2のURLと同じ)
(作成 : AichiSR BL5S1, BL11S2 担当者)
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Demeter_install_data_reading.pdf
- E) **Athena の便利な使い方** (作成 : AichiSR BL5S1 担当者)
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Athena_utilities.pdf
- F) **X線吸収微細構造 –XAFSの測定と解析– 日本分光学会 測定法シリーズ 26**
(宇田川康夫[編]、学会出版センター)
- G) **XAFSの基礎と応用** (日本XAFS研究会[編]、講談社)

「Main window の使い方」で用いるデータ

- Cu-foil.dat
- Cu₂O.dat
- CuO.dat
- CuO-EXAFS.dat

「FeOペレットの模擬大気中におけるin-situ加熱実験」のデータ

- athena_FeO-insitu.prj

「古銭に対する転換電子収量法と蛍光法の同時測定」のデータ

- athena_Coin.prj

※ 上記データは **AichiSR BL5S1** で取得しました。

※ datデータの形式は 9809フォーマット (p.8) です。AichiSR BL11S2, BL6N1 も同データ形式です。

※ 上記データは、以下のURLの「**配布データ (zip形式)**」にあります。

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=tsukada:text-tsukada>

Demeter とは...

XAFS解析ソフトウェア Ifeffit を初心者でも扱いやすいように、Bruce Ravel 博士が GUI のソフトウェアとして開発したもの

Athena (アテナ)



- 吸収端近傍XAFS (XANES, NEXAFS) スペクトルの各種処理
- ArtemisでEXAFSスペクトルを解析するための条件決め (バックグラウンド処理、EXAFS振動の抽出、等)

Artemis (アルテミス)



- ATOMS を用いた FEFFファイルの作成
- FEFF (多重散乱理論に基づくXAFSの理論計算コード) を用いた EXAFSスペクトルのフィッティング

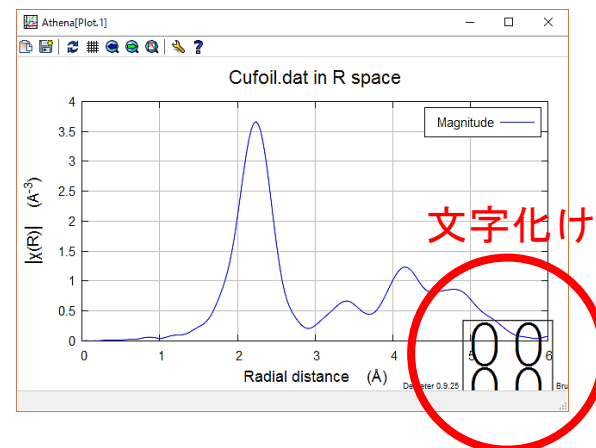
Hephaestus (ヘパイストス) 【本資料の一番最後に説明あり】



- 対象元素の吸収端や蛍光X線の各エネルギーの検索
- 未知の吸収端や蛍光X線のエネルギーに対する元素の検索、等

- 本資料では、以下の PC と Demeter を用いている。
PC : Windows10 (64bit版)
Demeter : 0.9.26版
- Demeter は以下の URL からフリーでダウンロードできる。
<https://bruceravel.github.io/demeter/>
- **文字化け対策**として、Demeter を **0.9.25** 以降のバージョンに更新すること。
各CPU に対応した最新版は以下の通りである(2023年6月13日現在)。
32bit → 0.9.25版 (※)
64bit → 0.9.26版

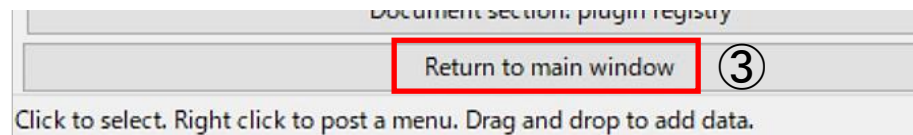
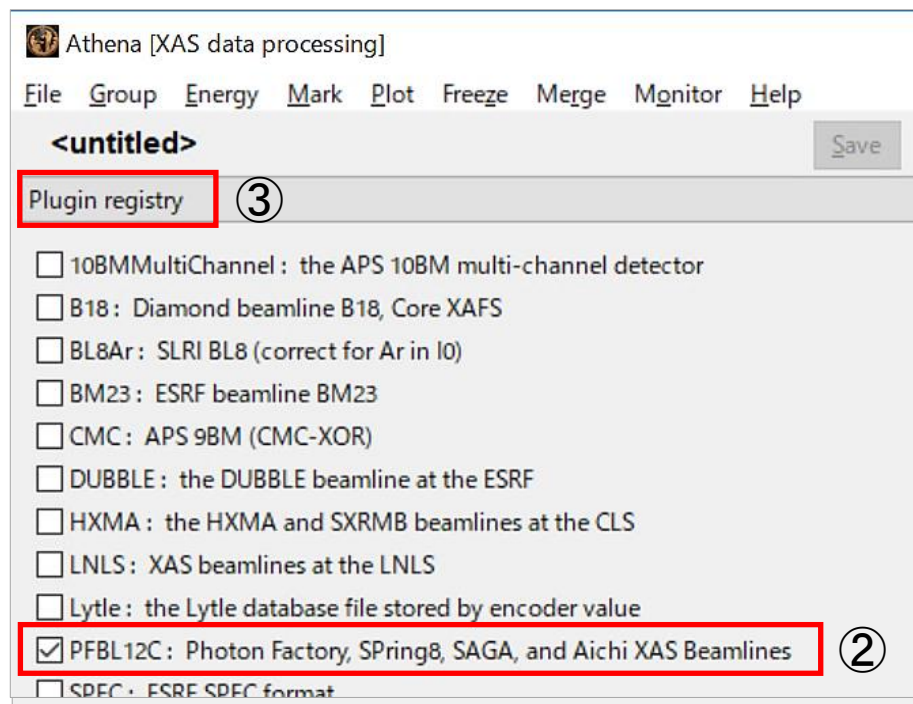
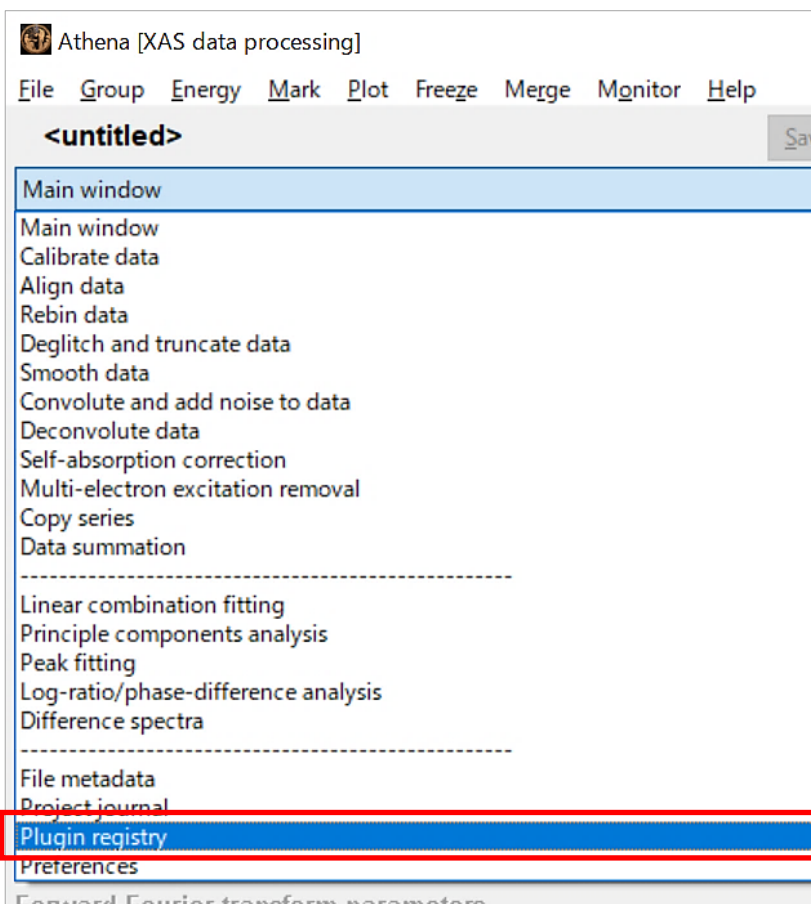
(※) 0.9.25 (32bit版) は、上記 URL のWebページ
の一番下にある「Earlier packages」から
ダウンロードできる。(p.3(D)参照)



プラグイン(PFBL12C)の有効化

プラグインを有効にして、Athenaでデータを読み込めるようにする。

- ① [Main window] を左クリックして [Plugin registry] を選択する
- ② [PFBL12C : Photon Factory, SPring-8, SAGA, and Aichi XAS Beamlines] に☑を入れる
- ③ 左下の [Return to main window] を左クリック、もしくは、左上の [Plugin registry] を [Main window] に変更して、メインウィンドウに戻る



9809 フォーマット

```

9809 AichiSR BL5S1↓
170615-Cu0-2 17.06.15 12:50 - 17.06.15 12:52↓

Ring : 1.2 GeV 0.0 mA - 0.0 mA↓
Mono : Si(111) D= 3.13553 Å Initial angle= 13.15937 deg↓
BL5S1 Aux input (2) Repetition= 1 Points= 4447↓
Param file : DUMMYNAME.prm energy axis (2) Block = 1↓
    
```

ヘッダ部

```

↓
Block      Init-Eng  final-Eng      Step/eV      Time/s      Num↓
  1         8684.36  10084.36       0.31         0.02       4448↓
ORTEC( 0)  NDCH = 4↓
    
```

Angle(c)	Angle(o)	time/s	各検出器の信号強度		
Mode	0	0	1	2	3↓
Offset	0	0	1	2	2↓
13.15936	13.15941	0.0244	7026.100	12038.000	9392.300↓
13.15894	13.15898	0.0244	14815474	45922662	7462088↓
13.15853	13.15856	0.0244	14815474	45922662	7462088↓
13.15811	13.15815	0.0244	14809274	45905662	7461578↓
13.15769	13.15774	0.0244	14795474	45869762	7456268↓
			14700974	45805262	7462198↓

データ部

角度 (指示値) 角度 θ (実測値) 測定時間

d [Å] と θ [deg] から 入射X線のエネルギー E [eV] を算出する。【プラグインの☑が必要】

$$E = \frac{12398.52}{2d \cdot \sin\theta}$$

E : 入射X線のエネルギー [eV]
 d : 分光結晶の格子面間隔 [Å]
 θ : 分光結晶に対する入射光の視射角 (分光器の角度) [deg]

[Energy]

energy_attained に◎が付いていることを確認する。

[Numerator] (分子)

[Denominator] (分母)

☑の位置はBL毎で異なるため、利用したBLで確認する。

透過法 → ☑を入れる
 蛍光法, 電子収量法 → ☑を外す

☑ Natural log

Data type $\mu(E)$

Energy `kjdqz.energy_attained`

$\mu(E)$ `ln(abs((kjdqz.i0) / (kjdqz.i1)))`

☑ Import reference channel

energy_requested	energy_attained	time	i0	i1	i6
			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

☑ Replot reference

☑ Natural log

☑ Same element

透過法で測定する場合、

I_0 : 入射X線の強度

I : 透過X線の強度

μ : 線吸収係数

t : 試料の厚さ

とすると、

$$\mu t = \ln \frac{I_0}{I}$$

と表せるため、[Natural log] に☑を入れる。

(蛍光法と電子収量法の計算式は p.11 参照)

[Data type]

$\mu(E)$: EXAFSも解析可能

xanes : XANES (NEXAFS)

のみの解析可能

計算式が合っているかを確認する。(i0とi1の前の英字はランダムに表示されるため、本図(kjdqz.)と異なっても問題ない。)

【参考】 データ形式 (AichiSR 1N2 / 7U)

Energy (eV)	PA1 Current (A)	PA2 Current (A)	PA3 Current (A)	PA3 / PA2	CH2	
5.099977E+2	9.292032E-13	4.859044E-12	1.090315E-12	2.243888E-1	0.000000E+0	1.378800E+3
5.111293E+2	7.449602E-13	4.741611E-12	1.100041E-12	2.319973E-1	0.000000E+0	1.388800E+3
5.127683E+2	4.643950E-13	5.148090E-12	1.222218E-12	2.374119E-1	0.000000E+0	1.411800E+3
5.146137E+2	2.567888E-13	5.332687E-12	1.462925E-12	2.743317E-1	0.000000E+0	1.432800E+3
5.165469E+2	3.012612E-13	5.381720E-12	1.336290E-12	2.483017E-1	0.000000E+0	1.472800E+3
5.185200E+2	1.680189E-14	5.423747E-12	2.146146E-12	3.956943E-1	0.000000E+0	1.495800E+3
5.205017E+2	3.127380E-13	5.646456E-12	1.221610E-12	2.163499E-1	0.000000E+0	1.528800E+3
5.224985E+2	1.454752E-14	5.794377E-12	1.271454E-12	2.194289E-1	0.000000E+0	1.553800E+3
5.245008E+2	2.231783E-13	5.990714E-12	1.508514E-12	2.518087E-1	0.000000E+0	1.588800E+3
5.264961E+2	2.369094E-13	5.990305E-12	1.851137E-12	3.090222E-1	0.000000E+0	1.601800E+3
5.279267E+2	8.607222E-14	6.219605E-12	1.607593E-12	2.584719E-1	0.000000E+0	1.634800E+3
5.288317E+2	-1.399782E-13	6.158624E-12	9.444318E-13	1.533511E-1	0.000000E+0	1.638800E+3
5.295032E+2	-2.193201E-14	6.312934E-12	1.646090E-12	2.607488E-1	0.000000E+0	1.656800E+3
5.298977E+2	-4.591013E-14	6.154915E-12	1.085655E-12	1.763883E-1	0.000000E+0	1.643800E+3
5.301910E+2	-2.490068E-13	6.521838E-12	1.043713E-12	1.600336E-1	0.000000E+0	1.655800E+3
5.304251E+2	-1.852703E-13	6.307575E-12	1.796430E-12	2.848052E-1	0.000000E+0	1.665800E+3
5.306422E+2	2.244080E-13	6.605482E-12	1.275100E-12	1.930366E-1	0.000000E+0	1.675800E+3
5.308507E+2	8.156350E-14	6.460856E-12	2.386447E-12	3.693701E-1	0.000000E+0	1.687800E+3
5.310486E+2	-1.090321E-13	6.518541E-12	1.447931E-12	2.221250E-1	0.000000E+0	1.716800E+3
5.312479E+2	1.085858E-14	6.590032E-12	2.275820E-12	3.453428E-1	0.000000E+0	1.744800E+3
5.314511E+2	-1.582170E-13	6.755055E-12	1.812858E-12	2.387225E-1	0.000000E+0	1.784800E+3

入射X線の
エネルギー

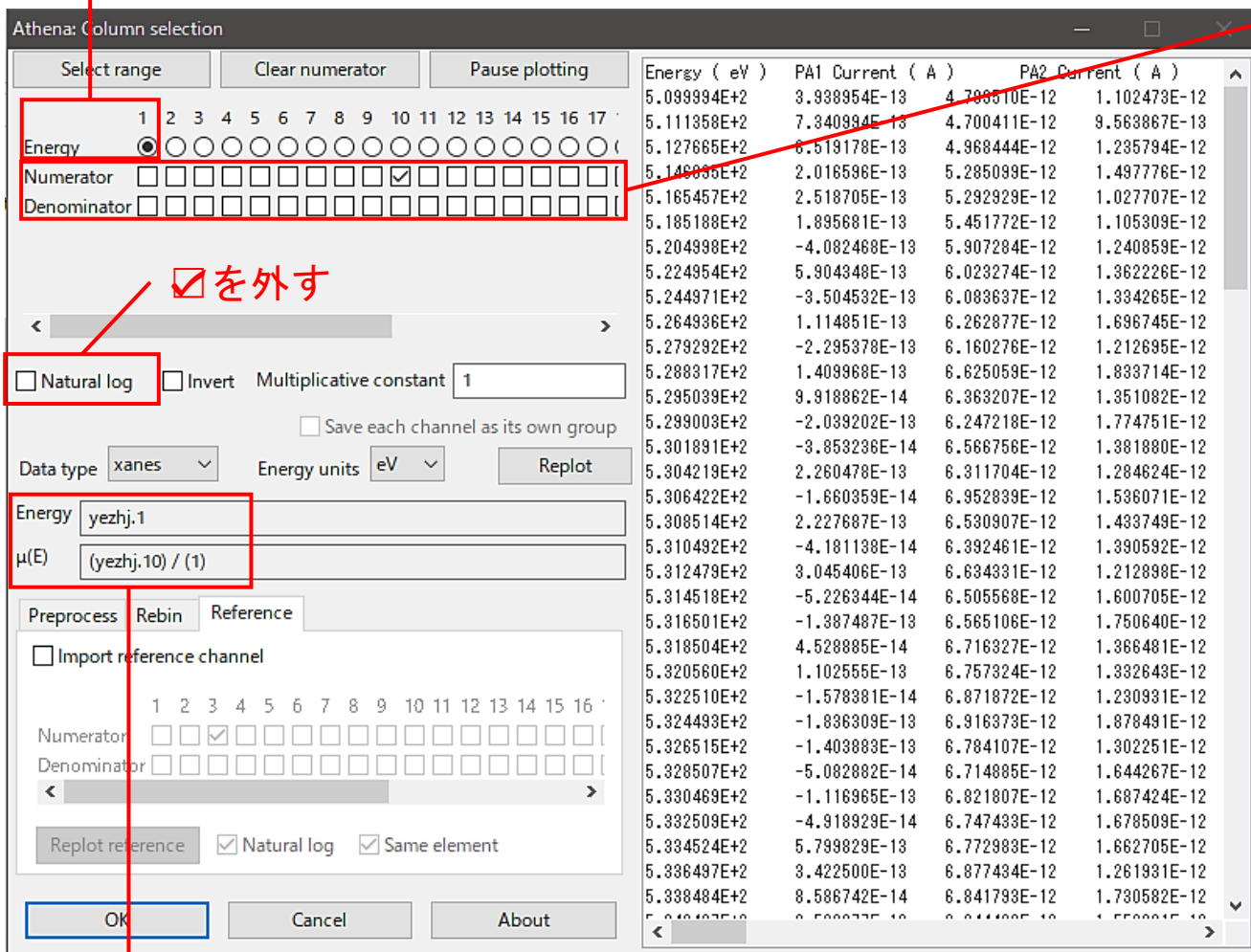
各検出器の信号強度

AichiSR の BL1N2 と BL7U は回折格子で分光しているビームラインであり、
角度ではなく **入射X線のエネルギー [eV]** がデータ列として保存されている。

→ Athena のプラグイン(PFBL12C) について、
無効・有効のどちらの状態でもデータの読み込みが可能。

[Energy]

1に◎が付いていることを確認する。



[Numerator] (分子)

[Denominator] (分母)

☑の位置はBL毎で異なるため、利用したBLで確認する。

蛍光法と電子収量法は、

I_0 : 入射X線の強度
 I : 試料の信号強度
 μ : 線吸収係数
 t : 試料の厚さ

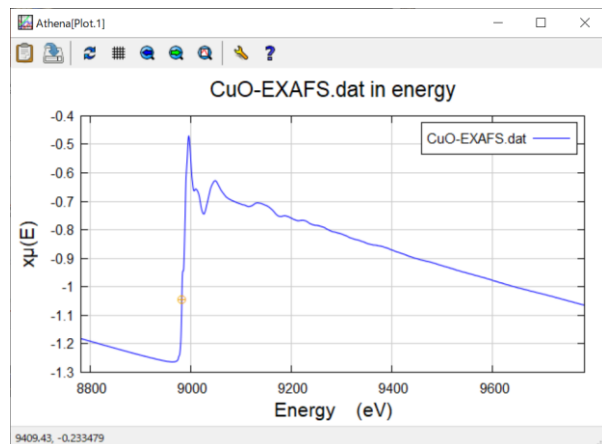
とした場合、どちらの手法も

$$\mu t \propto \frac{I}{I_0} \quad (\text{ほぼ比例})$$

と表せるため **[Natural log]** の☑を外す。

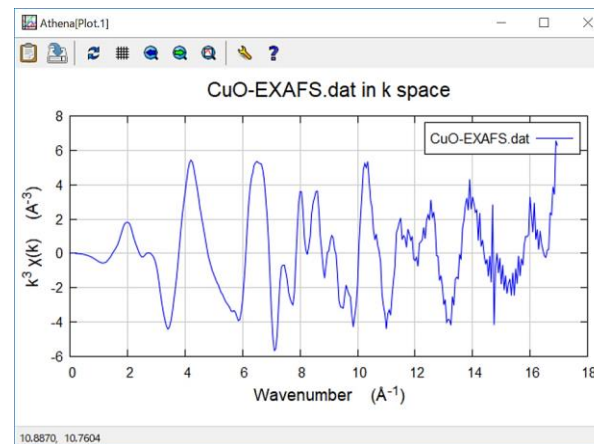
計算式が合っているかを確認する。(数字の前の英字はランダムに表示されるため、本図(yezjhj.)と異なっていても問題ない。)

E



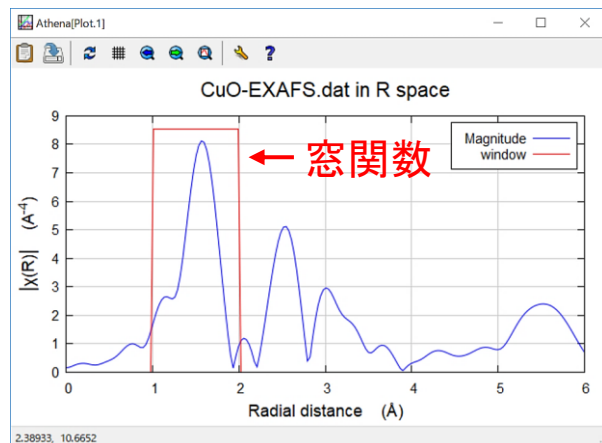
- XAFSスペクトル
- XANESスペクトル, NEXAFSスペクトル (表示するエネルギー範囲が短いとき)

k



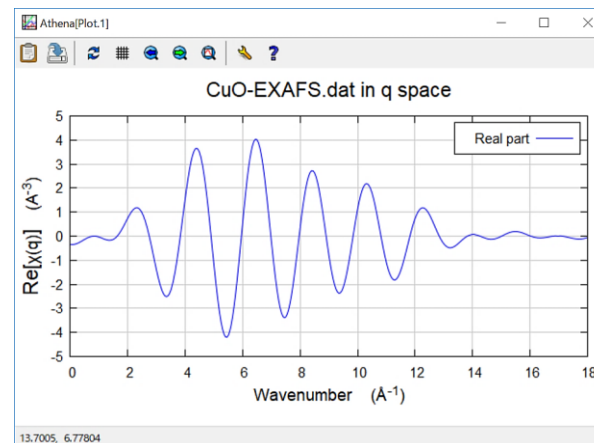
- EXAFS振動
- EXAFSスペクトル

R



- 動径構造関数 (XAFS特有の呼び方)
- 動径分布関数 (一般的な呼び方)

q



- 動径構造関数の 1~2 Å に窓関数をかけて逆フーリエ変換して得られたEXAFS振動



Main window の使い方

~ XANES(NEXAFS)のデータ処理~

Main window について (1)

Athena [XAS data processing]

File Group Energy Mark Plot Freeze Merge Monitor Help

athena_Cu Save A U I

Main window

Current group: CuO-EXAFS.dat Datatype: xmu Freeze

File C:\Users\%twink\Desktop\%athena_Cu.prj, 1

Element 29: Copper Edge k Energy shift 0 Importance 1

Normalization and background removal parameters

E0 8983.148 Normalization order 1 2 3

Pre-edge range -150,000 to -30,000 Flatten normalized data

Normalization range 150,000 to 1000,560 Edge step 0.6607933 fix

Rbkg 1.0 k-weight 2 Spline clamps low None high Strong

Spline range in k 0 to 14.6

Spline range in E 0 to 812.13619

Standard None Energy-dependent normalization

Forward Fourier transform parameters

k-range 3,000 to 13 dk 1 window Hanning

arbitrary k-weight 0.5 phase correction

Backward Fourier transform parameters

R-range 1 to 2 dR 0,0 window Hanning

Plotting parameters

Plot multiplier 1 y-axis offset 0

Imported data from project C:\Users\%twink\Desktop\%athena_Cu.prj

Plot in energy

$\mu(E)$ $\mu(E)$

Background $\mu(E)$

pre-edge line

post-edge line

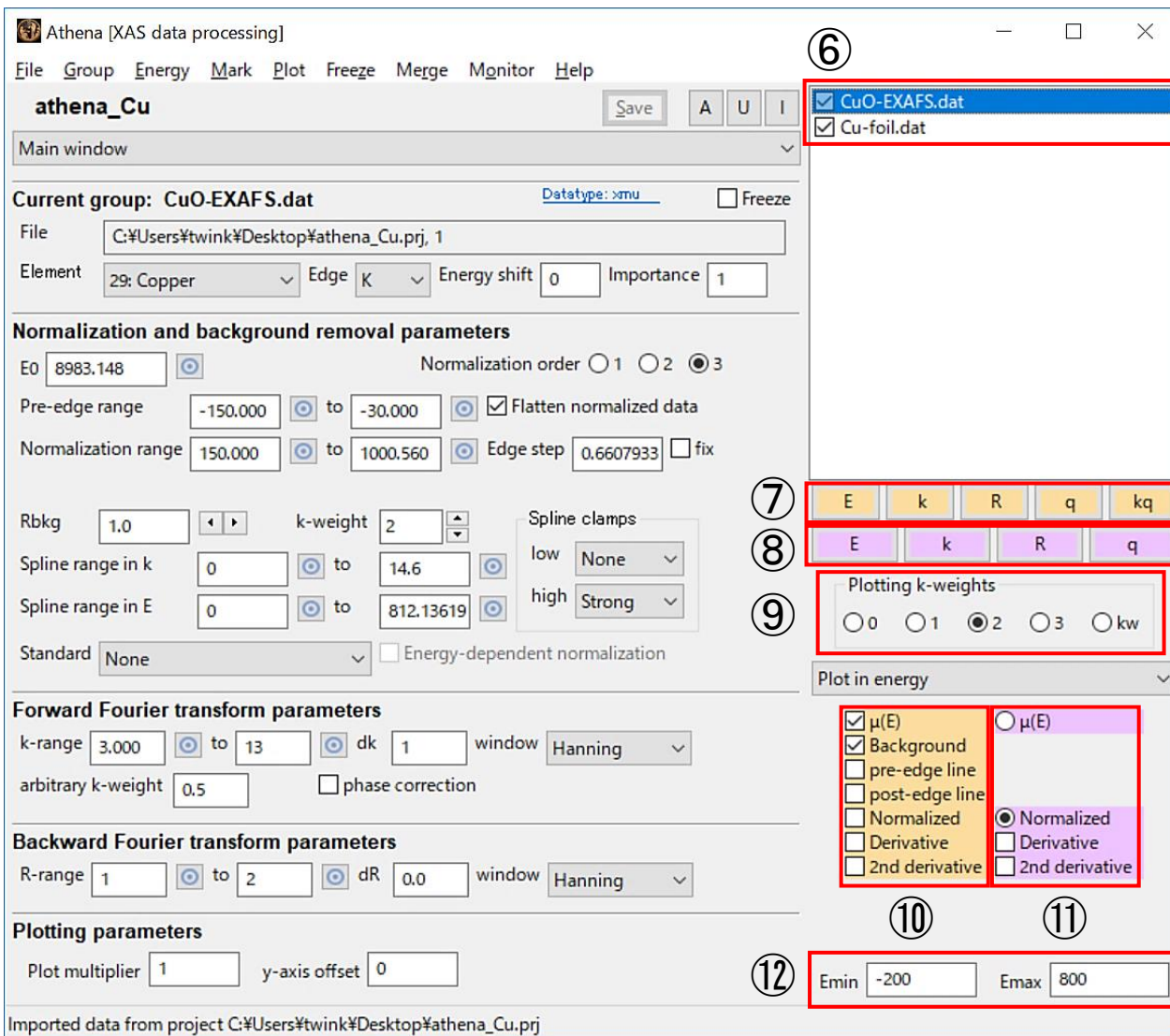
Normalized Normalized

Derivative Derivative

2nd derivative 2nd derivative

Emin -200 Emax 800

- ① データの情報、エネルギーシフトの設定 (エネルギー較正のために使用)
- ② XANES (NEXAFS) の規格化条件
→ **E** で表示 (EXAFS解析でも重要！)
- ③ EXAFSのバックグラウンドの引き方
→ **E** および **k** で表示
- ④ EXAFSのフーリエ変換の範囲と条件
→ **k** および **R** で表示
- ⑤ EXAFSの逆フーリエ変換の範囲と条件
→ **R** および **q** で表示



⑥ 開いたデータのリスト

⑦ ⑥で青色反転したデータのみをグラフに表示

- E : エネルギー
- k : EXAFS振動
- R : フーリエ変換
- q : 逆フーリエ変換
- kq : kとqを同時に表示

⑧ ⑥でを入れたデータをグラフに表示 (各記号の意味は⑦と同じ)

⑨ フーリエ変換する時のEXAFS振動の重み付け ($k^n \chi(k)$ の n)

⑩ ⑦の表示条件

⑪ ⑧の表示条件

⑫ グラフの表示範囲

- 測定データをデスクトップ(もしくは、Cドライブ)に保存する
(2バイト文字を使ったフォルダ内に保存するとデータが開けません！)
- File → Import data → Cu-foil.dat → 開く
- データを Athena の白枠部分 (p.15 ⑥) にドラッグする
- 下図のように設定した後、左下の [OK] を押す

Athena: Column selection

Select range Clear numerator Pause plotting

energy_requested energy_attained time i0 i1 6

Energy

Numerator

Denominator

Natural log Invert Multiplicative constant 1

Save each channel as its own group

Data type $\mu(E)$ Energy units eV Replot

Energy gaprm.energy_attained

$\mu(E)$ $\ln(\text{abs}(\text{gaprm.i0}) / (\text{gaprm.i1}))$

[Energy] → energy_attained
に●を入れる

[Numerator] → i0 に☑を入れる

[Denominator] → i1 に☑を入れる

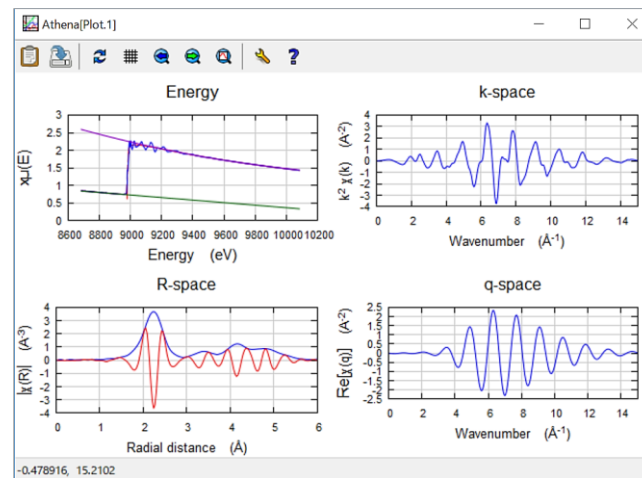
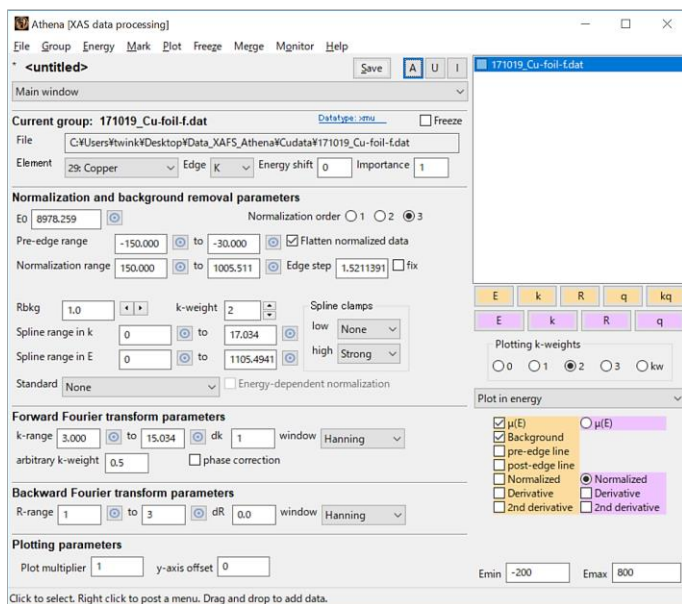
[Natural log] → ☑を入れる

[Data type] → $\mu(E)$ にする
(xanes を選ぶとEXAFS解析が行えません！)

配布した他のdatデータの設定も同様である

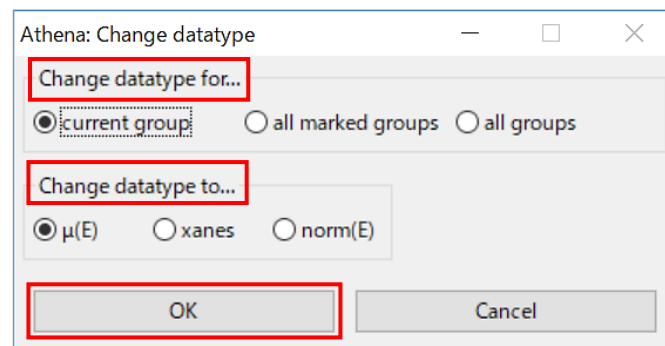
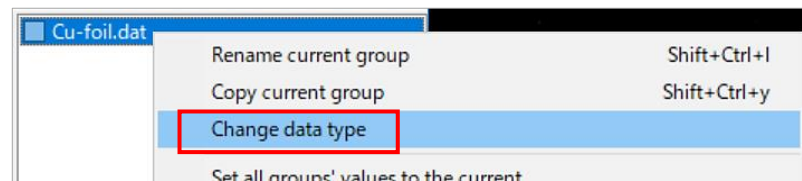
計算式が合っているかを確認する。

データを開くと表示される画面



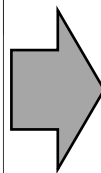
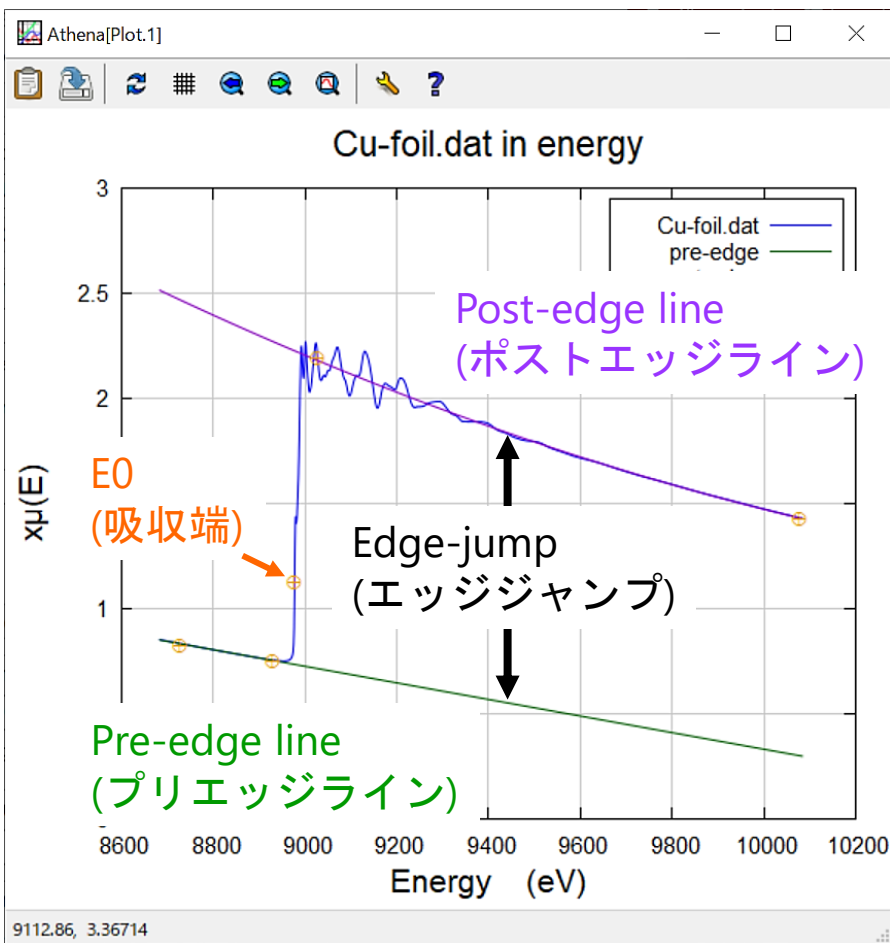
Data type の変更方法

- データ名の上で**右クリック**
- [Change data type] を左クリック
- 【Athena: Change datatype】で、「変更したいデータ (Change datatype for...)」と「タイプ (Change datatype to...)」を選択
- [OK]を押す

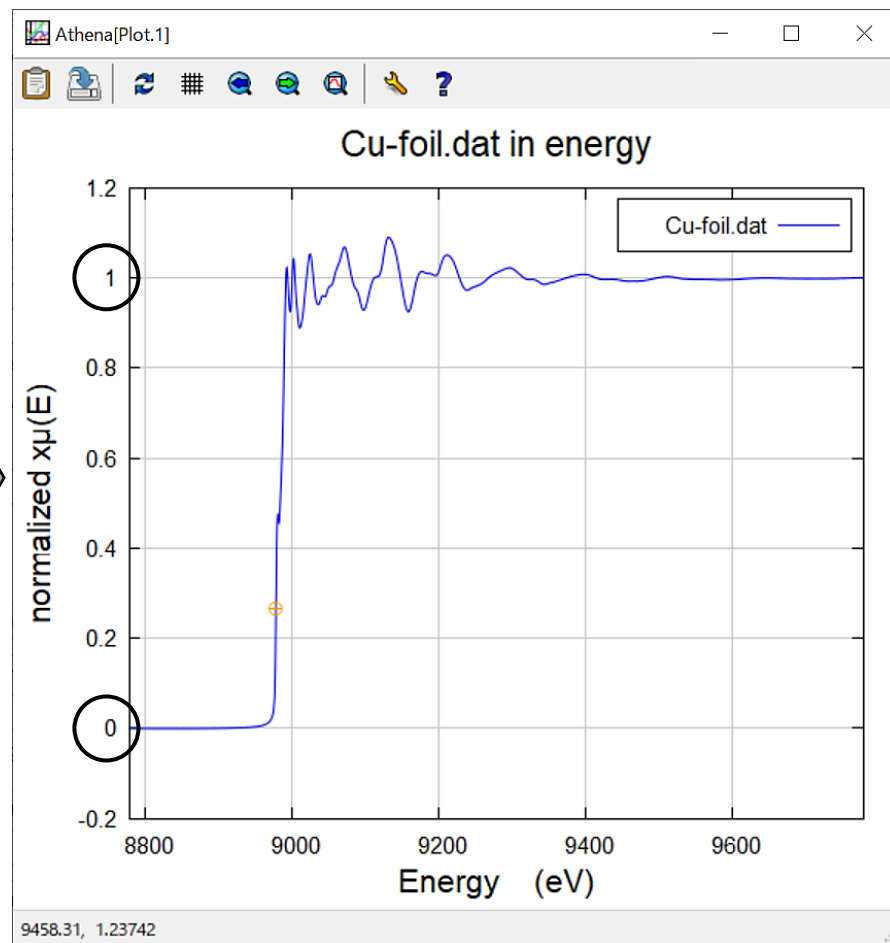


XANES(NEXAFS)スペクトルの各ピークの強度を比較するために、
Pre-edge line (プリエッジライン) と Post-edge line (ポストエッジライン) の
「差」である「Edge-jump (エッジジャンプ) ※」を1に規格化する。

(※ Athena では Edge-jump を Edge step と表記している (p.19 右下))



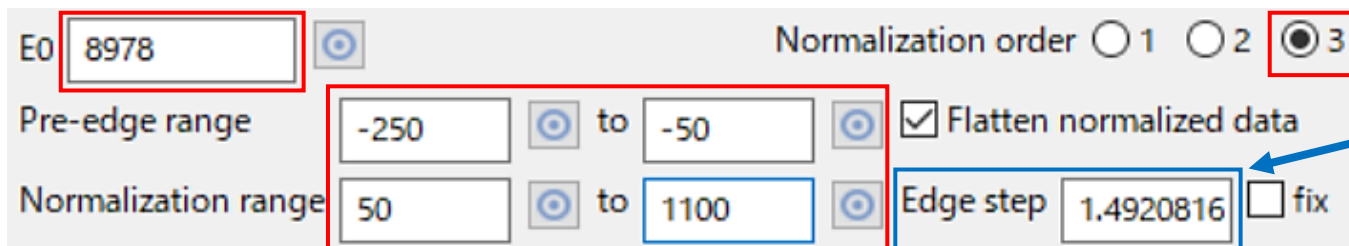
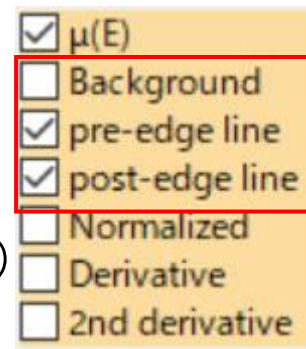
規格化



XANES(NEXAFS)の規格化条件を決定

XANES(NEXAFS)スペクトルのエッジジャンプを1に規格化する。


- E を左クリックしてXAFSスペクトルをグラフに表示させる
- E0 (吸収端 (p.18左図)) のエネルギーの小数点以下の値を消す (8978 eV)
(Athenaでは1次微分したピークトップをE0に自動設定する。今後、E0からの相対値で入力する値が多いため、本操作を行っておくとキリが良くて分かりやすい。)
- 右下の黄色の枠
 - Back ground → を外す
 - pre-edge line → を入れる
 - post-edge line → を入れる
- Normalization order → 3 (2次関数 (1は0次関数、2は1次関数))
- Pre-edge range → -250 ~ -50 (E0からの相対値)
- Normalization range → 50 ~ 1100 (E0からの相対値)
- を押した直後にグラフ上を左クリックすると、その位置の値が設定点になる
(スペクトルの全体を表示させて見たい場合は、次ページの方法を参照)

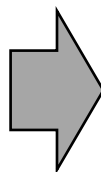
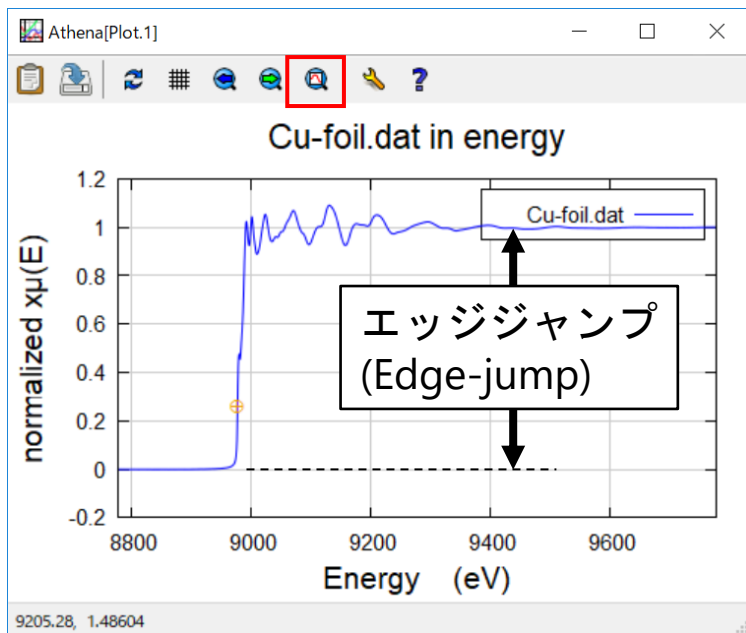
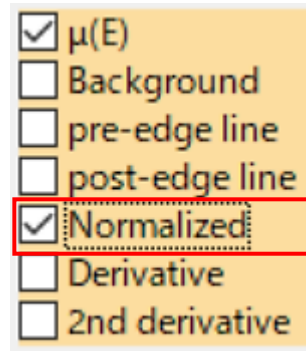


Edge step (p.18)
: Edge-jump と同意

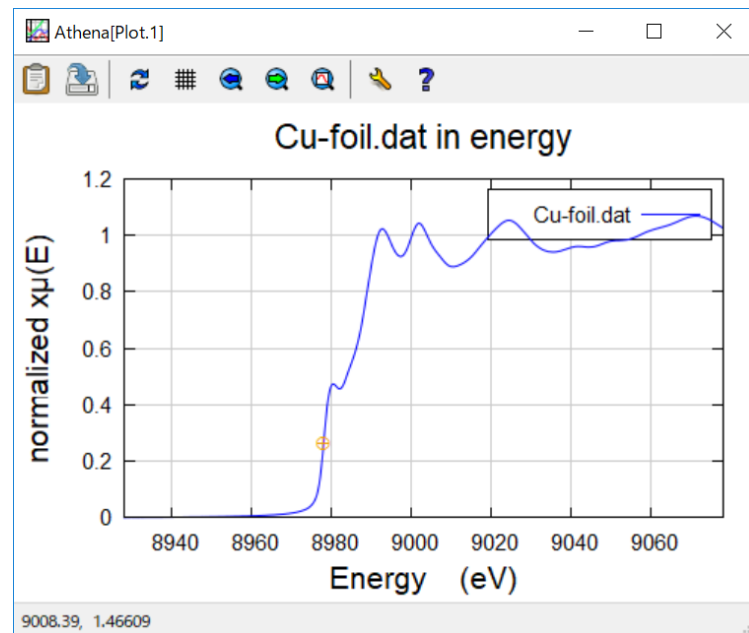
グラフに表示、prjファイルの保存

- 右下の黄色の枠の Normalized に を入れる
- 表示範囲を狭くするために、Emin -50、Emax 100 に変更する (E0からの相対値)

(スペクトルの全体を表示させたい場合は、グラフ上部の  を押す、もしくは、グラフを左クリックした後にキーボードの **A** を押す)

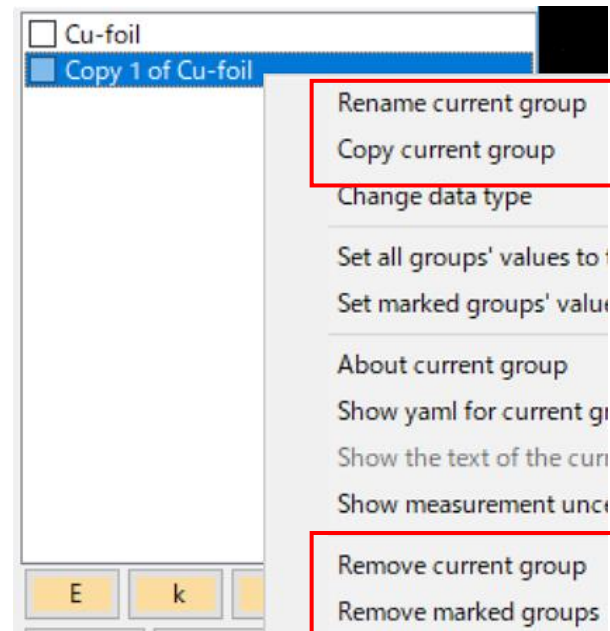


Emin -50
Emax 100

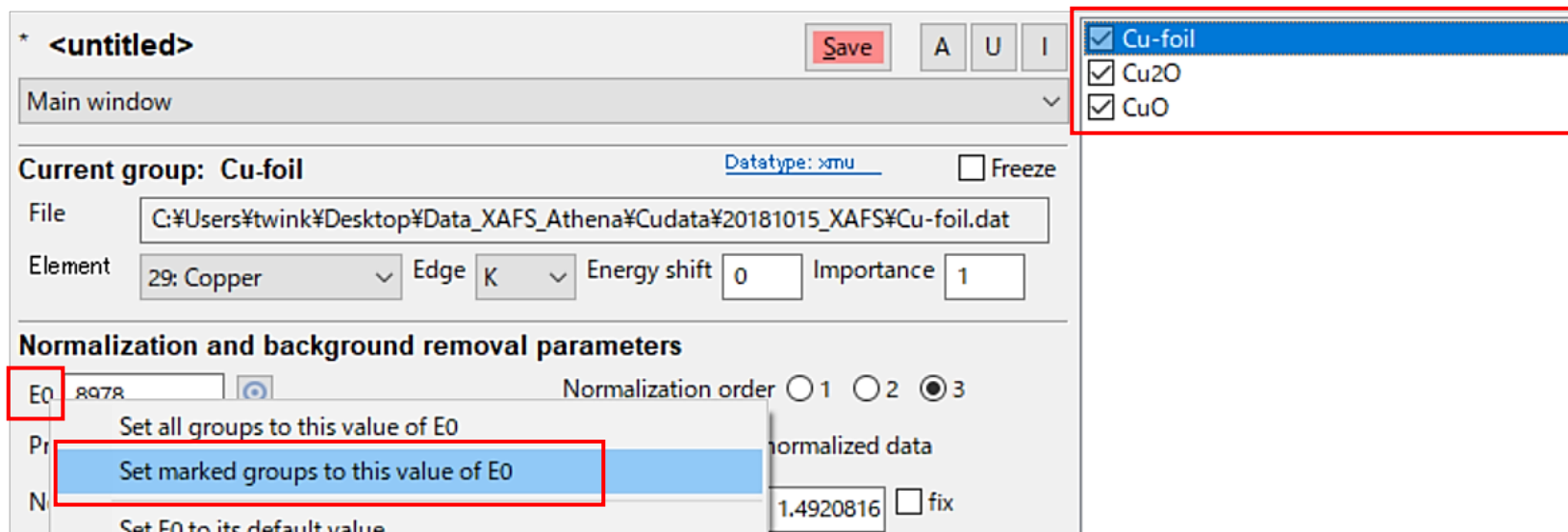


- Athena のプロジェクトファイルを保存する
File → Save project as... → 名前を付ける (1バイト文字!) → 保存

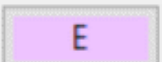
- データをコピーする：
対象データを青色反転させた後、同位置で**右クリック**
→ [Copy current group] を左クリック（もしくは、青色反転後に Shift + Ctrl + y）
- データ名を変更する：データ名をダブルクリックする（.dat を消去してみる）
- データの並び順を一つ上にする：Alt + k
- データの並び順を一つ下にする：Alt + j
- 全てのデータに☑を入れる： A を左クリック
- 全てのデータから☑を外す： U を左クリック
- 選択したデータの☑を反転させる： I を左クリック
- 一つのデータを消去する：
対象データを青色反転させた後、同位置で**右クリック**
→ [Remove **current** group] を左クリック
- 複数のデータを消去する：
対象データに☑を入れた後、データ名の上で**右クリック**
→ [Remove **marked** groups] を左クリック

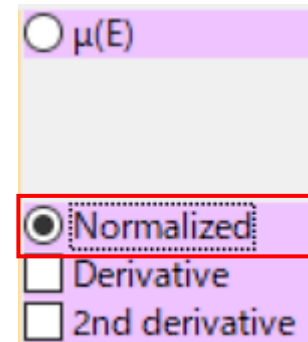
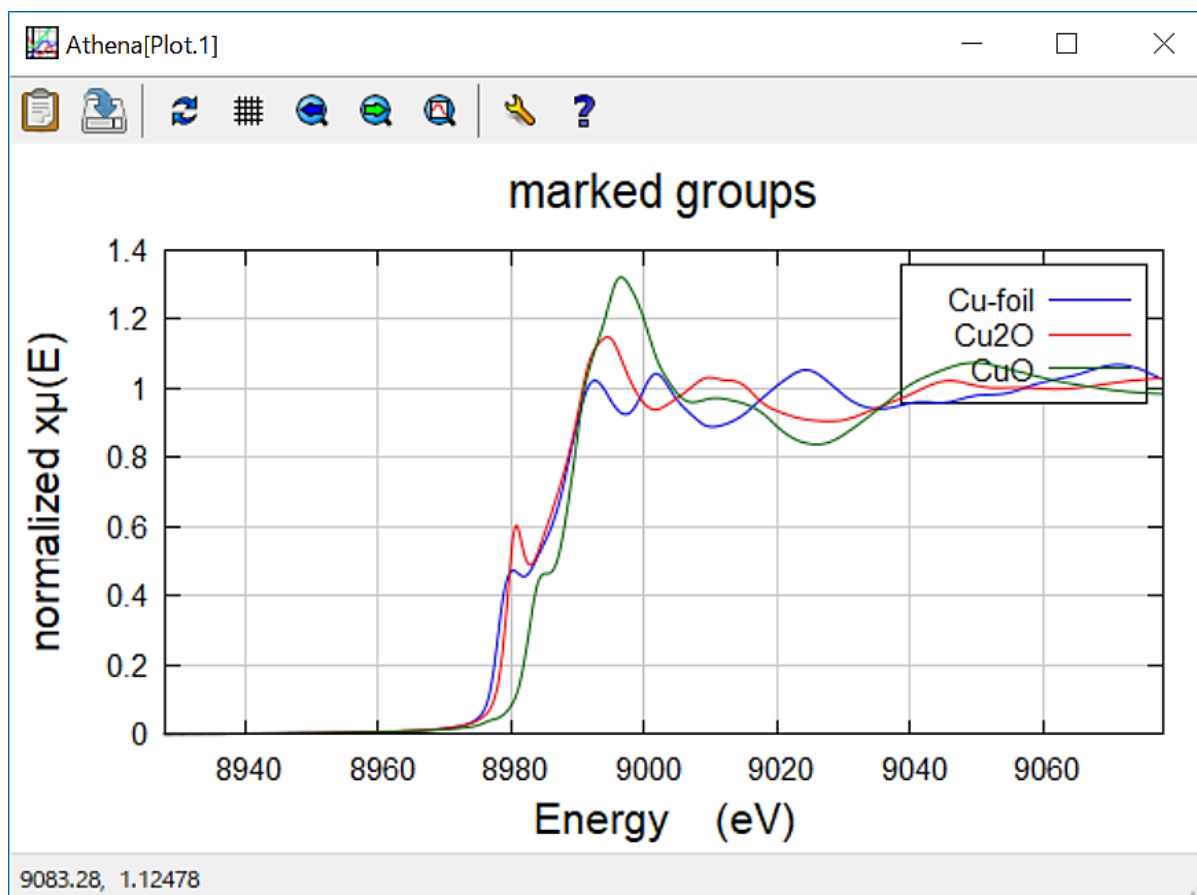


- Cu2O.dat、CuO.dat の各データを読み込む（データ名の .dat を消去する）
- Cu-foil の E0, Pre-edge range, Normalization range の各パラメータを他のデータにコピーする（これにより、恣意性が無くなる）
 - パラメータをコピーしたい全てのデータに を入れる
 - コピーの元になるデータ(今回は Cu-foil とする) を左クリックして青色反転させる
 - Athena の **E0** にマウスを合わせて**右クリック**する
 - [Set marked this value of E0] を左クリックする
 - **Pre-edge range、Normalization range** も同様の操作を行う



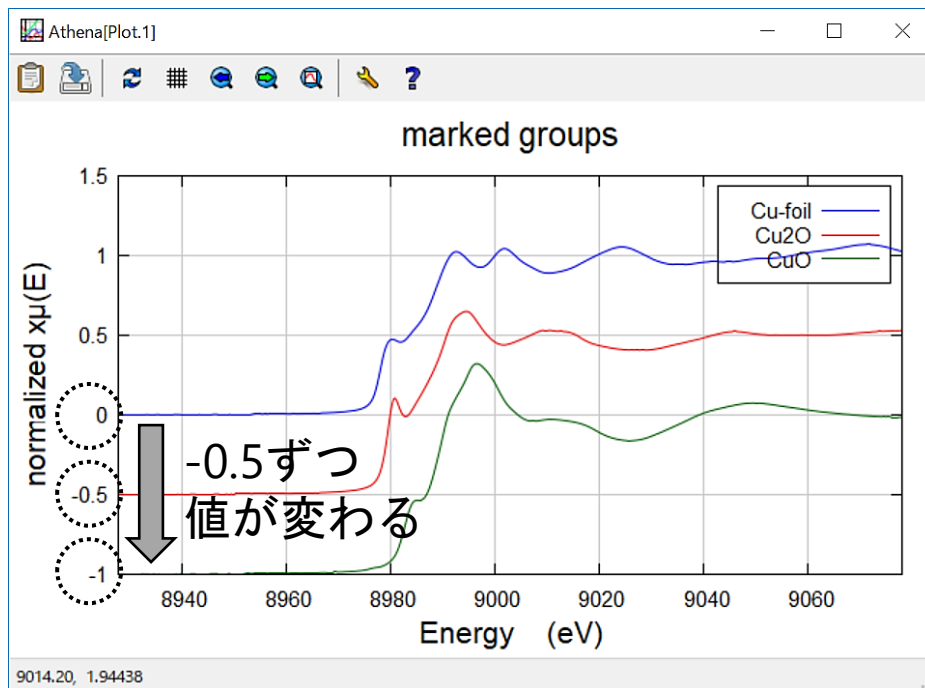
複数データをグラフに表示

- 表示させたいデータの全てに☑を入れる
- 右下のピンク色の枠の Normalized に●を入れる
-  を左クリックする



複数データを積み上げてグラフに表示

- 右下のタブで、
[Plot in energy] → [Stack plots] にする
- Increment に -0.5 (マイナス 0.5) と入力する
(0.5 にすると、グラフでの並び順が
逆になる)
- [Apply to marked] を左クリックする
- **E** を左クリックする



解析後にテキストデータとして保存

- テキストデータとして保存したいデータに☑を入れる
- File → Save marked groups as → 保存したい形式を選択
 - μ(E) : 生データ
 - norm(E) : 規格化した後のデータ
- データ名を入力する (1バイト文字!)
 - 保存

```

# XDI/1.0 Demeter/0.9.26↓
# Demeter.output_filetype: multicolumn normalized mu(E)↓
# Element.symbol: Cu↓
# Element.edge: K↓
# Column.1: energy eV↓
# Column.2: Cu-foil↓
# Column.3: Cu20↓
# Column.4: Cu0↓
#-----↓
# energy Cu-foil Cu20 Cu0↓
8684.4370 0.13325388E-02 0.13628325E-02 0.23167250E-02↓
8684.7160 0.14063519E-02 0.14526585E-02 0.24571306E-02↓
8684.9880 0.12977011E-02 0.15762374E-02 0.24745685E-02↓

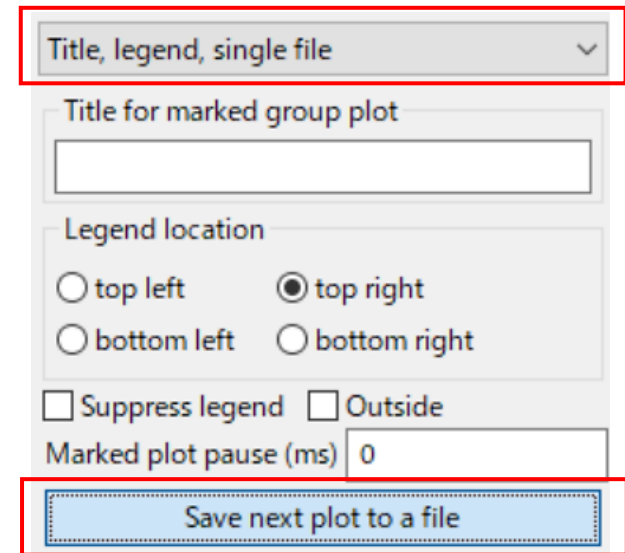
```

グラフに積み上げて表示させたデータのままテキストデータにしたい

- 積み上げたデータをグラフに表示させる (p.24)
- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- [Save next plot to a file] を左クリックする
- 保存したい表示形式 (E, k, R, q) のピンク色のボタンを左クリックする



- データ名を入力する (1バイト文字!) → 保存



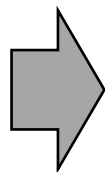
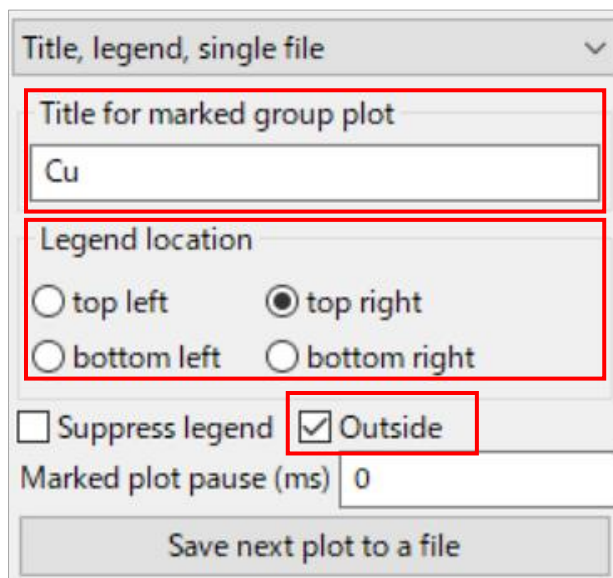
便利機能の紹介(2)

グラフの「タイトル」を変更したい

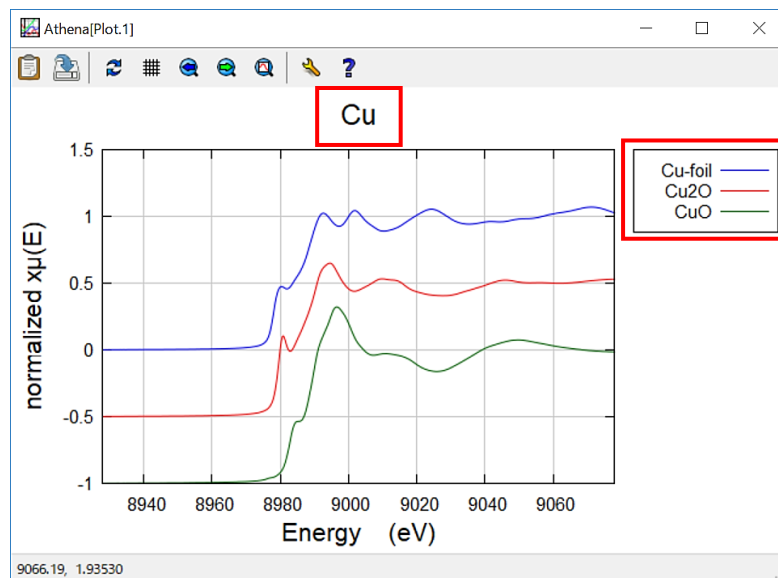
- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- Title for marked group plot の白枠にタイトルを入力する

グラフの「凡例の位置」を変更したい

- 右下のタブで、[Title, legend, single file] を選択する
- Legend location で、変更したい位置の選択肢を選ぶ (例 : top right)
- 凡例をグラフの枠外に表示させたい時は、Out side に を入れる



E を
左クリック





Main window の使い方 ～EXAFS解析のための各処理～

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「**吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$** 」と「**バックグラウンド (スプライン曲線)**」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「**kの範囲などの条件**」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「**Rの範囲などの条件**」を決定する

Artemis

- Athena で解析した【**標準試料**】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFSスペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【**未知試料**】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①～③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する

Athena

「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と
「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する

EXAFS振動の抽出 (**k**)

「kの範囲などの条件」を決定する

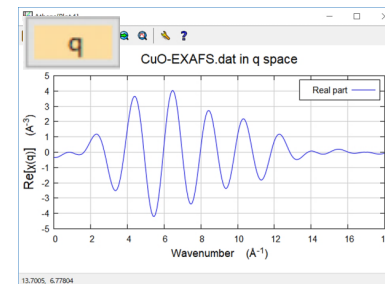
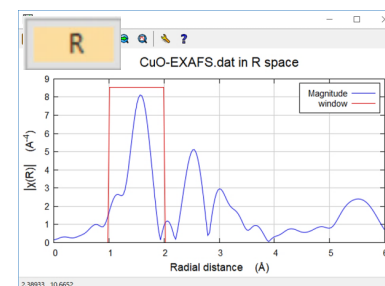
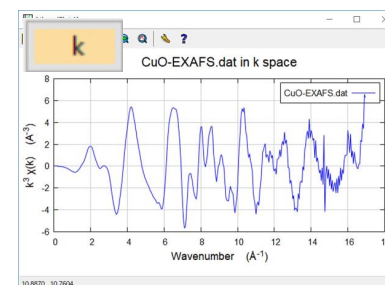
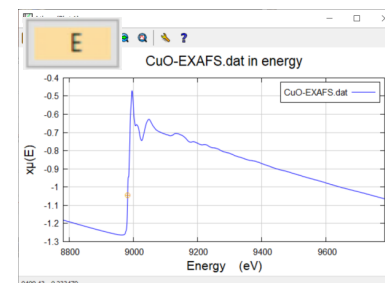
フーリエ変換 (**R**)

「Rの範囲などの条件」を決定する

逆フーリエ変換 (**q**)

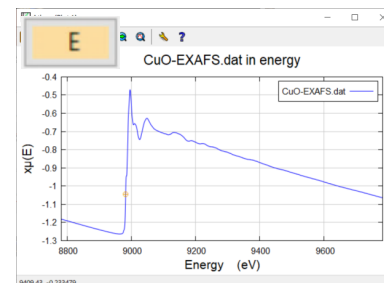
Artemis

q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う



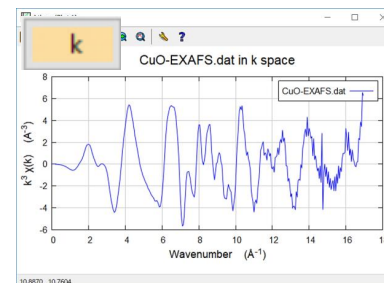
Athena

「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と
「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する



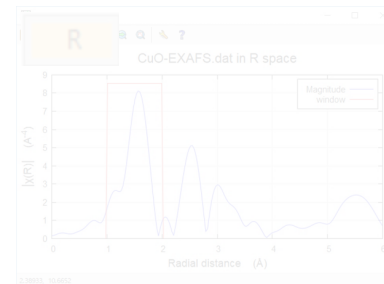
EXAFS振動の抽出 (**k**)

「kの範囲などの条件」を決定する



フーリエ変換 (**R**)

「Rの範囲などの条件」を決定する



逆フーリエ変換 (**q**)

Artemis

q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う



- CuO-EXAFS.dat をデスクトップ(もしくは、Cドライブ)に保存する
(2バイト文字を使ったフォルダ内に保存するとデータが開けません！)
- File → Import data → CuO-EXAFS.dat → 開く
- データを Athena の白枠部分 (p.15 ⑥) にドラッグする
- 下図のように設定した後、左下の [OK] を押す

Athena: Column selection

Select range Clear numerator Pause plotting

	energy_requested	energy_attained	time	i0	i1	6
Energy	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Numerator	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Denominator	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Natural log Invert Multiplicative constant 1

Save each channel as its own group

Data type $\mu(E)$ Energy units eV Replot

Energy fdunw.energy_attained

$\mu(E)$ $\ln(\text{abs}((\text{fdunw.i0}) / (\text{fdunw.i1})))$

Preprocess Rebin Reference

[Energy] → energy_attained

に●を入れる

[Numerator] → i0 に☑を入れる

[Denominator] → i1 に☑を入れる

[Natural log] → ☑を入れる

[Data type] → $\mu(E)$ にする

(xanes を選ぶとEXAFS解析が行えません！)

計算式が合っているかを確認する。

Athenaでは **EXAFS振動** を抽出する式が以下のように表されるため、 $\mu_0(E_0)$ を決定する必要がある。(p.3(C))

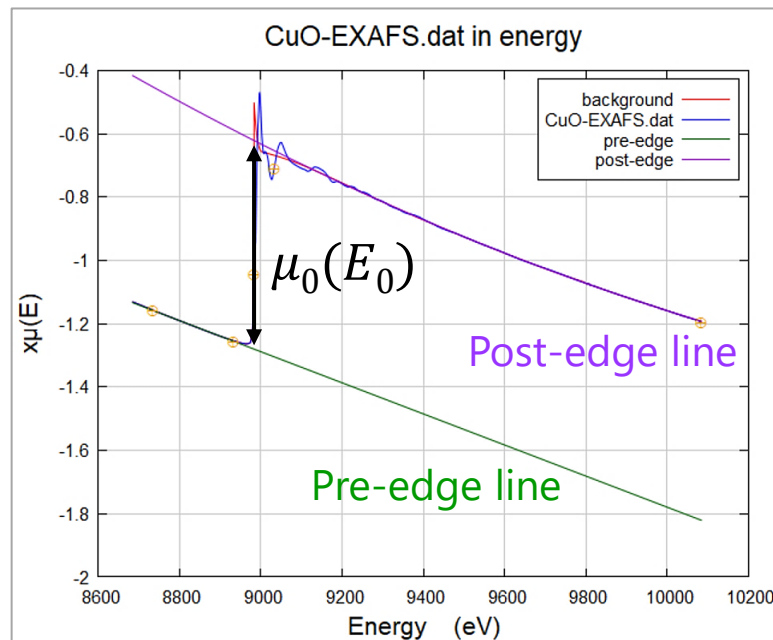
$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$

$\chi(k)$: **EXAFS振動**

$\mu(E)$: 吸収スペクトル

$\mu_0(E)$: 単純な原子のX線吸収スペクトル

$\mu_0(E_0)$: 吸収端におけるエッジジャンプ





- E0(吸収端)のエネルギーの小数点以下の値を消す (EXAFS解析で最終的に得られるE0の値が、この設定値の相対値で示されるため、オススメ。)

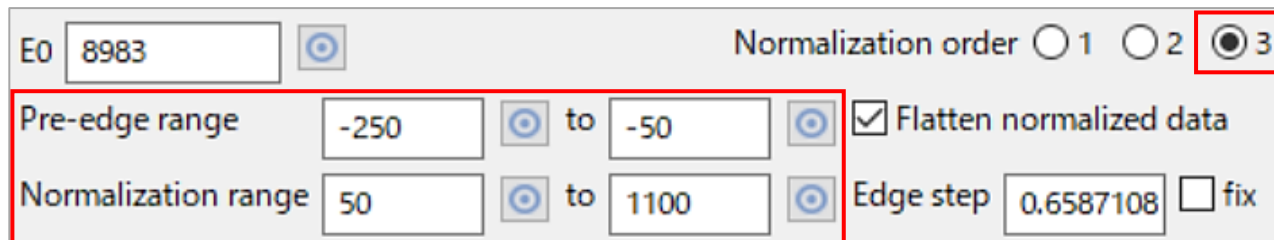
- 右下の黄色の枠

Background → を外す
 pre-edge line → を入れる
 post-edge line → を入れる

$\mu(E)$
 Background
 pre-edge line
 post-edge line
 Normalized
 Derivative
 2nd derivative

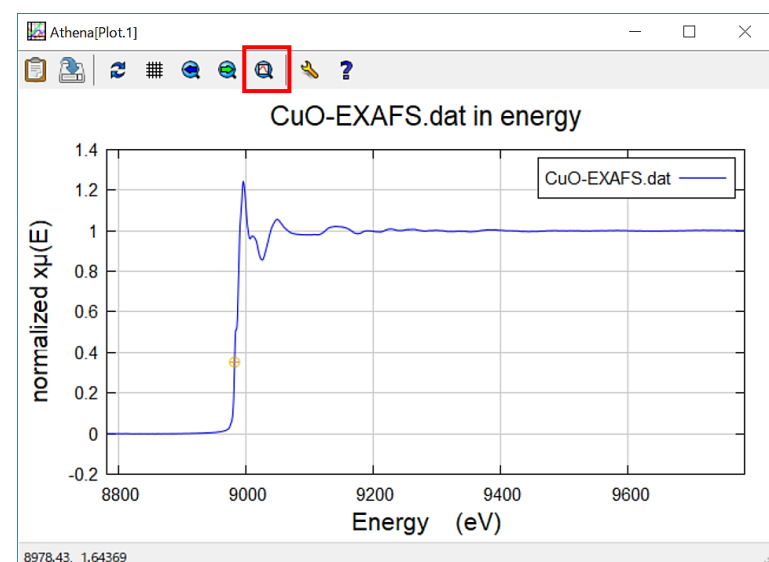
E0

- Normalization order → 3 (2次関数 (1は0次関数、2は1次関数))
- Pre-edge range → -250 ~ -50 (E0からの相対値)
- Normalization range → 50 ~ 1100 (E0からの相対値)
-  を押してグラフ上をクリックすると、その位置が設定点になる (表示範囲が短い場合は、グラフ上部の  を押すと全体が表示される)

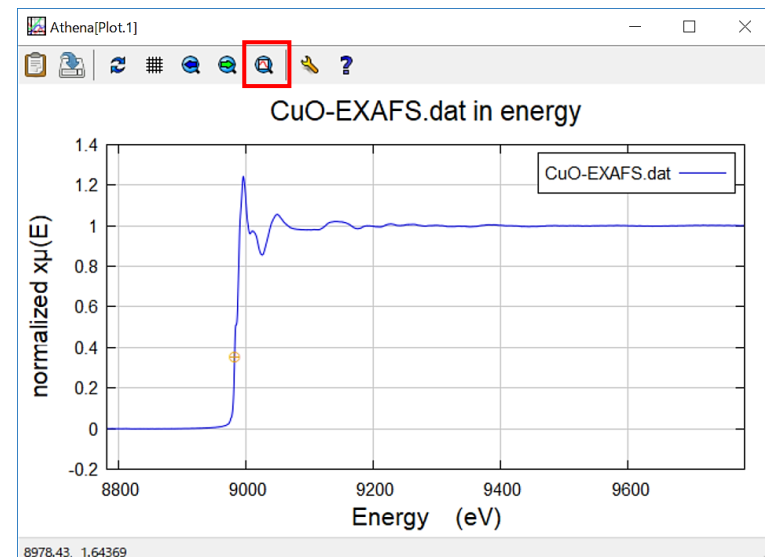


The screenshot shows the Athena software interface for setting EXAFS normalization parameters. The E0 value is set to 8983. The normalization order is set to 3. The pre-edge range is set from -250 to -50. The normalization range is set from 50 to 1100. The edge step is 0.6587108. The 'Flatten normalized data' checkbox is checked. The 'Edge step' checkbox is unchecked.

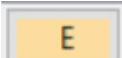
- スペクトルの規格化のパラメータが問題ないことを確認するために、
右下の黄色の枠の Normalized を左クリックして を入れ、XAFSスペクトルを表示する



The screenshot shows the Athena plot window titled 'Athena[Plot.1]'. The plot is titled 'CuO-EXAFS.dat in energy'. The y-axis is labeled 'normalized $\chi\mu(E)$ ' and ranges from -0.2 to 1.4. The x-axis is labeled 'Energy (eV)' and ranges from 8800 to 9600. A blue line represents the EXAFS spectrum, showing a sharp peak at approximately 9000 eV. A yellow circle is placed on the peak. The 'Normalized' checkbox in the legend is checked.

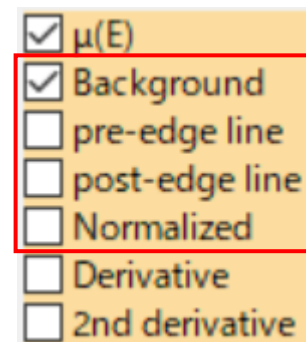


続いて、EXAFS振動を抽出するために、バックグラウンドを決定する。

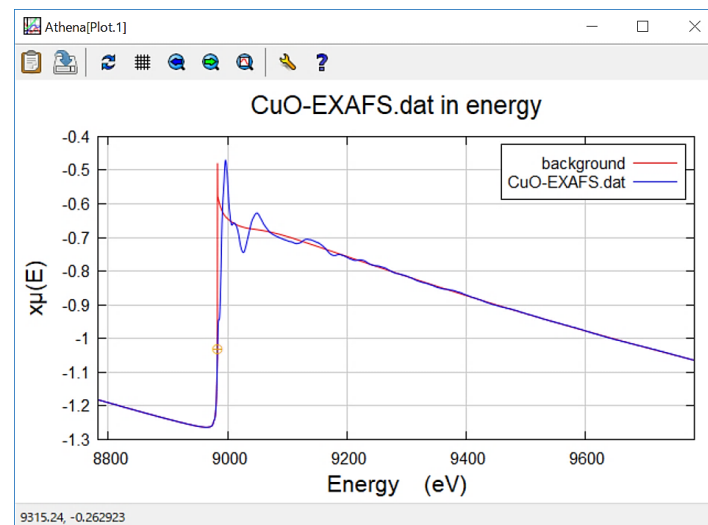
- CuO-EXAFS.dat を左クリックして青色反転させる
-  を左クリックする

- 右下の黄色の枠

Background	→	<input checked="" type="checkbox"/> を入れる
pre-edge line	→	<input checked="" type="checkbox"/> を外す
post-edge line	→	<input checked="" type="checkbox"/> を外す
Normalized	→	<input checked="" type="checkbox"/> を外す



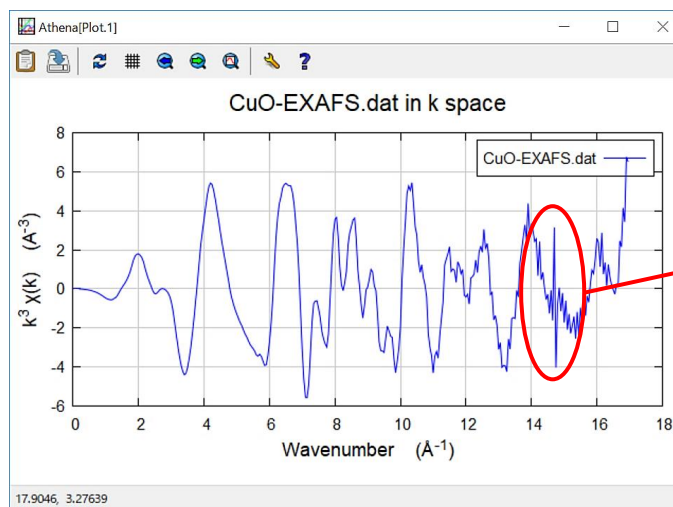
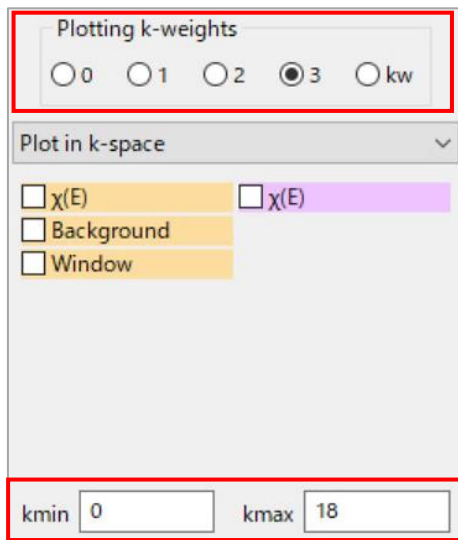
- 右図の**赤線**は**スプライン曲線**である。
本解析でのスプライン曲線は、
EXAFS振動の抽出のために測定データから差し引くバックグラウンド(単純な原子のX線吸収スペクトルの近似曲線)のことを指す。



バックグラウンドの決定 (Spline range の決定手順) ³⁵

スプライン曲線（バックグラウンド）をデータから差し引くための **Spline range** を決定する手順は以下の通りである。

- (1) Plotting k-weights（フーリエ変換の重み付け ($k^n \chi(k)$ の n)）を 3 にする
（基本は 3 だが、経験的に、**散乱原子**が**軽元素**ならば 2、**金属**ならば 3 が目安。❌）
- (2) **k** を押した後、k の表示範囲を kmin 0、kmax 18 にする
- (3) EXAFS振動に **試料**由来のノイズがどこから含まれるかの算段を付ける (p.36)
- (4) EXAFS振動に **測定**由来のノイズがある場合は **Spline range** を狭める (p.37)



測定由来の
ノイズ

❌ 但し、p.3(F)では「**散乱原子**が軽元素と重元素からなる場合、動径構造関数で、**軽元素**の散乱ピークを意図的に強調したい時は $n=1$ 、逆に**重元素**を強調したい時は $n=3$ として、各元素の寄与を相対的に大きくすることもある」という内容が書かれている。

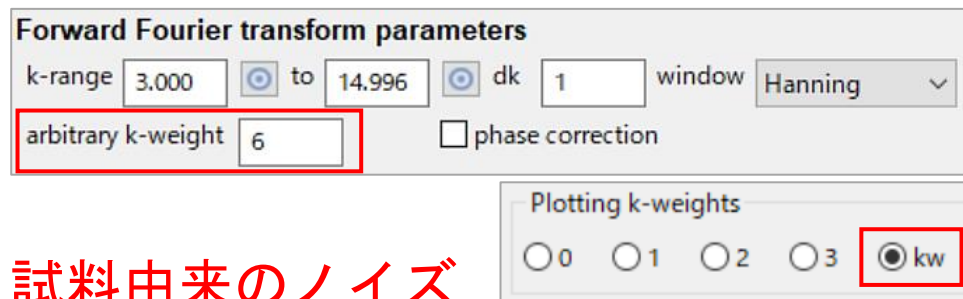
バックグラウンドの決定 ((3)試料由来のノイズ判断) 36

- CuO-EXAFS.dat の **試料由来のノイズ**が入ってくる k の範囲の算段を付けるために、**Forward Fourier transform parameters** で

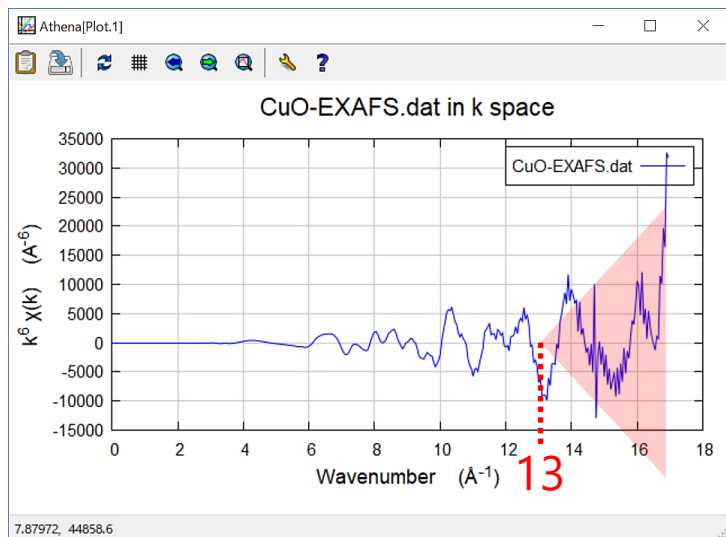
arbitrary k-weight : 6

Plotting k-weights : kw

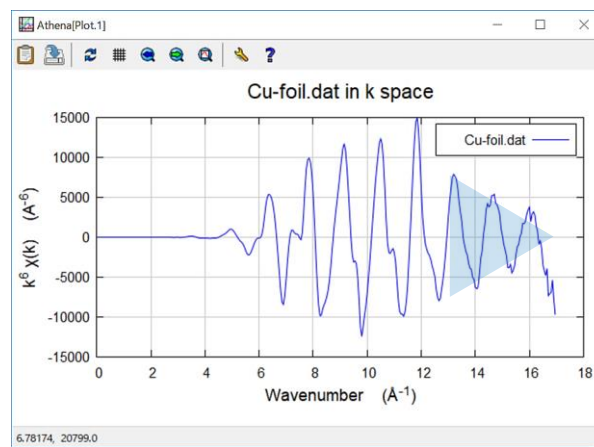
にした後、**k** を左クリックする



- **発散**していく部分(k=13)からが、**試料由来のノイズ**であると推測される (但し、重元素の測定では判断しにくいことがある。)
- p.39 のフーリエ変換時に、**k=3~13** を範囲の“目安”と考えると良い



Cu-foil.datを同条件で表示させたとき

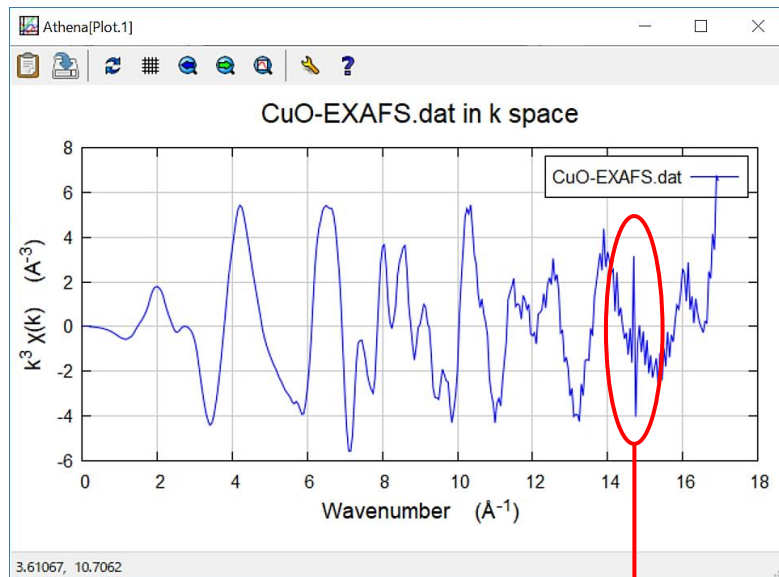


ビーム照射した範囲内で
試料が均一だと、
高波数側で
収束する

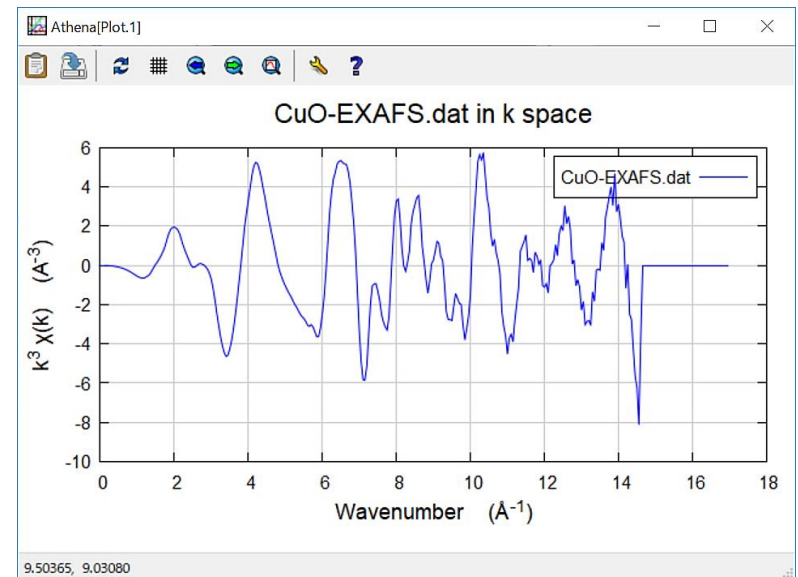
バックグラウンドの決定 ((4)測定由来のノイズ判断) 37

- Plotting k-weights を 3 に戻して、k でグラフを表示させる
- CuO-EXAFS.dat は $k=14.7$ 辺りに測定由来のノイズがあるため、Spline range in k を **0 to 14.6** にする

※ 測定由来のノイズ（例：パルスノイズ、等）が見られなければ、解析中に不具合が出ない限り、Spline range は変更しなくて良い



➔
0~14.6



測定由来のノイズ
(パルスノイズ)

Athena

「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と
「バックグラウンド (スプライン曲線)」 を決定する

EXAFS振動の抽出 (**k**)

「**k**の範囲などの条件」 を決定する

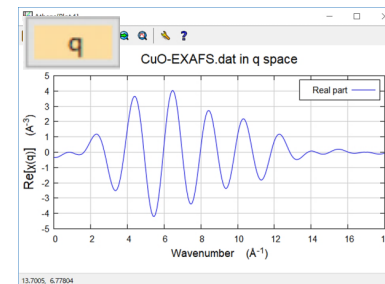
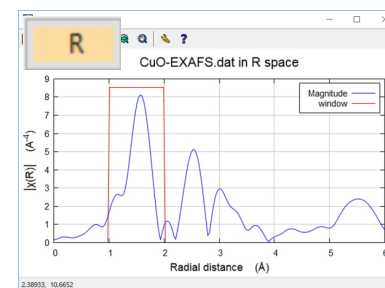
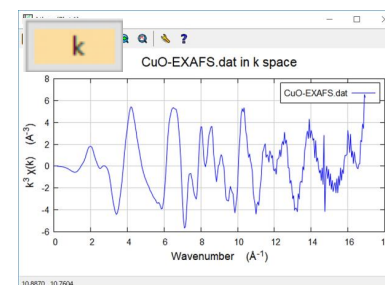
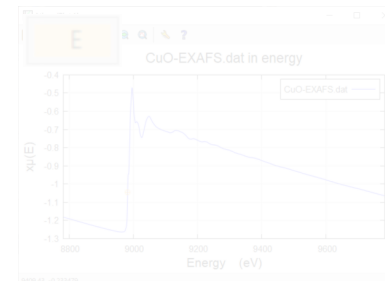
フーリエ変換 (**R**)

「**R**の範囲などの条件」 を決定する

逆フーリエ変換 (**q**)

Artemis

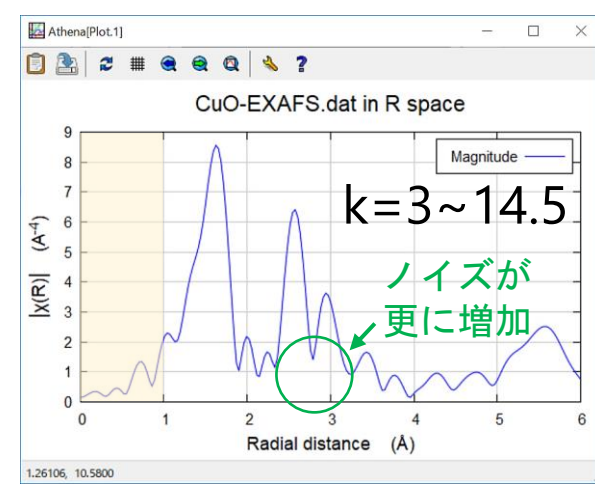
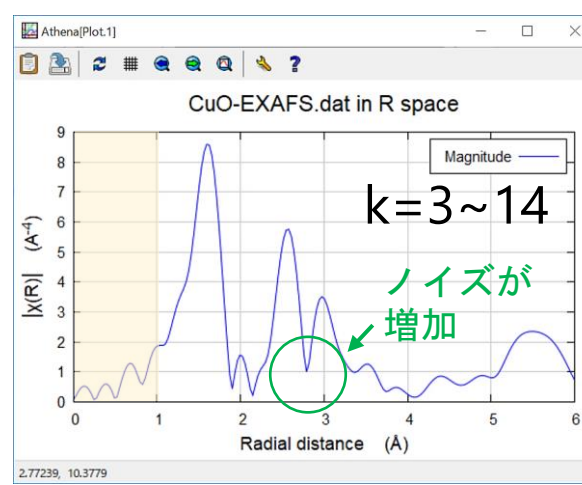
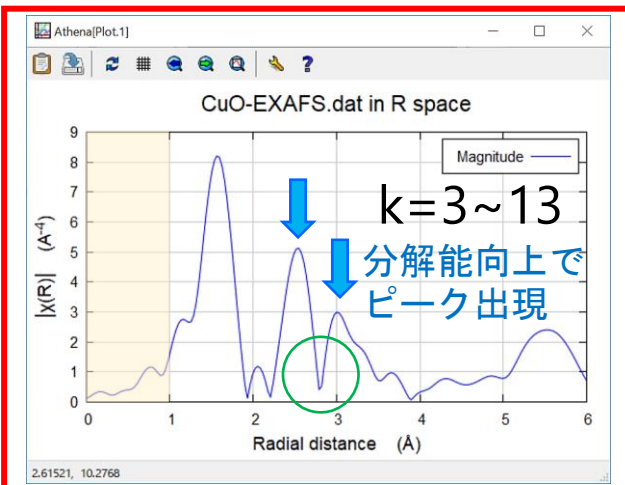
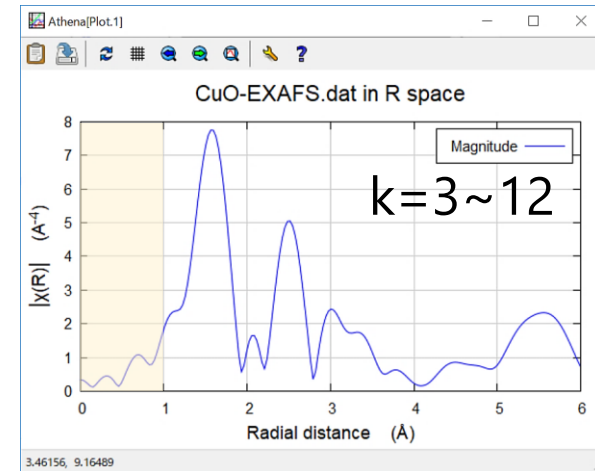
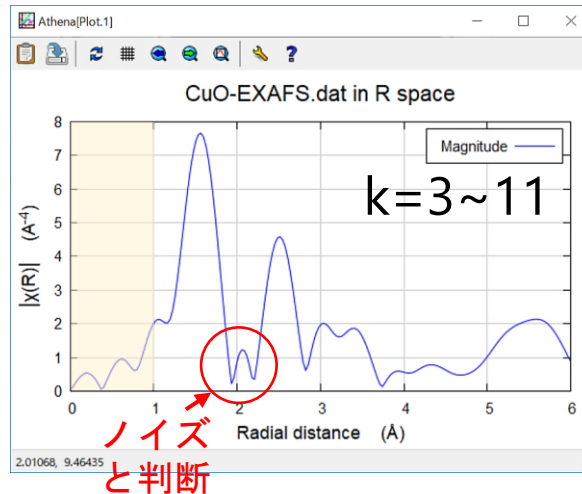
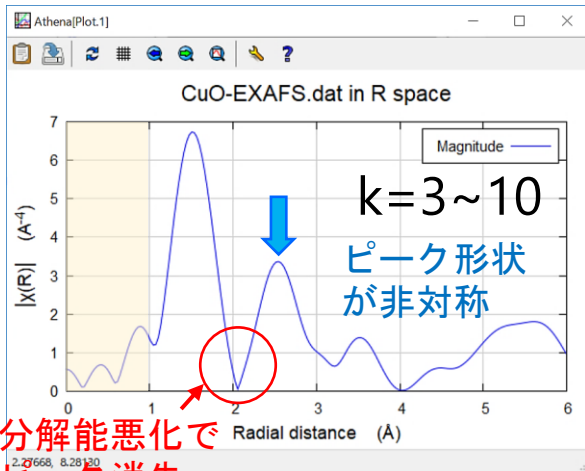
q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う



フーリエ変換の条件決定 (k の範囲の判断基準)

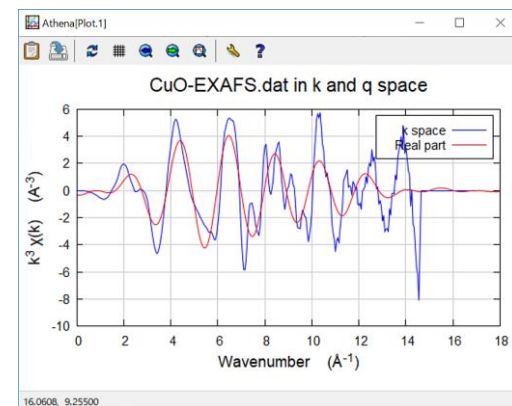
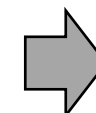
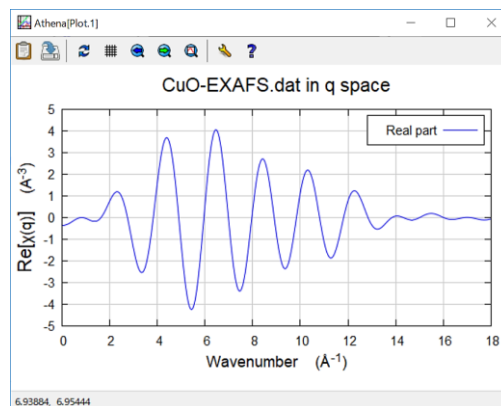
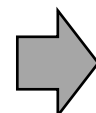
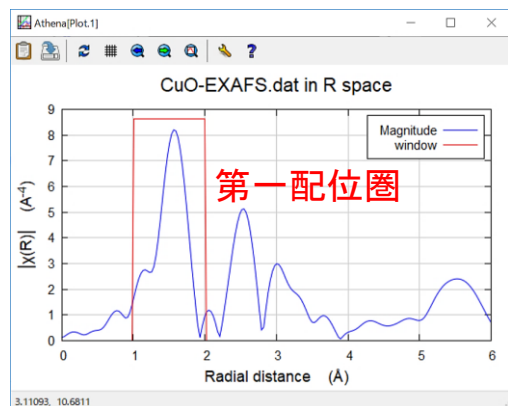
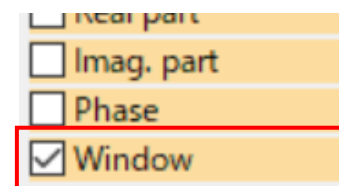
Forward Fourier transform parameters のパラメータを検討する。

- window は Hanning のまま (window とは窓関数のことである)
- dk は 1 のまま (解析者によっては 0 や 0.5 にする場合もある)
- k-range (実試料では小数点第一位まで検討) を変えた後、**R** を左クリック



$k = 3 \sim 13$ でフーリエ変換して得られた動径構造関数 (p.12 左下) に対し、**第一配位圏** の EXAFS 振動 (q空間) を表示する手順を以下に示す。

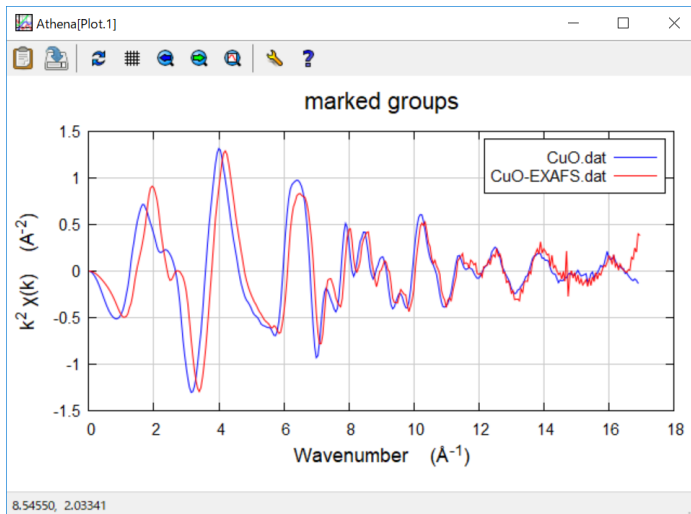
- 右下の黄色の枠の Window に を入れ、**窓関数** をグラフに表示させる
- **Backward Fourier transform parameters** の R-range を **1 to 2** にする (**第一配位圏** の窓関数の範囲。実試料の解析では小数点第一位の値まで検討する)
- window は Hanning のまま (window とは窓関数のことである)
- dR は 0 のまま (解析者によっては 0.1 にする場合もある)
- **R** を押して、逆フーリエ変換の範囲を確認する
- **q** を押した後、q の表示範囲を qmin 0、qmax 18 にして、**第一配位圏** に対する EXAFS 振動を確認する (**kq** を押すと k と q が同時に表示される)



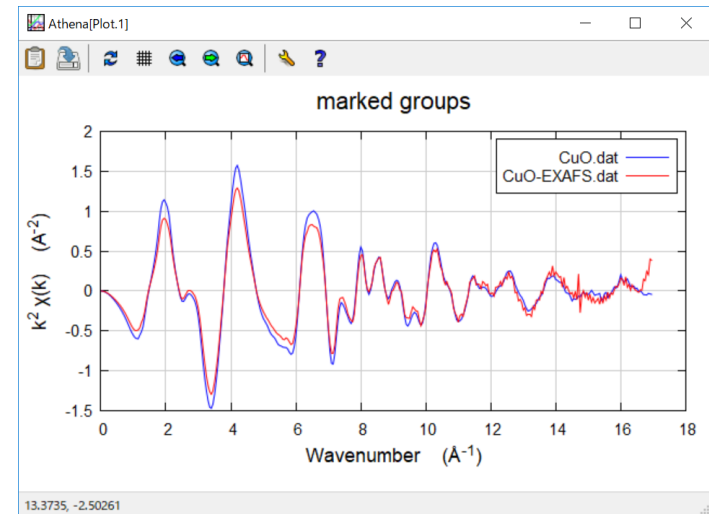
[prjファイルの保存] File → Save project as... → 名前を入力(1バイト文字!) → 保存

【参考】 EXAFS解析で E0 を揃える重要性

- CuO.dat と CuO-EXAFS.dat を Athena で読み込む
- 各データの E0 の小数点以下の値を消す
(この時の各データのE0は、CuO.dat 8989 eV, CuO-EXAFS.dat 8983 eV である)
- CuO.dat と CuO-EXAFS.dat に を入れ、 **k** を左クリックする
- k の表示範囲を kmin 0、kmax 18 にする (左図。異なるスペクトルにも見える)
- **CuO-EXAFS.dat** の E0 の値を **CuO.dat** にコピーする (右図。周期が揃う)



➔
E0 を
コピー

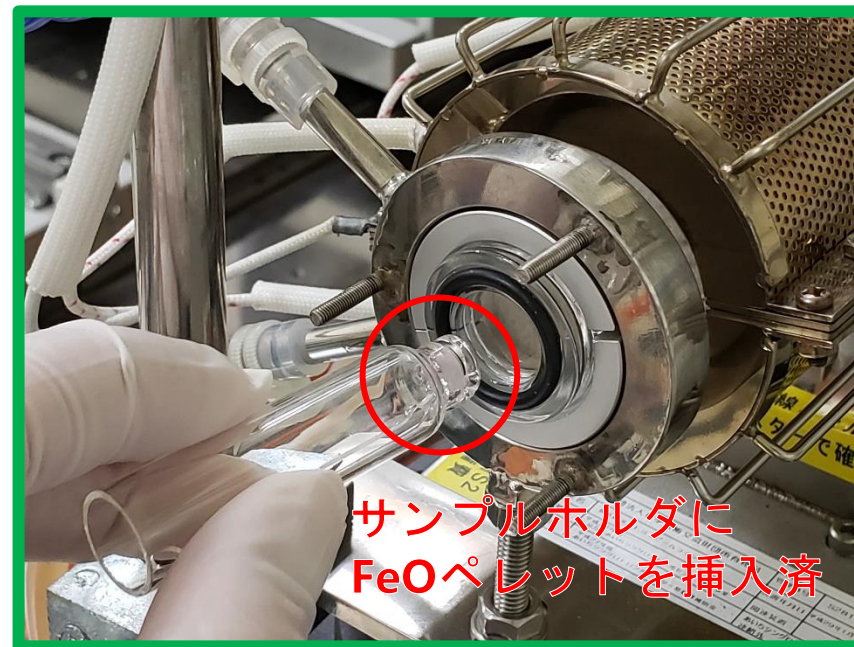
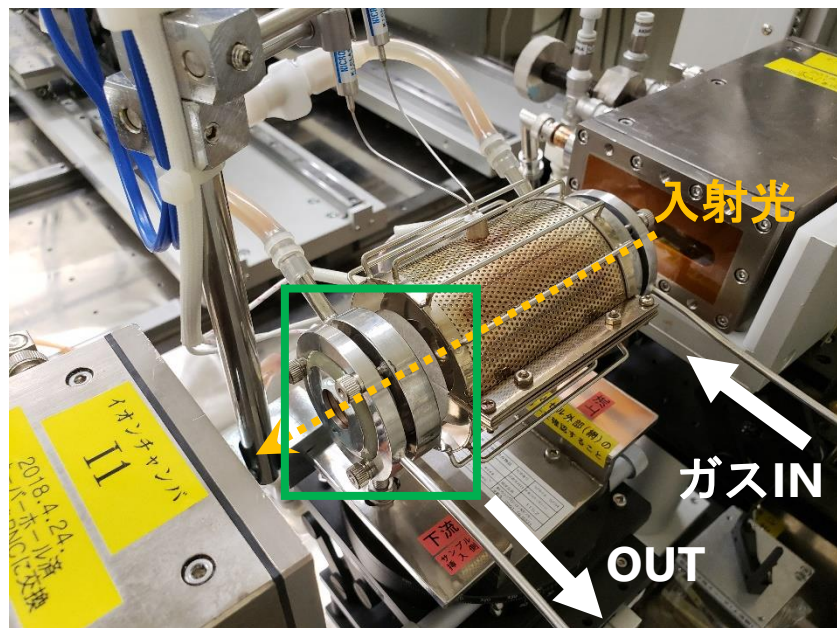


ちなみに...

CuO.dat と CuO-EXAFS.dat のスペクトルには、ペレット作製の良し悪しが見られる
(例：CuO-EXAFS.dat の方が振幅が小さい、ノイズが大きい、等)

→ 良好なスペクトルを得るためには、透過法では特に、試料調製が重要！

FeOペレットの
模擬大気中におけるin-situ加熱実験
～ 線形結合フィッティング(LCF)の紹介 ～

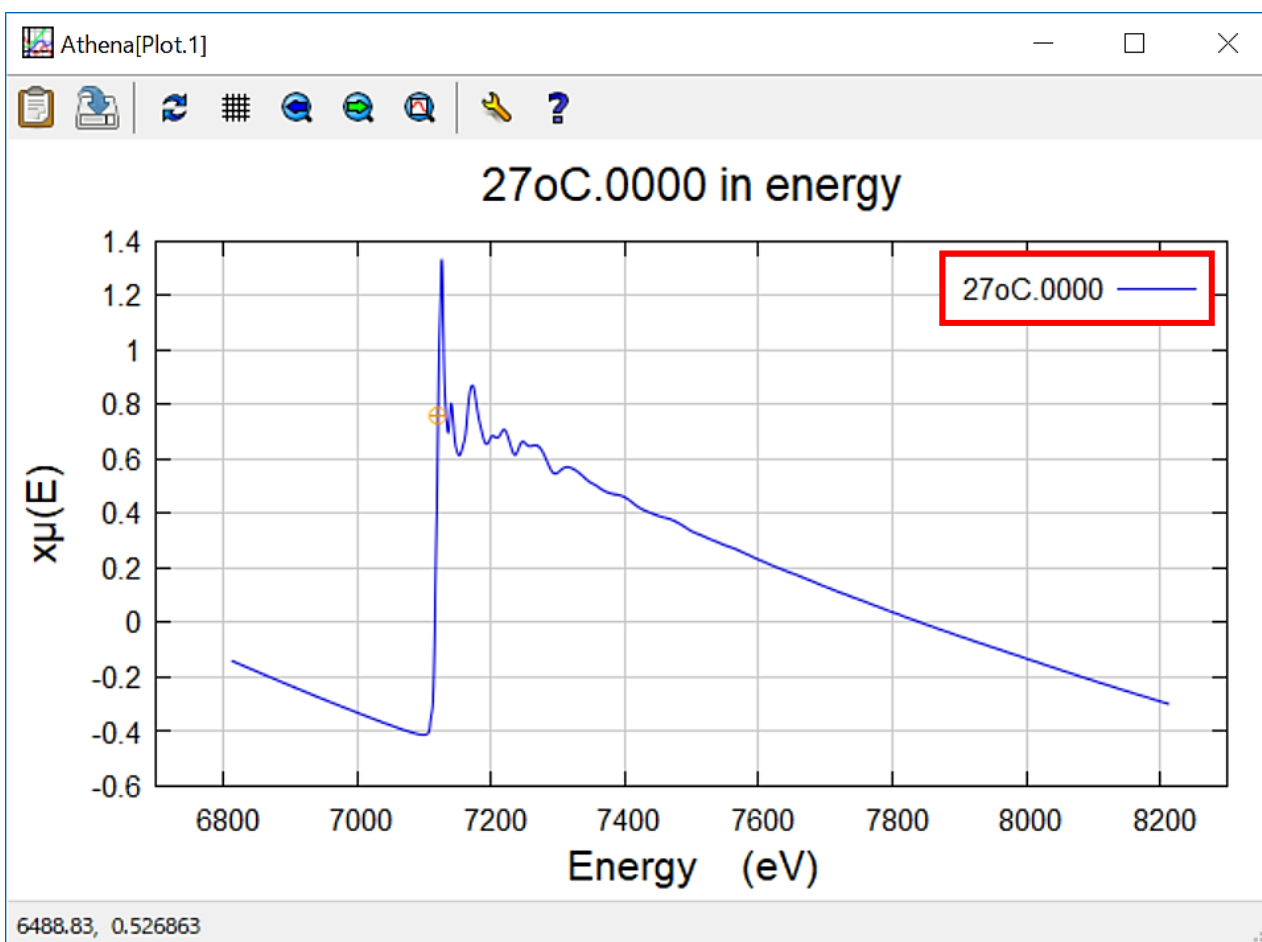


サンプルホルダに
FeOペレットを挿入済

- 透過法での測定に最適な濃度に調製した**FeO**ペレット (FeO粉末を窒化ホウ素 BN で希釈) を**サンプルホルダ**に挿入した。
- FeOペレット入りのサンプルホルダを**in-situセル**へ挿入した。
- in-situセル内に、**模擬大気** (O_2 20 mL/min) + (N_2 80 mL/min) の混合ガスをフローした。
- 室温(27°C)~900°C まで、約10°C/min で昇温した。 (温度は自動で随時記録)



測定するエネルギー範囲 (Fe K吸収端)	6813 eV ~ 8213 eV
エネルギーステップ	0.3 eV/step
1本のスペクトルを得るために要する時間	60 秒



Fe K吸収端XAFS
スペクトル

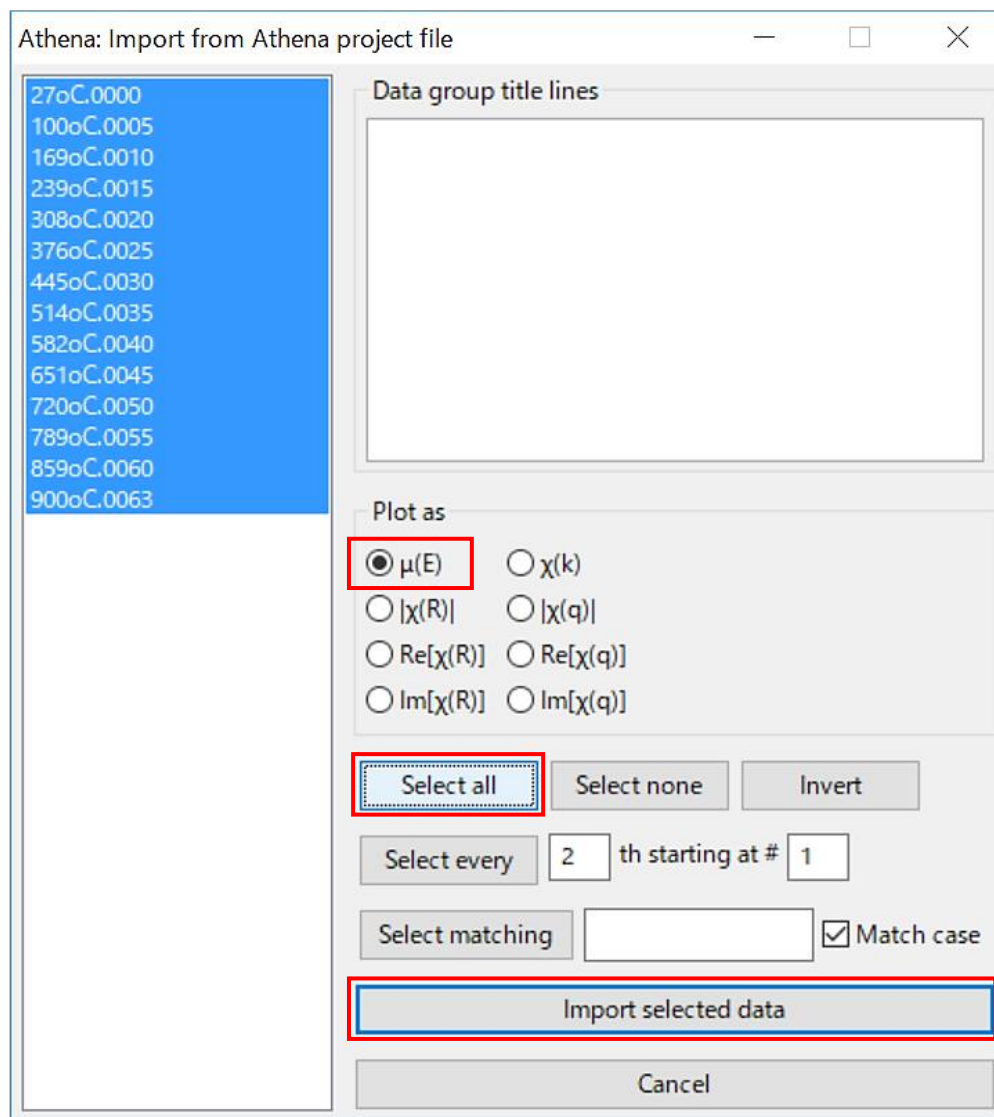
27oC.0000とは...

- ・ 測定開始点 (6813 eV) で温度が **27°C** だったスペクトル
- ・ 繰り返し測定で得たスペクトルのうち、**1本目のもの** (つまり .0005 は6本目)

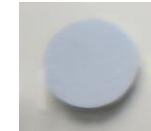
- **athena_FeO-insitu.prj** をダブルクリックする
- 【Athena: Import from Athena project file】の Plot as は $\mu(E)$ に \odot のまま
- [Select all] を左クリックする
- [Import selected data] を左クリックする

下記のパラメータを全データに反映したスペクトルが展開される。

- **E0** → 7121
- **Normalization order** → 3
- **Pre-edge range**
→ -150 ~ -30
- **Normalization range**
→ 150 ~ 990



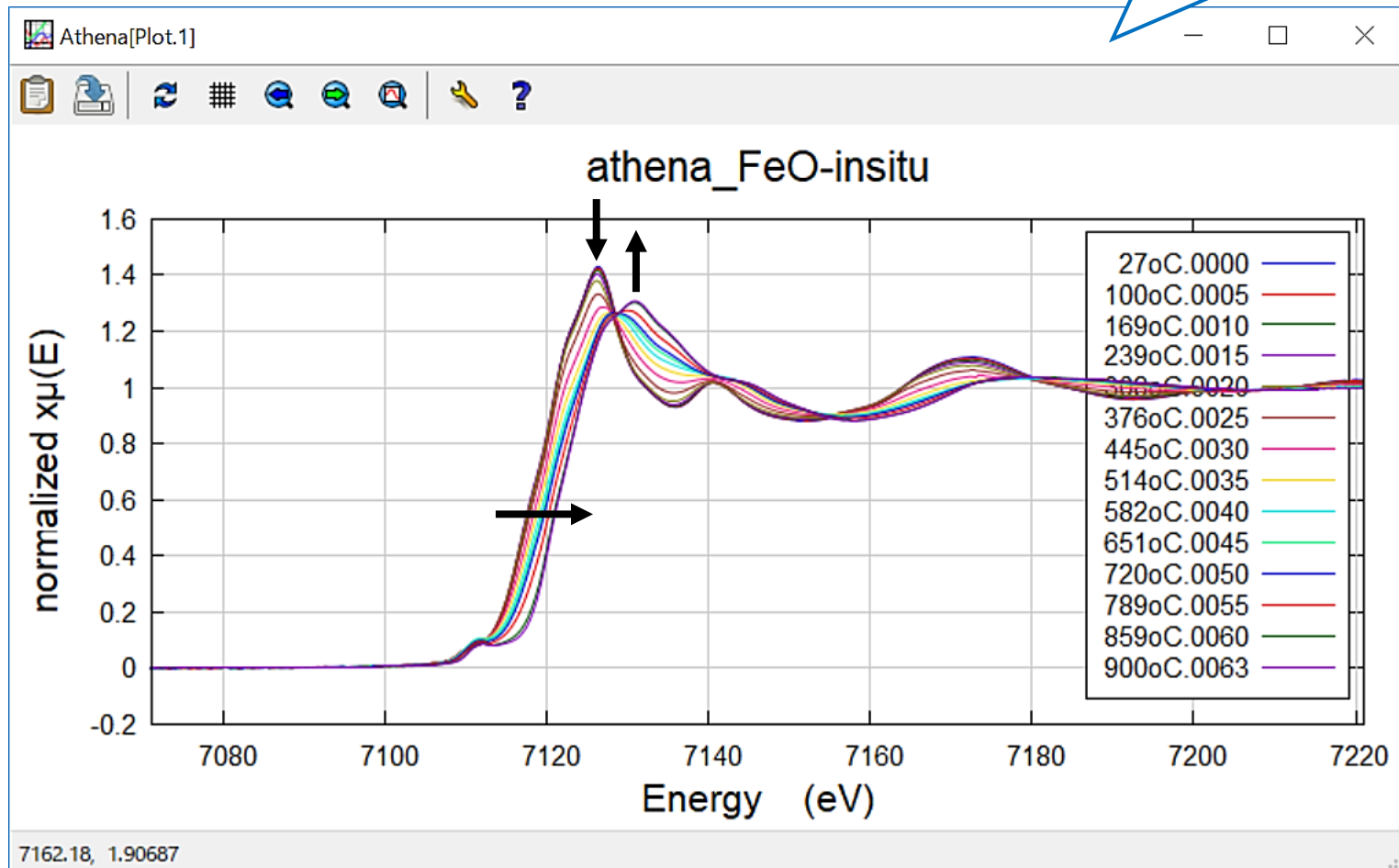
- 全データにを入れる
- E の表示範囲を Emin -50、Emax 100 にする
- E を左クリックする



昇温前



昇温後



「27°C(昇温前) と 900°C(昇温後) の各スペクトルの化学状態が、
昇温中の各温度で何%ずつ存在しているのか」
を **Linear Combination Fitting (LCF)** により明らかにする。

- [Main window] → [Linear combination fitting] にする
- **445oC.0030** のスペクトルのみ (つまり、単数データ) に対して LCF を行うために、同スペクトルの名前を左クリックして青色反転させる (Standards で使用したいスペクトルを青色反転させていると、そのスペクトルを Standards として選択できないため、要注意!)
- Standards タブの Standards で、**27oC.0000** と **900oC.0063** を選択する

athena_FeO-insitu

Linear combination fitting

Fit range: -20 to 30

Fitting space: norm $\mu(E)$ deriv $\mu(E)$ $\chi(k)$

Standards Fit results Combinatorics Sequence

	Standards	Weight	E0	Fit E0	Required
1:	27oC.0000	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2:	900oC.0063	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3:	None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- 27oC.0000
- 100oC.0005
- 169oC.0010
- 239oC.0015
- 308oC.0020
- 376oC.0025
- 445oC.0030**
- 514oC.0035
- 582oC.0040
- 651oC.0045
- 720oC.0050
- 789oC.0055
- 859oC.0060
- 900oC.0063

- Fitting space で **norm $\mu(E)$** に◎が付いていることを確認する
(これにより、規格化したスペクトル(p.18)に対して LCF が行える)
- **Weight** の値が等分であることを確認する (重要! 今回は 0.5 ずつ)
- フィッティングを行う範囲を変えたい場合は、**Fit range** を変更する
(図中の -20 と 30 は、E0からの相対値である)
- **[Fit this group]** を左クリックすると、**445oC.0030** の LCF が行われる

athena_FeO-insitu

Linear combination fitting

Fit range: -20 to 30

Fitting space: norm $\mu(E)$ deriv $\mu(E)$ $\chi(k)$

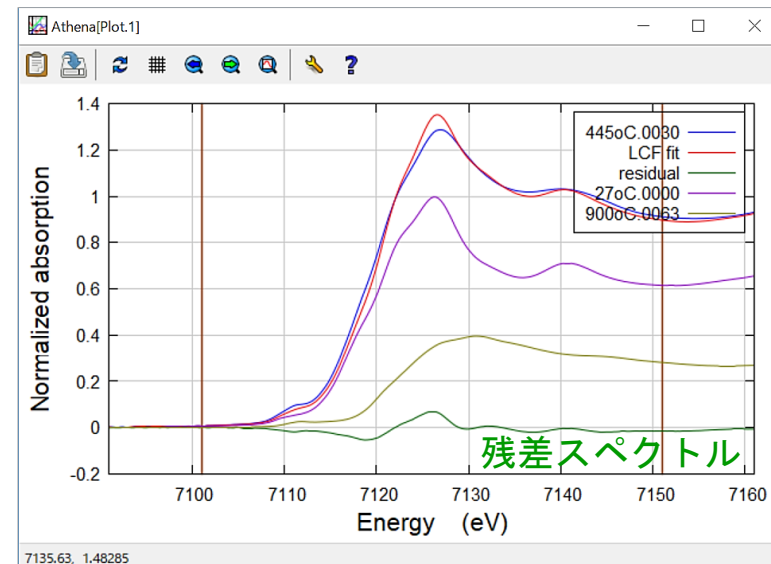
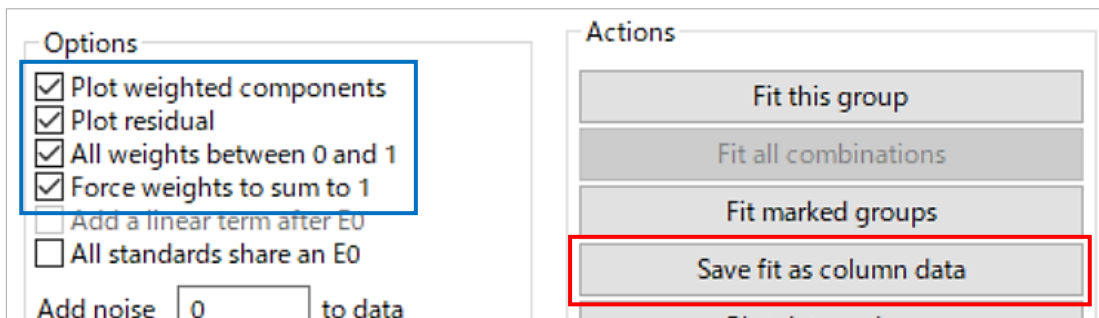
Standards	Weight	E0	Fit E0	Required
1: 27oC.0000	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2: 900oC.0063	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Options: Plot weighted components, Plot residual

Actions: **Fit this group**

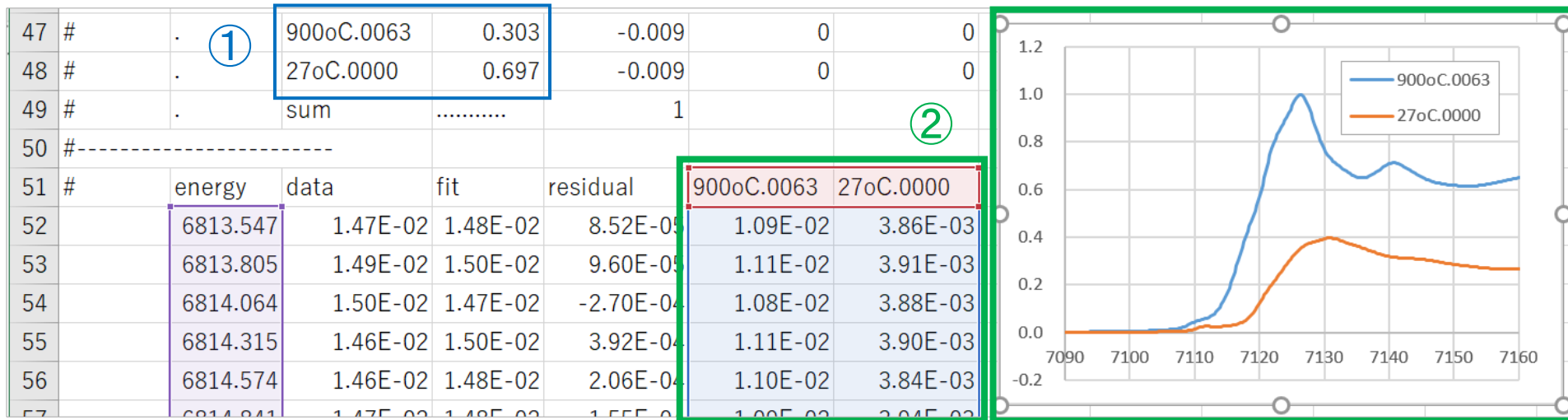
- 27oC.0000
- 100oC.0005
- 169oC.0010
- 239oC.0015
- 308oC.0020
- 376oC.0025
- 445oC.0030**
- 514oC.0035
- 582oC.0040
- 651oC.0045
- 720oC.0050
- 789oC.0055
- 859oC.0060
- 900oC.0063

- フィッティング後に現れる Actions の **[Save fit as column data]** を左クリックすると、フィッティング結果がテキストデータとして保存される **(注) p.50**
- Options の各選択肢に を入れることで、下記の機能が追加される
 - **Plot weighted components** : Weight の値を重み付けした **Standards** の各スペクトルがグラフに表示される
 - **Plot residual** : (LCFで合成されたスペクトル) - (測定スペクトル) の差し引きを行った後の**残差スペクトル (residual)** がグラフに表示される
 - **All weights between 0 and 1** : Weight の範囲を 0~1 に制限してフィッティング
 - **Force weights to sum to 1** : Weight の合計が 1 になるように制限する

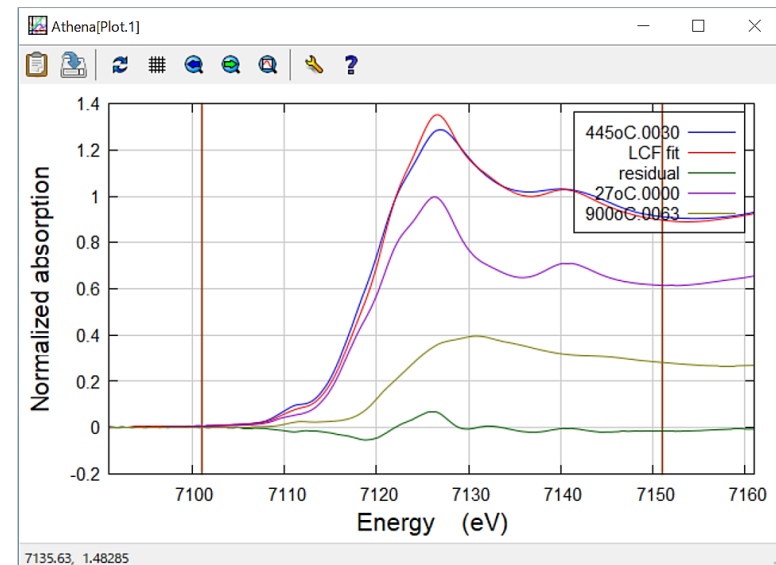


Linear Combination Fitting のやり方【単数】(注) 50

- フィッティング後に現れる Actions の [Save fit as column data] を左クリックすると、フィッティング結果がテキストデータとして保存される



- ① Athena でフィッティングしたときから並びが変わっているが、「スペクトル名」と「数値」の関係は問題なし。
- ② 「スペクトル名(凡例)」と「数値」の関係が入れ替わっているときが多い。バグのため注意!



複数データに対してフィッティングを行う方法は以下の通りである。

- フィッティングを行いたいデータにを入れる
- Standards の **Weight** の値が等分であることを確認 (重要! 今回は 0.5 ずつ)
- **[Fit marked groups]** を左クリックする

athena_FeO-insitu

Linear combination fitting

Fit range: -20 to 30

Fitting space: norm $\mu(E)$ deriv $\mu(E)$ $\chi(k)$

Standards | Fit results | Combinatorics | Sequence

Standards	Weight	E0	Fit E0	Required
1: 27oC.0000	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2: 900oC.0063	0.5	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Options:

- Plot weighted components
- Plot residual
- All weights between 0 and 1
- Force weights to sum to 1
- Add a linear term after E0

Actions:

- Fit this group
- Fit all combinations
- Fit marked groups**

Standards list (right):

- 27oC.0000
- 100oC.0005
- 169oC.0010
- 239oC.0015
- 308oC.0020
- 376oC.0025
- 445oC.0030
- 514oC.0035
- 582oC.0040
- 651oC.0045
- 720oC.0050
- 789oC.0055
- 859oC.0060
- 900oC.0063

- Sequenceタブにフィッティング結果が表示される
- [Plot components from fit sequence] を左クリックすると、フィッティング結果がグラフにプロットされる
- [Save fit sequence report as an Excel file] を左クリックすると、フィッティング結果の数値が Excelファイルとして保存される

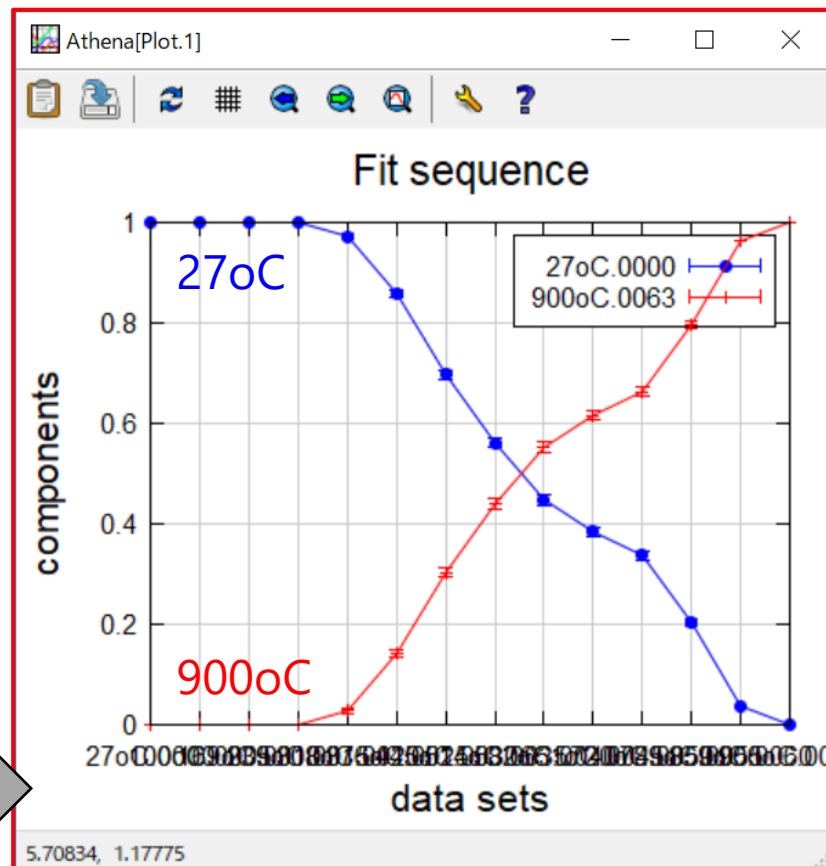
Data	R-factor	Red. chi-sq...	27oC.0000	900oC.0063
27oC.0000	0	0	1.000(0.000)	0.000(0.000)
100oC.0005	2.47e-005	5.3e-006	1.000(0.000)	0.000(0.000)
169oC.0010	0.0002007	4.26e-005	1.000(0.000)	0.000(0.000)
239oC.0015	0.0006755	0.000142	1.000(0.000)	0.000(0.000)
308oC.0020	0.001185	0.0002473	0.972(0.006)	0.028(0.006)
376oC.0025	0.0019122	0.0003965	0.858(0.007)	0.142(0.007)
445oC.0030	0.0028176	0.0005889	0.697(0.009)	0.303(0.009)
514oC.0035	0.0037237	0.0007904	0.561(0.010)	0.439(0.010)

LCF fit of 100oC.0005 as flattened mu(E) from 7101 to 7151

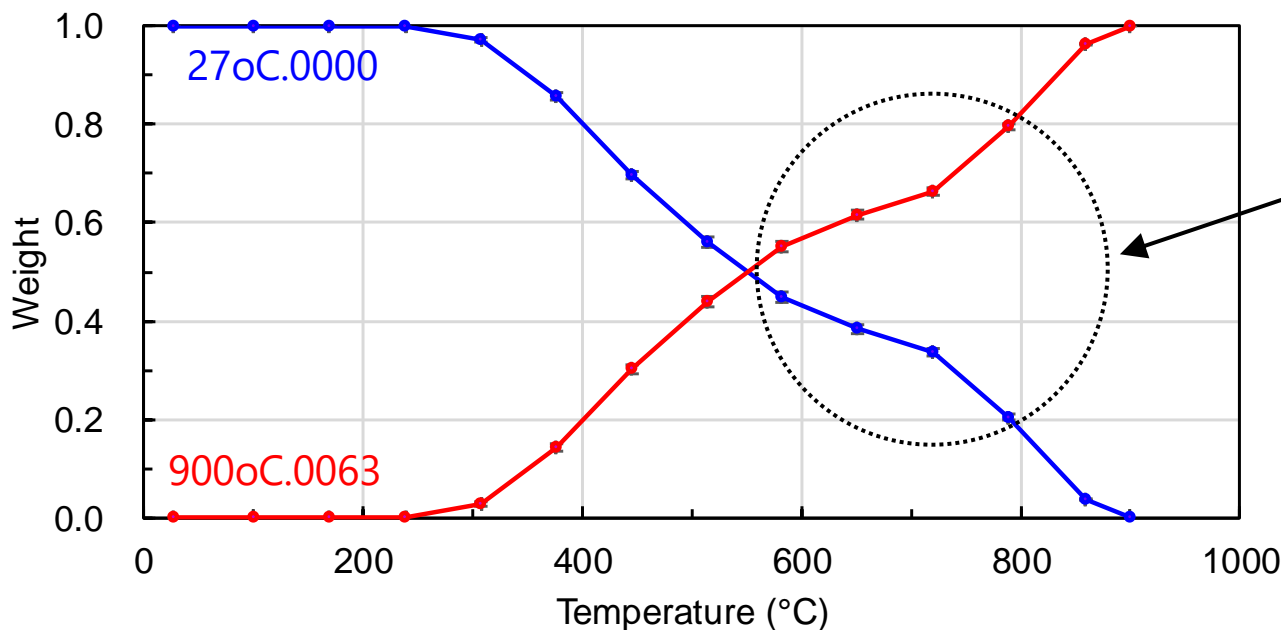
Fit included 175 data points and 1 variables, and approximately 0 measurements
 Weights sum to 1: yes
 Weights forced between 0 and 1: yes
 Overall e0 shift used: no
 Noise added to data: 0
 R-factor = 0.0000247
 Chi-square = 0.00092
 Reduced chi-square = 0.0000053

Plot components from fit sequence

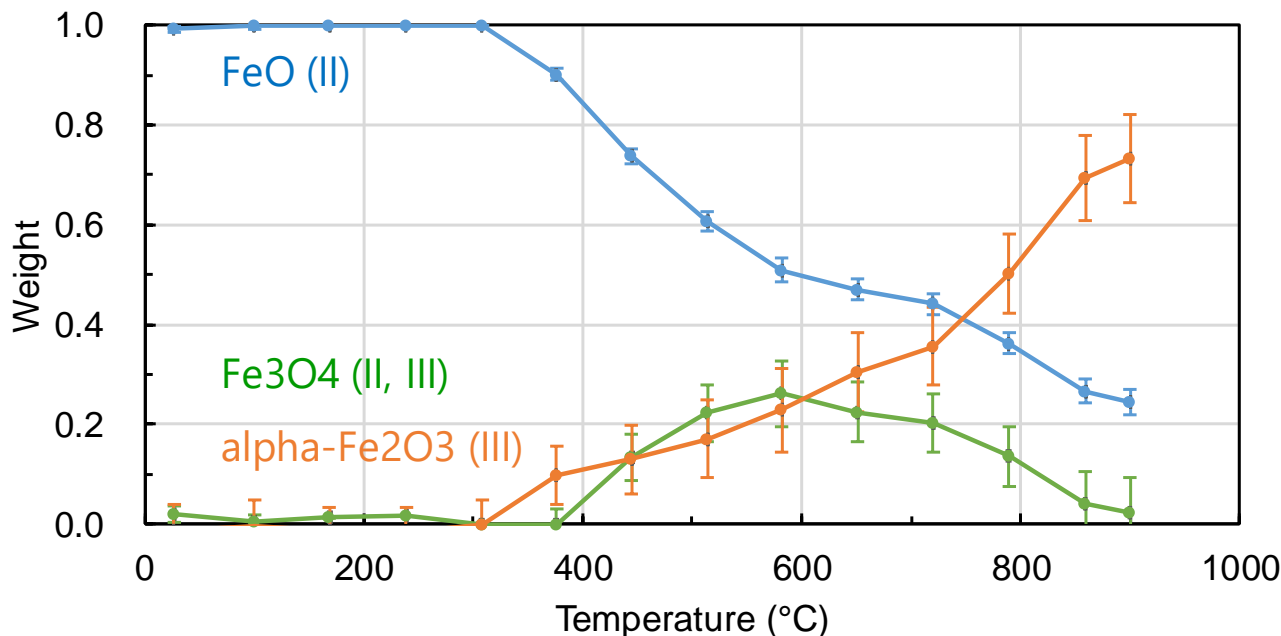
Save fit sequence report as an Excel file



【参考】標準試料(Fe酸化物)のLCF結果との比較



- 上図の「600°C~800°C付近の変化の由来」を検討するために、AichiSR所有の標準試料(Fe酸化物)でLCFを行ってみた結果が下図である。



- Fe₃O₄ (II, III) と alpha-Fe₂O₃ (III) のエラーバーが大きいため、参考程度とする。

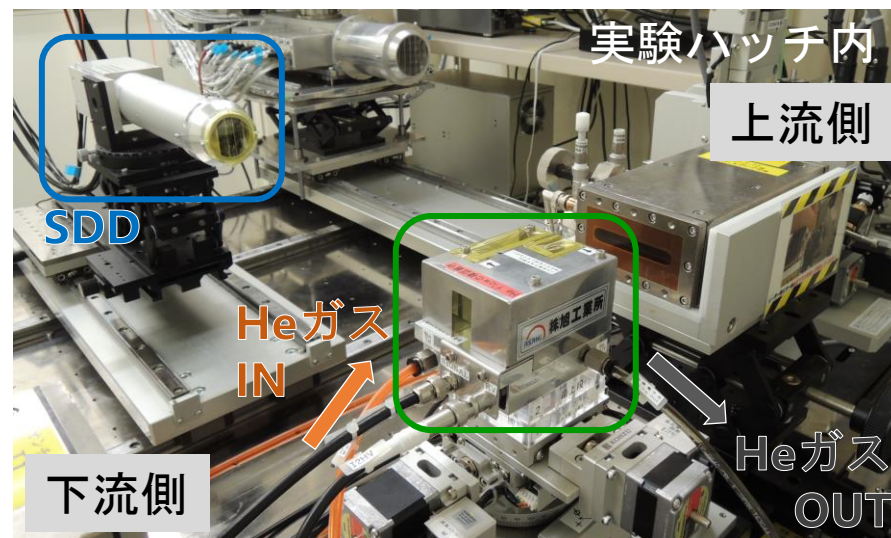
(Fe酸化物は様々な構造を形成するので、エラーバーが大きくなったと考えられる。)

古銭に対する 転換電子収量法と蛍光法の同時測定 ～ XANES(NEXAFS)スペクトルの注目点 ～

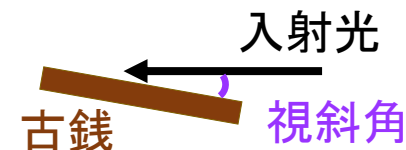
古銭 (一銭硬貨) に対して

「**転換電子収量法 (CEY: Conversion Electron Yield)**」と
「**蛍光法 (FY: Fluorescence Yield)**」の同時測定を Cu K吸収端XAFSで行い、
古銭の深さ方向の違いにおける Cuの化学状態を明らかにする。

CEY と FY の同時測定用チャンバ



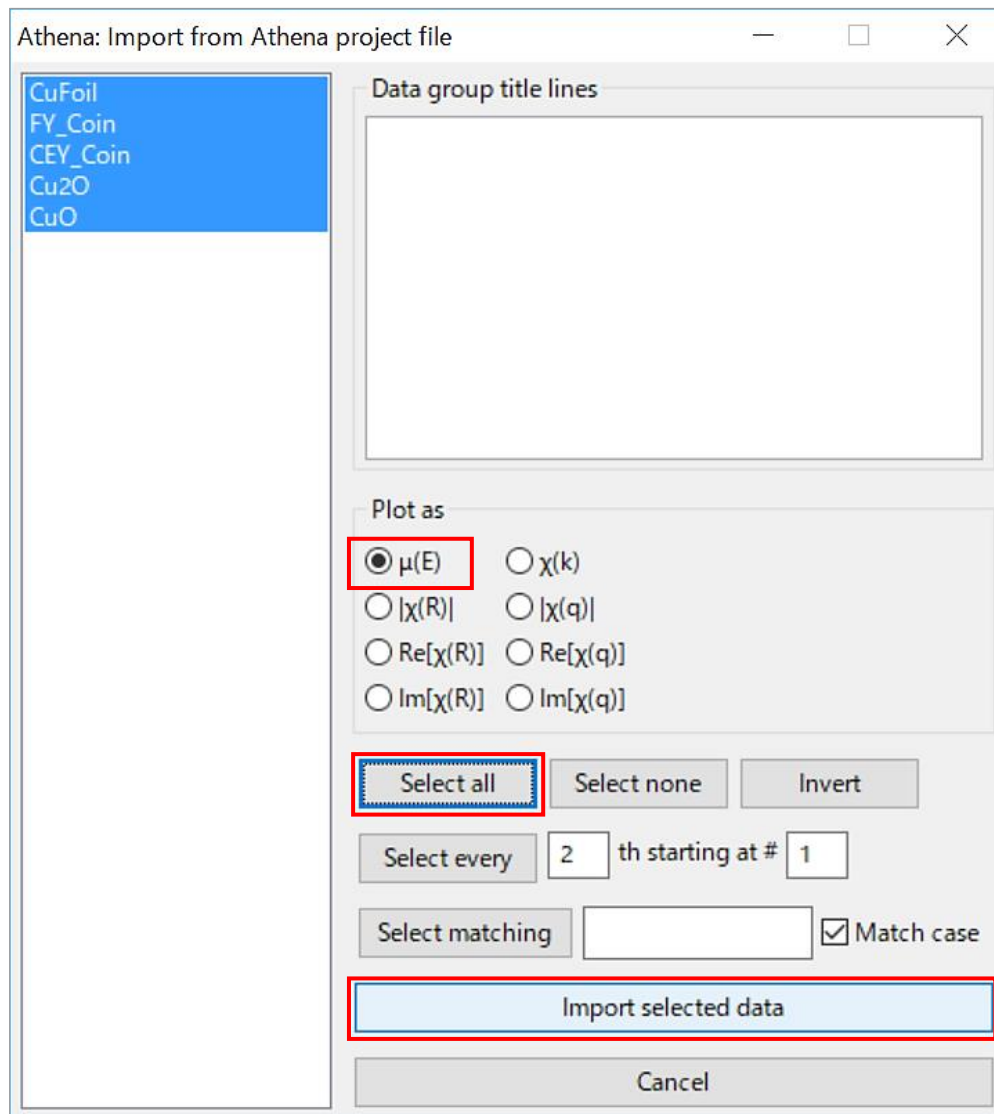
- 酸化膜が付いている古銭 (一銭硬貨) をカーボンテープで電極に貼付した。
- チャンバの蓋を被せてネジ止めした後、実験ハッチ内にセットした。
- 電離ガスとして、Heガス をチャンバ内にフローした。
- 蛍光法の検出器は、シリコンドリフト検出器 (SDD: Silicon Drift Detector) を用いた。
- 古銭への視斜角は 2° とした。
- 測定時間 1 sec./point として、ステップスキャンの Cu K吸収端XAFS測定を行った。
- 標準試料 CuFoil、 Cu_2O 、CuO は透過法で測定した。



- **athena_Coin.prj** をダブルクリックする
- 【Athena: Import from Athena project file】の Plot as は $\mu(E)$ に \odot のまま
- [Select all] を左クリックする
- [Import selected data] を左クリックする

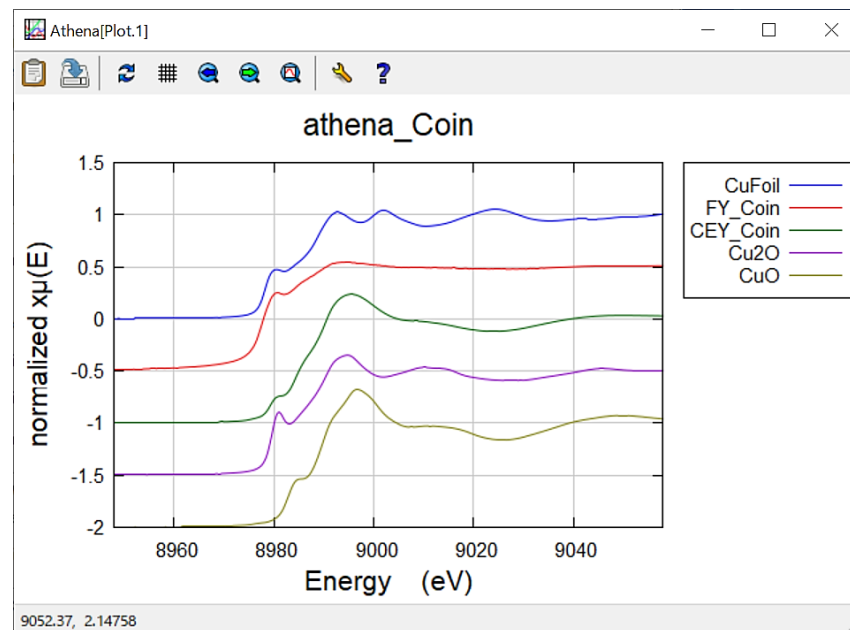
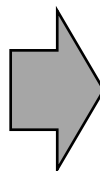
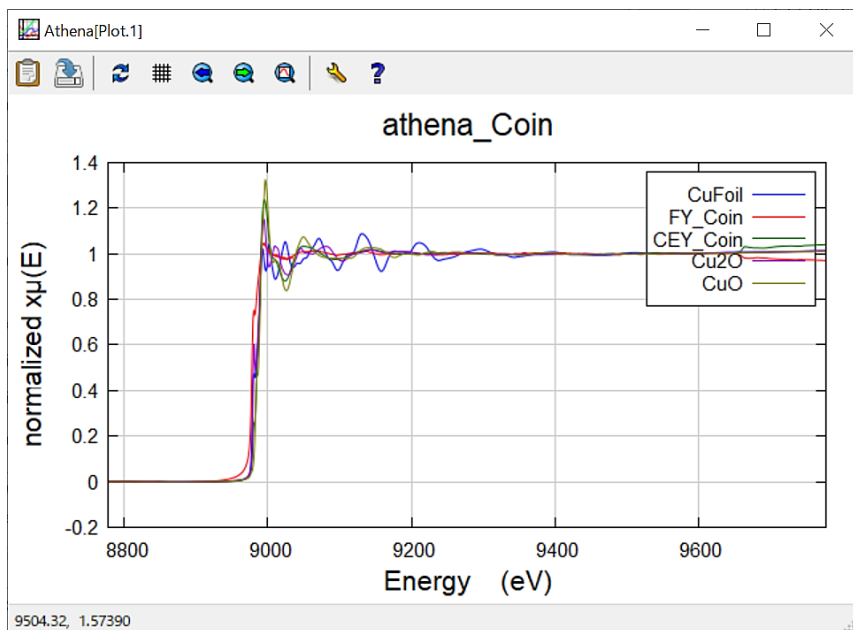
下記のパラメータを全データに反映したスペクトルが展開される。

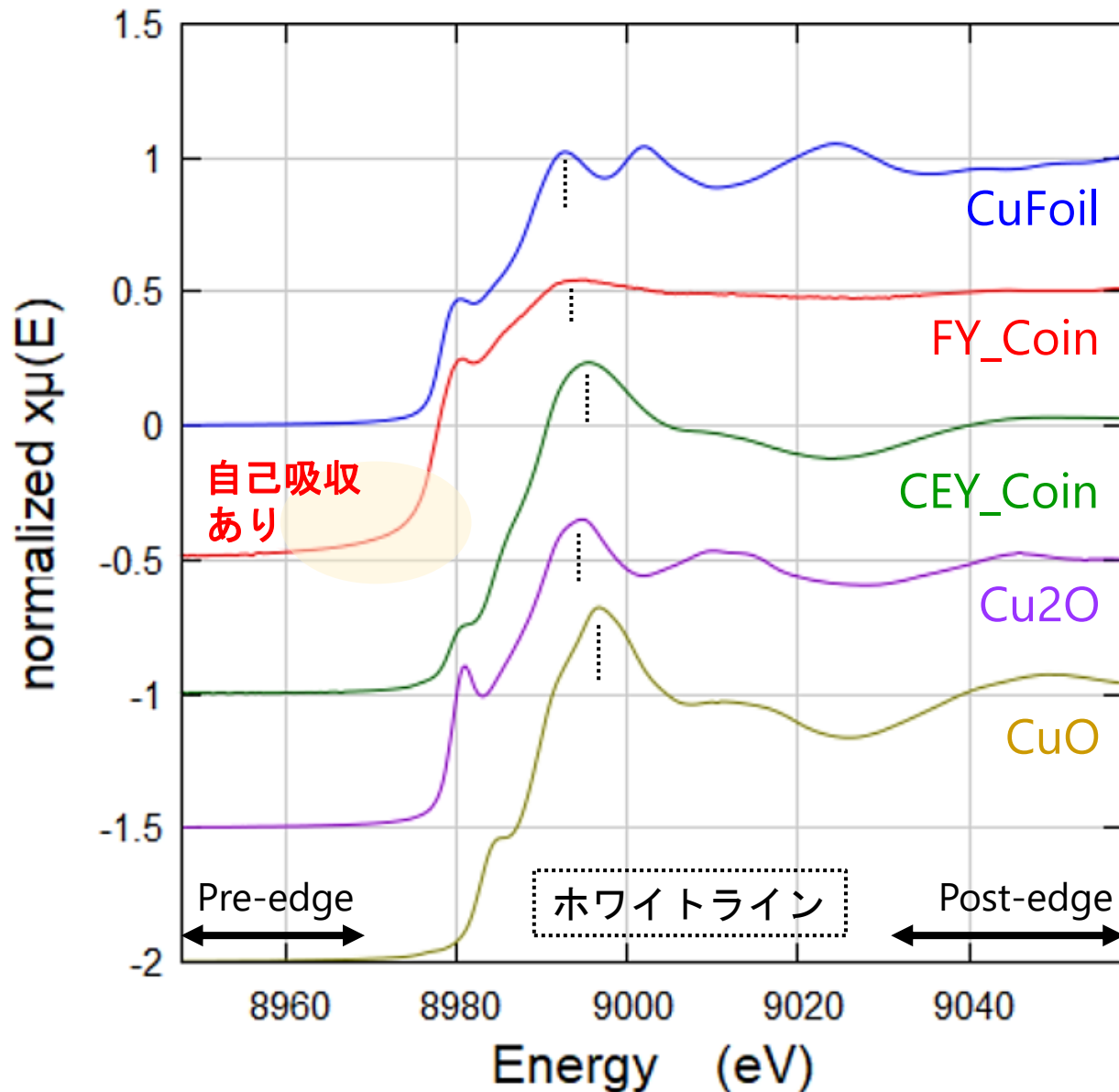
- **E0** → 8978
- **Normalization order** → 3
- **Pre-edge range**
→ -160 ~ -60
- **Normalization range**
→ 115 ~ 655



各スペクトルの特徴を見やすくするために、Athenaのグラフ表示の設定条件を以下のように変更する。

- 全データに☑を入れる
- [Stack plots] の Increment を -0.5 にして、スペクトルを積み重ねて表示する (p.24)
- [Plot in energy] で、E の表示範囲を Emin -30、Emax 80 にする
- 凡例をグラフの外に表示する (p.26)



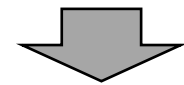


[注] FYは自己吸収によりスペクトルが歪んでいる！
(立ち上がりの形状が違う)

⇒ 定量的な評価は行わず、
定性的な評価に留める！

【注目点の例】

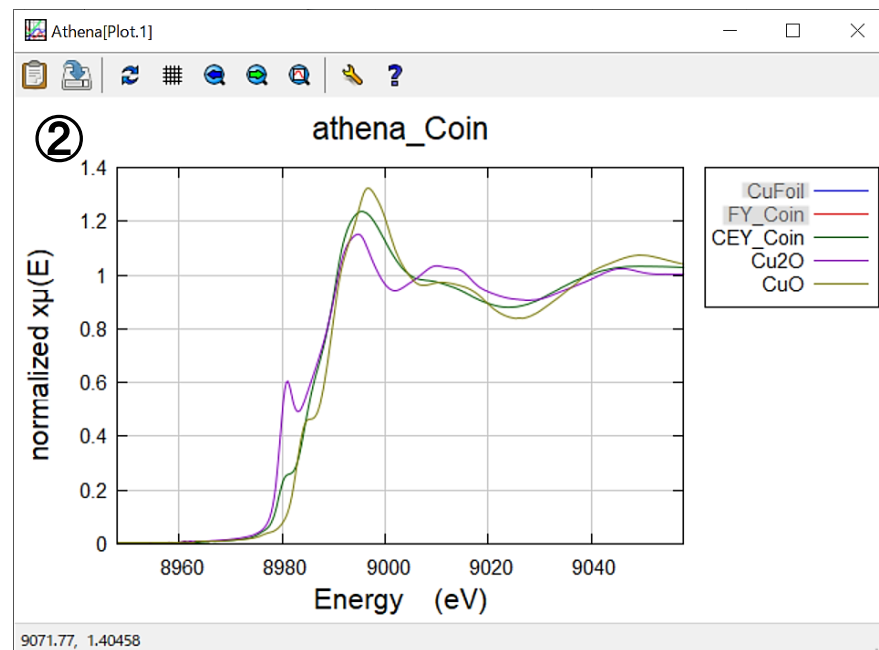
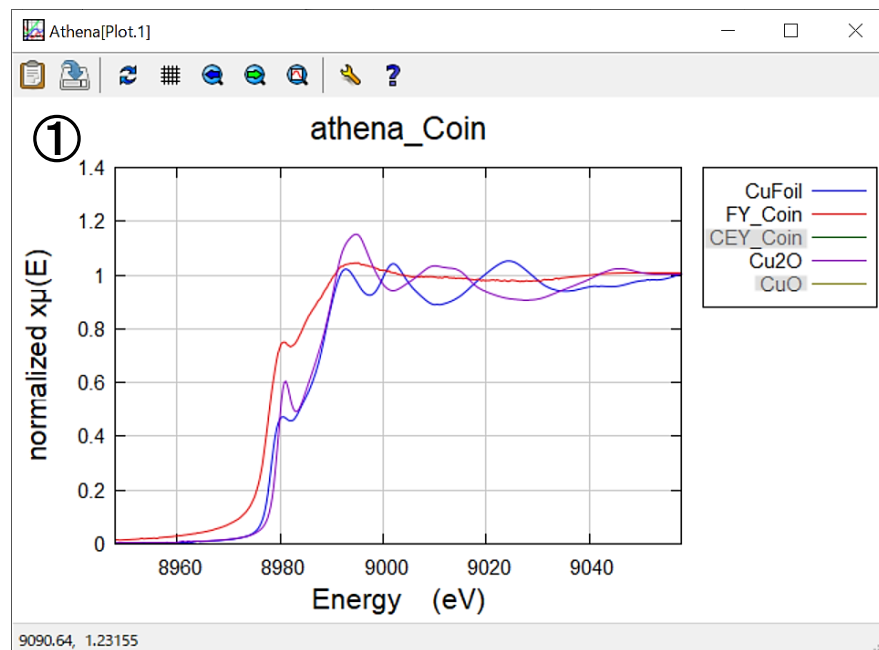
- スペクトル全体の形状
- Post-edgeに対するホワイトラインの高さ
- 特徴的なピークや肩構造のエネルギー位置
(分かりにくい場合は一次微分してみる)

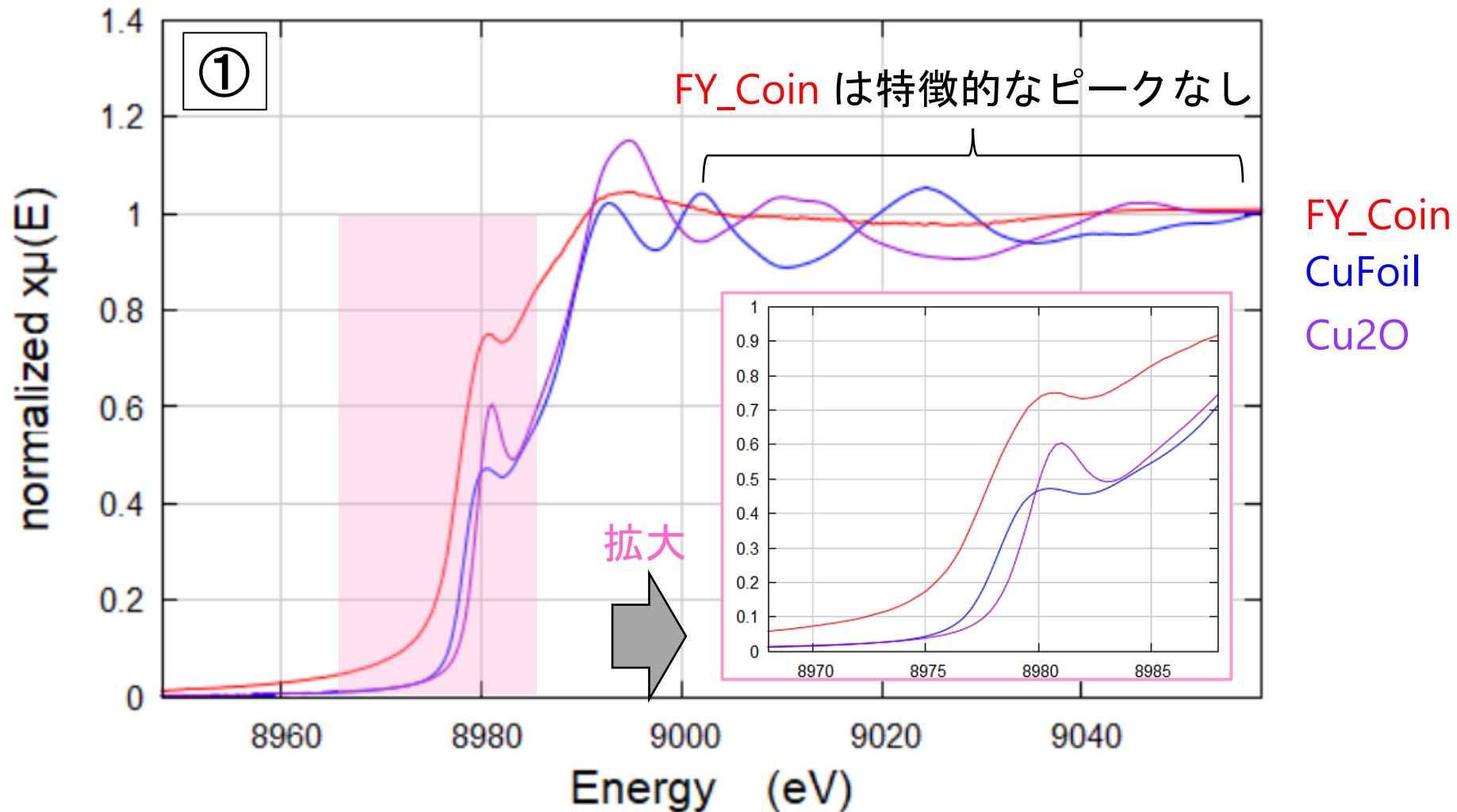


FY_Coin ≈ CuFoil, Cu2O
CEY_Coin ≈ Cu2O, CuO

各スペクトルが重なった状態で、XANESスペクトルの特徴を比較する

- 全データに☑を入れる
- [Stack plots] の Increment を 0 にして、スペクトルを重ねて表示 (p.23)
- 注目したいスペクトルのみをグラフに表示させるために、
グラフから消去したいスペクトルの名前 (凡例内) を左クリックする
 - ① **FY_Coin**、**CuFoil**、**Cu₂O** を表示 (p.60 に拡大したグラフを表示)
 - ② **CEY_Coin**、**Cu₂O**、**CuO** を表示 (p.61 に拡大したグラフを表示)

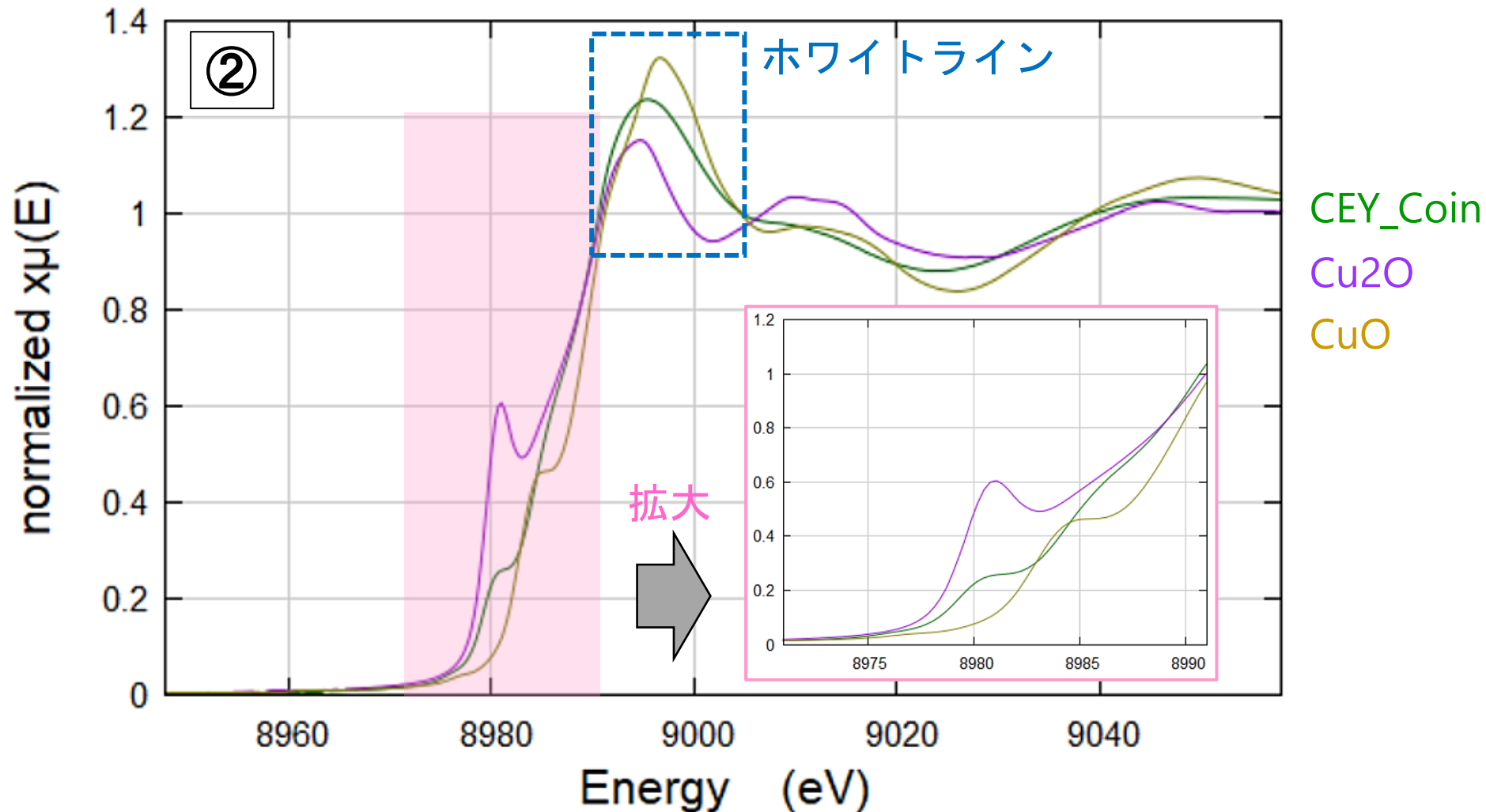




FY_Coin は高エネルギー側に特徴的なピークがない

⇒ ・ 自己吸収によりEXAFS振動が減衰している

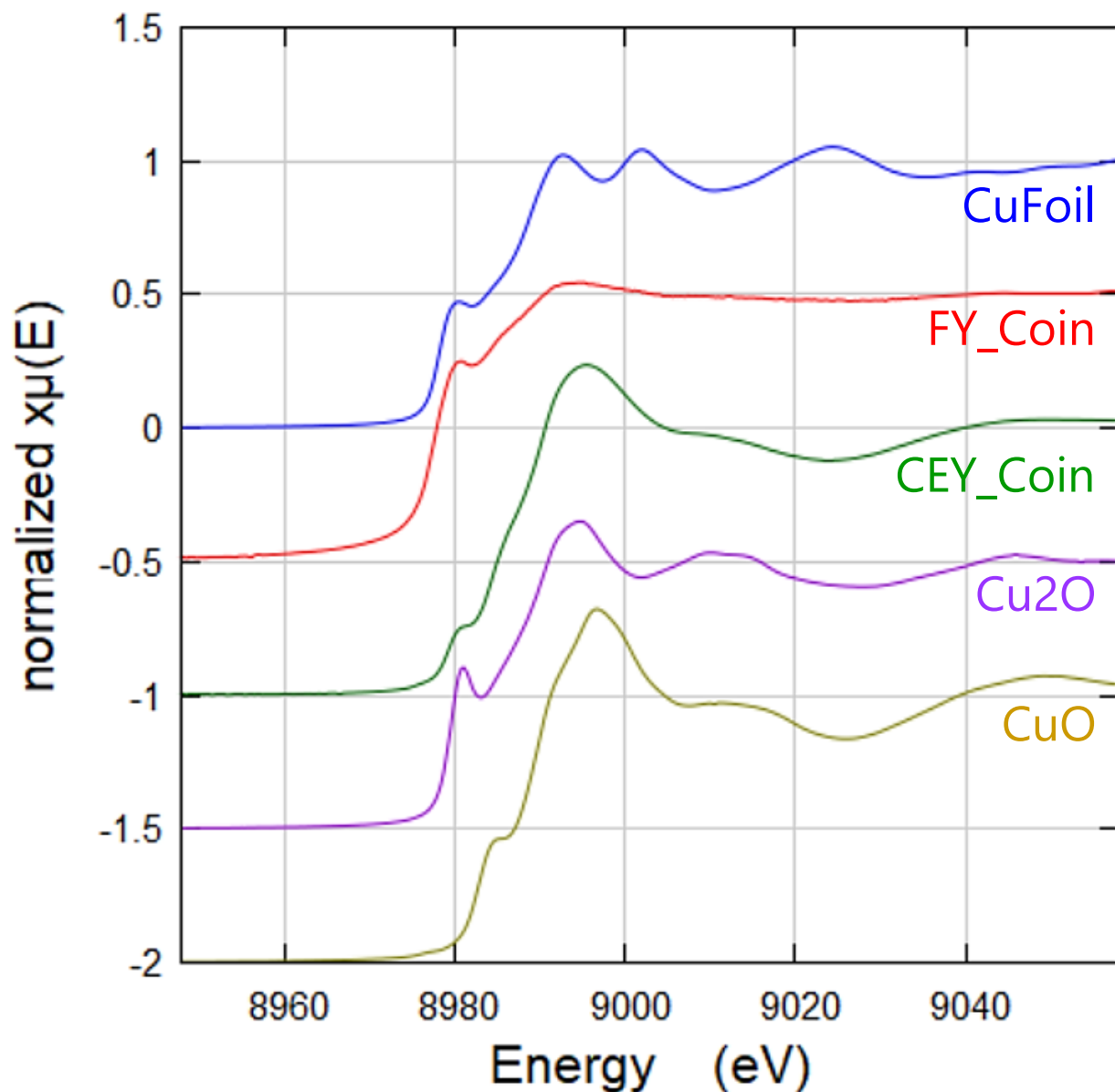
・ CuFoil と Cu2O の足し合わせでピークが消失した可能性がある



CEY_Coin のホワイトラインのピークがブロード(半値幅が広い)で、かつ、ピーク位置が Cu₂O と CuO の間に存在する

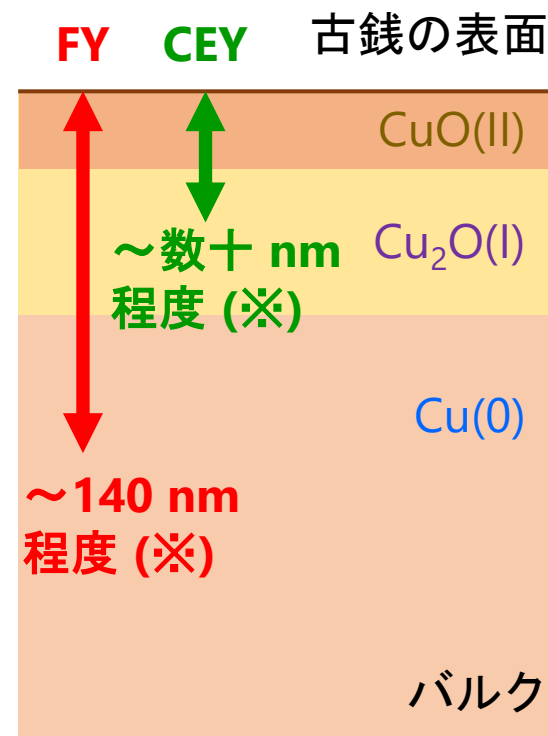
⇒ Cu₂O と CuO のスペクトルの足し合わせに由来する可能性がある

古銭の深さ方向のモデル図



古銭中の Cu が酸素 (O) のみと結合を形成していると仮定した場合のモデル図

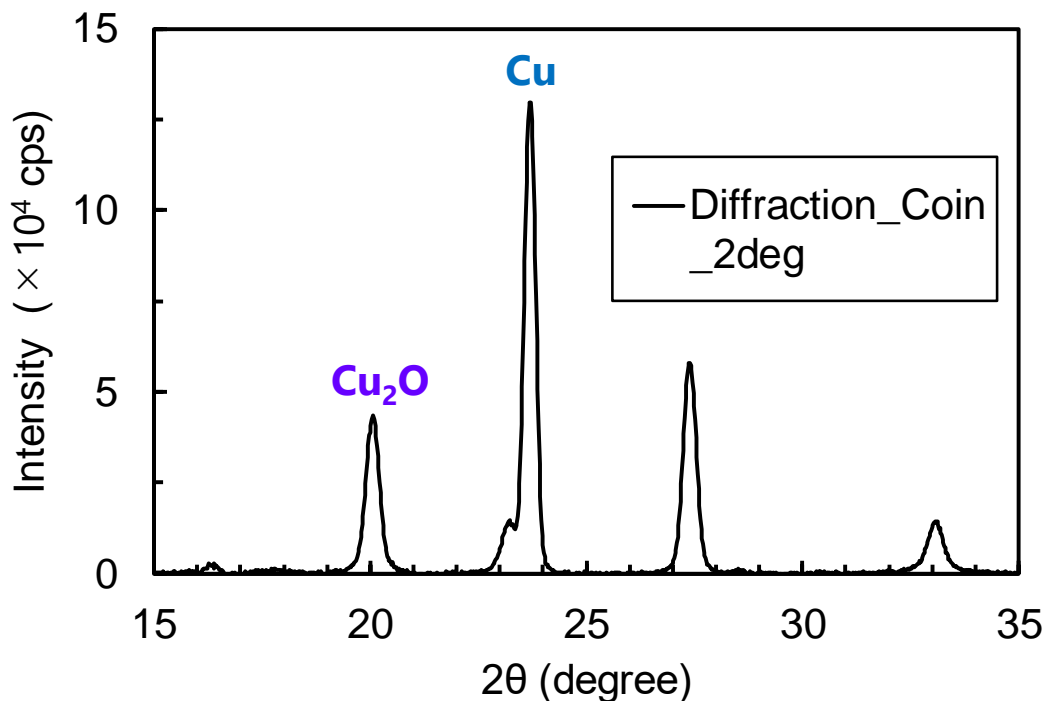
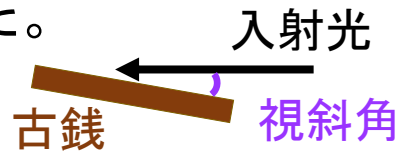
(測定した古銭は合金なので、LCF は参考程度として実施)



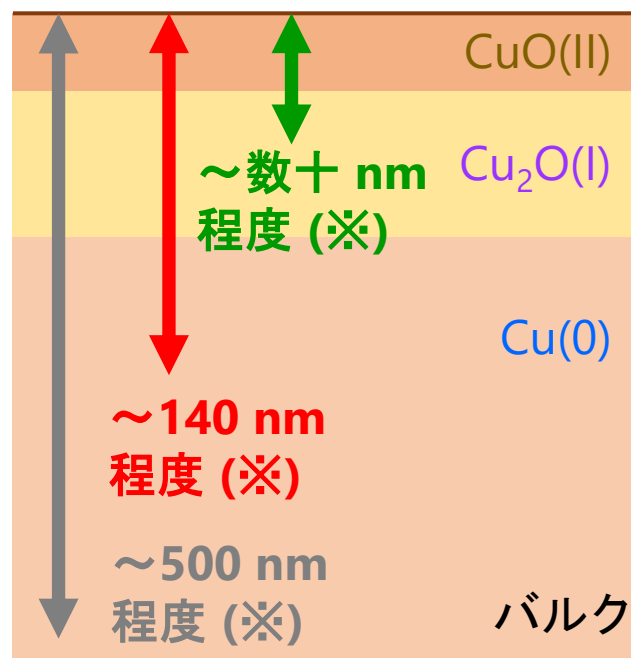
(※) Cu に対して、視斜角 2° で測定した場合

【参考】 BL8S1@AichiSR の回折測定結果

- 同じ古銭に対し、BL8S1@AichiSRで「回折測定」を行った。
 - 視斜角は、XAFS測定と同条件の 2° とした。
 - 入射X線エネルギーを14.38 keVに設定した。
- ⇒ 蛍光法 (FY) よりも深い部分の情報が得られる。(但し、結晶性が良い場合)



Diffraction FY CEY 古銭の表面



相補的な測定により、多角的な考察が行える。

【補足】 EXAFSは局所構造、回折は長周期構造に有意な情報が得られる。

(※) Cuに対して、視斜角 2° で測定した場合



Hephaestus(ヘパイストス)について

Absorption: periodic table of edge and line energies

Element data

Property	Value
Name	Copper
Number	29
Weight	63.54 amu
Density	8.94 g/cm ³

Filter: Ni

Plot filter

Absorption edges

Edge	Energy	$\gamma(\text{ch})$
K	8979	1.78
L1	1096.7	4.91
L2	952.3	1.22
L3	932.7	0.60
M1	122.5	2.51
M2	77.3	1.88
M3	75.1	1.89
M4	5	0.17
M5	5	0.16

Fluorescence lines

Line	Transition	Energy	Strength
Ka1	K-L3	8046.3	0.5771
Ka2	K-L2	8026.7	0.2943
Ka3	K-L1	7882.3	0.0003
Kb1	K-M3	8903.9	0.0840
Kb2	K-N2,3		
Kb3	K-M2	8901.7	0.0435
Kb4	K-N4,5		
Kb5	K-M4,5	8974	0.0008
La1	L3-M5		

元素を選択

吸収端

蛍光X線

Hephaestus

Hephaestus Plot Help

Edge finder: ordered list of absorption edge energies

Element	Edge	Energy (eV)	Wavelength (Å)	$\gamma(\text{ch})$ (eV)
Gd	L1	8376	1.48023	0.88
Dy	L2	8581	1.44487	4.47
Tm	L3	8648	1.43368	4.12
Tb	L1	8708	1.42380	1.33
Ho	L2	8918	1.39027	4.55
Yb	L3	8944	1.38623	4.20
Cu	K	8979	1.38082	1.78
Dy	L1	9046	1.37060	1.85
Lu	L3	9244	1.34124	4.28
Er	L2	9264	1.33834	4.63
Ho	L1	9394	1.31982	2.43
Hf	L3	9561	1.29677	4.37
Tm	L2	9617	1.28922	4.72
Zn	K	9659	1.28361	1.96
Er	L1	9751	1.27150	3.05
Ta	L3	9881	1.25477	4.47
Yb	L2	9978	1.24258	4.82
Tm	L1	10116	1.22563	3.71
W	L3	10207	1.21470	4.57
Lu	L2	10349	1.19803	4.92
Ga	K	10367	1.19595	2.15
Yb	L1	10486	1.18238	4.40
Re	L3	10535	1.17688	4.69
Hf	L2	10739	1.15452	5.03

Target energy

8978

Search

Harmonic

Fundamental

Second

Third

エネルギーを入力して [Search] を押す

入力したエネルギーに近い吸収端エネルギーが灰色で色付けされる

蛍光X線分析(XRF)のスペクトルに現れた未知の蛍光X線の検索にオススメ

Hephaestus
Hephaestus Plot Help

Line finder: ordered list of fluorescence line energies

Element	Line	Transition	Energy (eV)	Wavelength (Å)	Strength
Er	Lbeta3	L1-M3	7939	1.56171	0.4713
Tm	Lbeta4	L1-M2	8026	1.54478	0.3012
Cu	Kalpha2	K-L2	8026.7	1.54465	0.2943
Ir	Ll	L3-M1	8041	1.54190	0.0037
Cu	Kalpha1	K-L3	8046.3	1.54089	0.5771
Ia	Lalpha2	L3-M4	8088	1.53294	0.0827
Gd	Lgamma2	L1-N2	8090	1.53256	0.0932
Tb	Lgamma1	L2-N4	8101.5	1.53039	0.1432
Tm	Lbeta1	L2-M4	8102	1.53029	0.8323
Gd	Lgamma3	L1-N3	8105	1.52973	0.1306
Hf	Lnu	L2-M1	8138	1.52352	0.0181
Ta	Lalpha1	L3-M5	8146	1.52203	0.7414
Tm	Lbeta6	L3-N1	8177.1	1.51624	0.0086
Er	Lbeta2	L3-N4,5	8190.4	1.51378	0.1510
Tm	Lbeta3	L1-M3	8231	1.50631	0.4678
Ni	Kbeta3	K-M2	8265	1.50011	0.0432
Ni	Kbeta1	K-M3	8266.8	1.49979	0.0834
Pt	Ll	L3-M1	8268	1.49957	0.0038
Yb	Lbeta4	L1-M2	8313	1.49145	0.3034
Ni	Kbeta5	K-M4,5	8329	1.48858	0.0008
W	Lalpha2	L3-M4	8335	1.48751	0.0823
Tb	Lgamma2	L1-N2	8385.6	1.47854	0.0931
W	Lalpha1	L3-M5	8398	1.47635	0.7379
Yb	Lbeta1	L2-M4	8402	1.47565	0.8309

Target energy
8045
Search

エネルギー
を入力して
[Search]を
押す

入力したエネルギーに近い蛍光X線のエネルギーが灰色で色付けされる

名古屋大学

陰地 宏 小川 智史 高濱 謙太郎 田淵 雅夫 八木 伸也

公益財団法人 科学技術交流財団

岡島 敏浩 柴田 佳孝 須田 耕平 野本 豊和 吉村 倫拓

あいち産業科学技術総合センター

福岡 修 村井 崇章

スプリングエイトサービス株式会社

加藤 弘泰 竹田 晋吾 廣友 稔樹 山本 健一郎

大阪市立大学

吉田 朋子

2020/03/02	初版	本稿作成。
2023/06/13	第2版	2022年7月25日開催 2022年度XAFS入門講習会のテキスト。 参考資料のURLを更新。LCFのバグについての注意点を追記。 文章中の表現を修正。