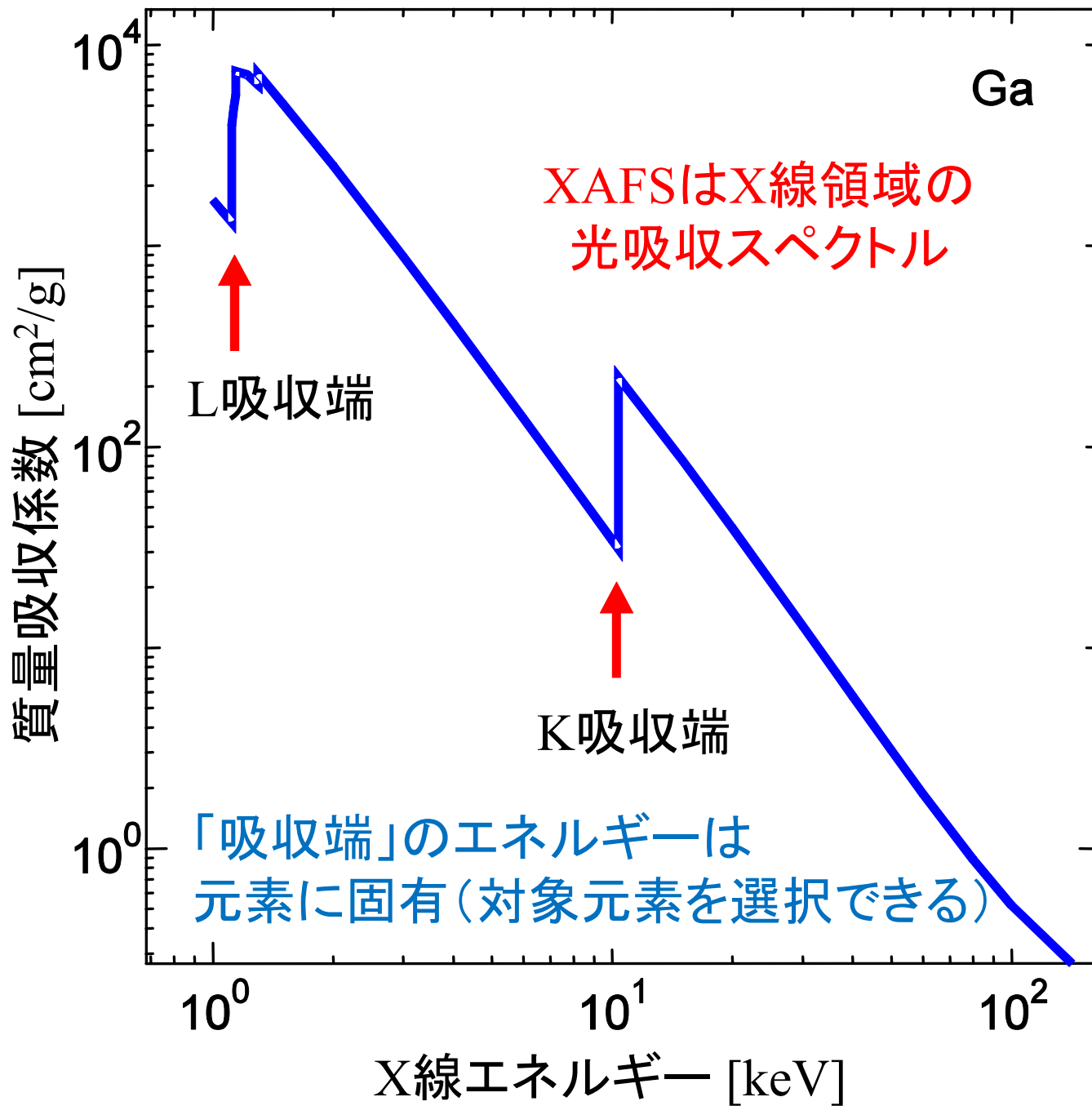


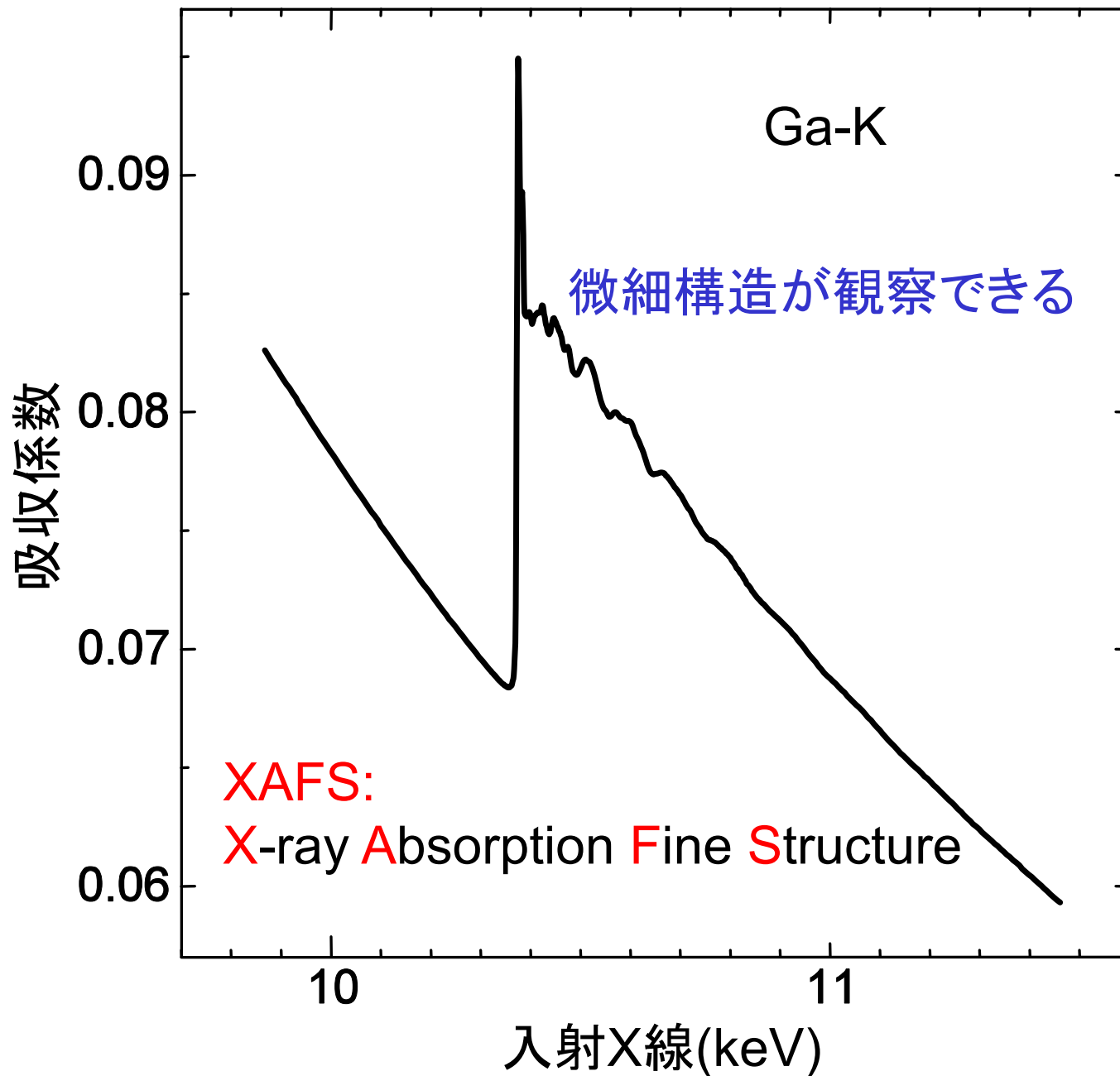
平成30年10月15日(月)

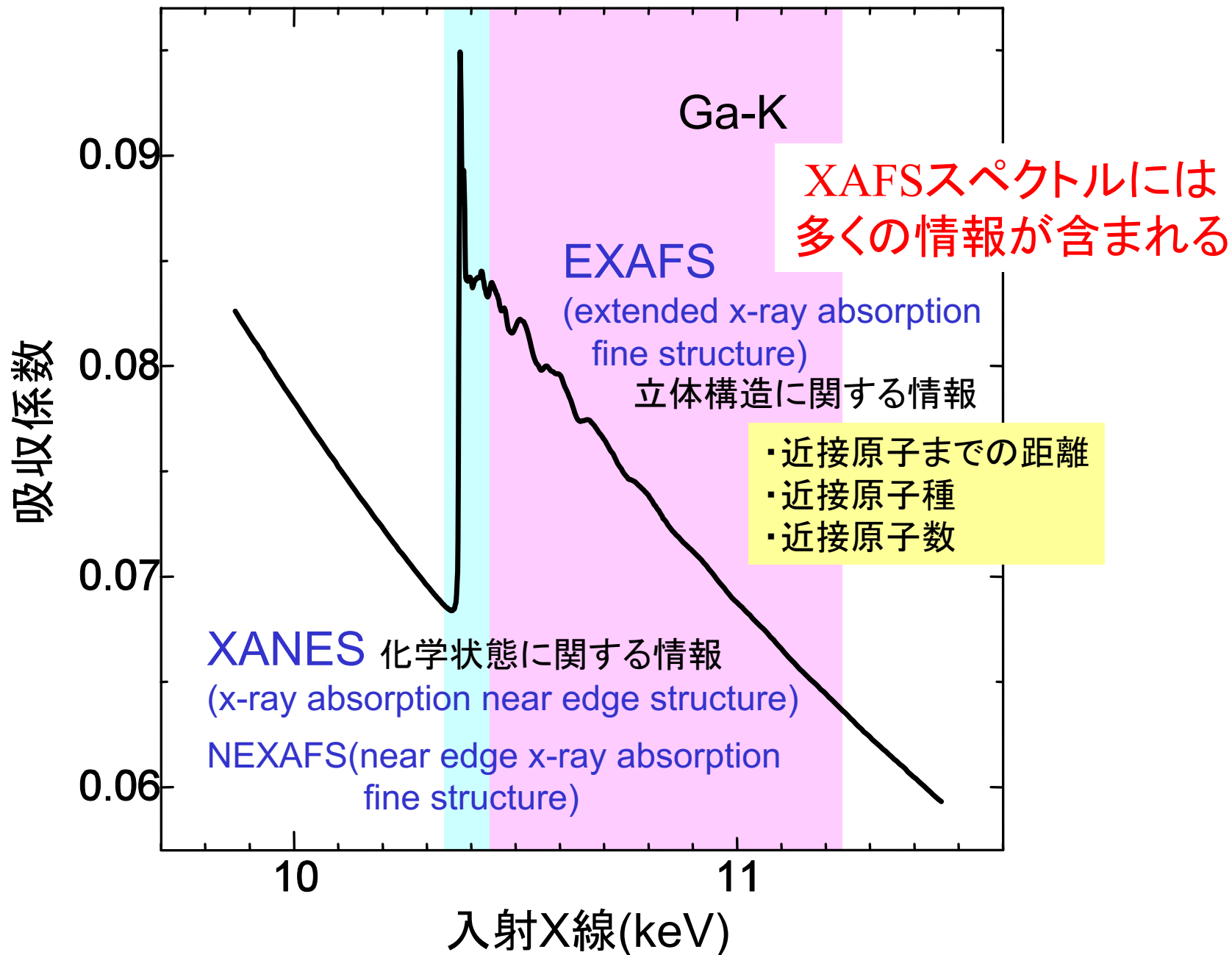
シンクロトロン光利用者研究会 入門講習会

XAFS測定入門

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田淵雅夫



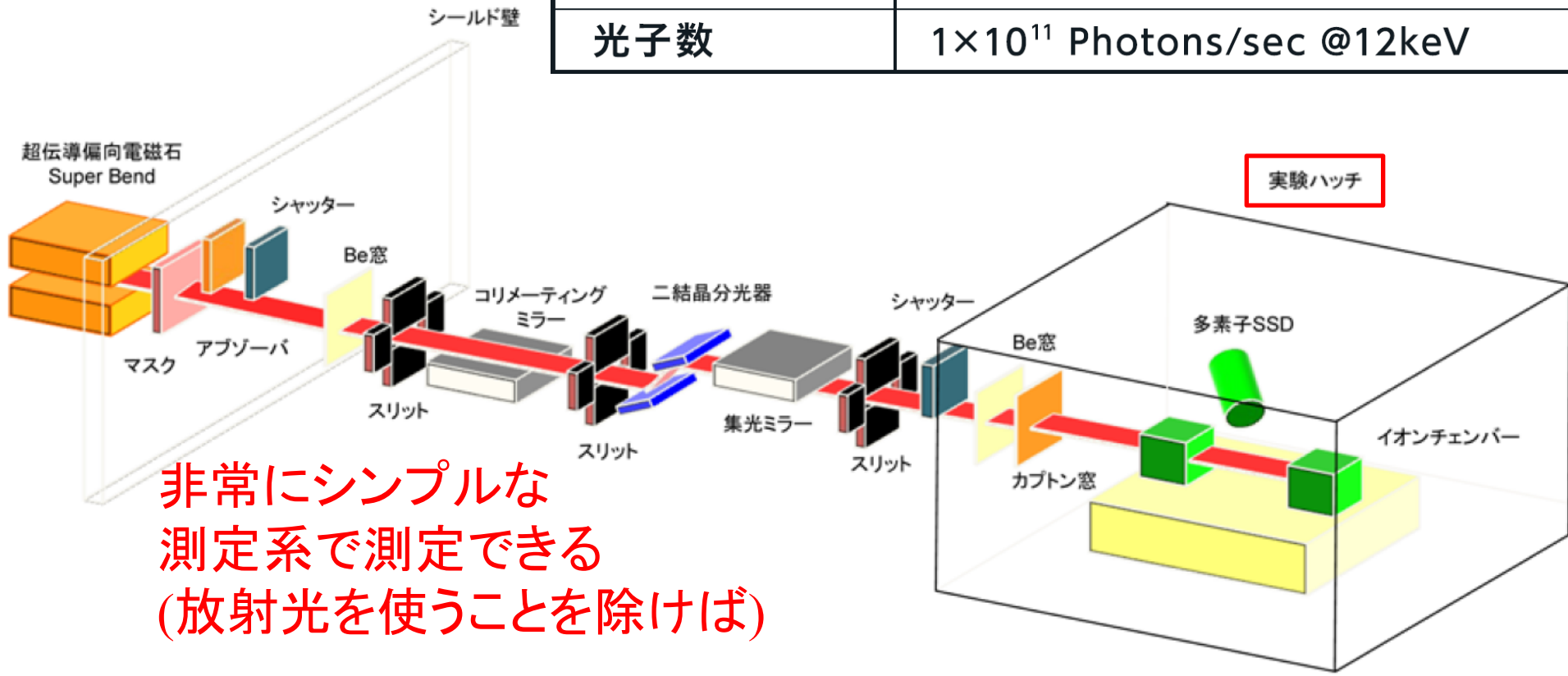




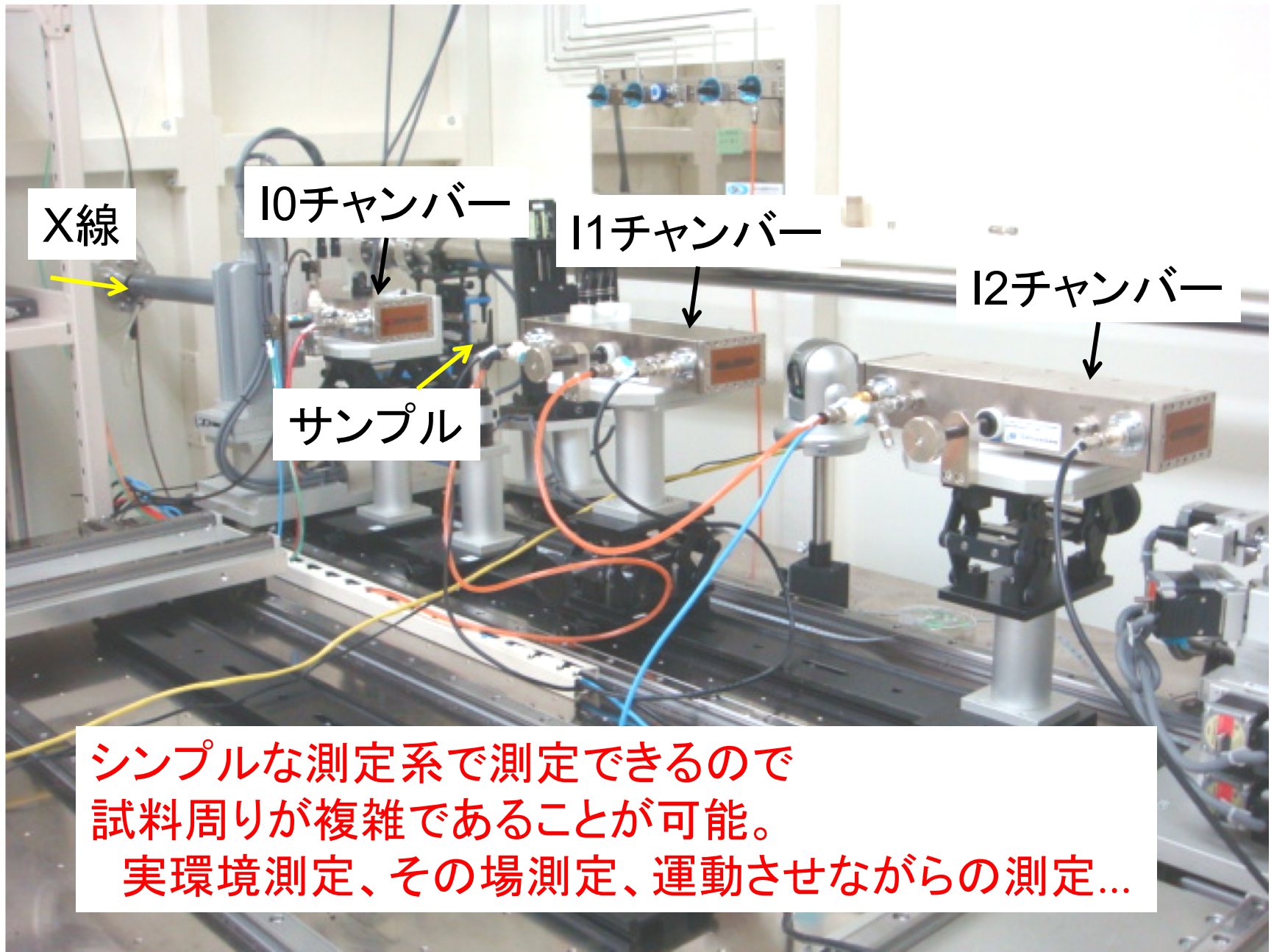
ビームライン概略図

1 BL5S1 : 硬X線XAFS・蛍光X線

光エネルギー	5~20keV (0.25~0.06nm)
ビームサイズ[H×V]	0.5mm×0.3mm
分解能[E/ΔE]	7000 @12keV
光子数	1×10 ¹¹ Photons/sec @12keV



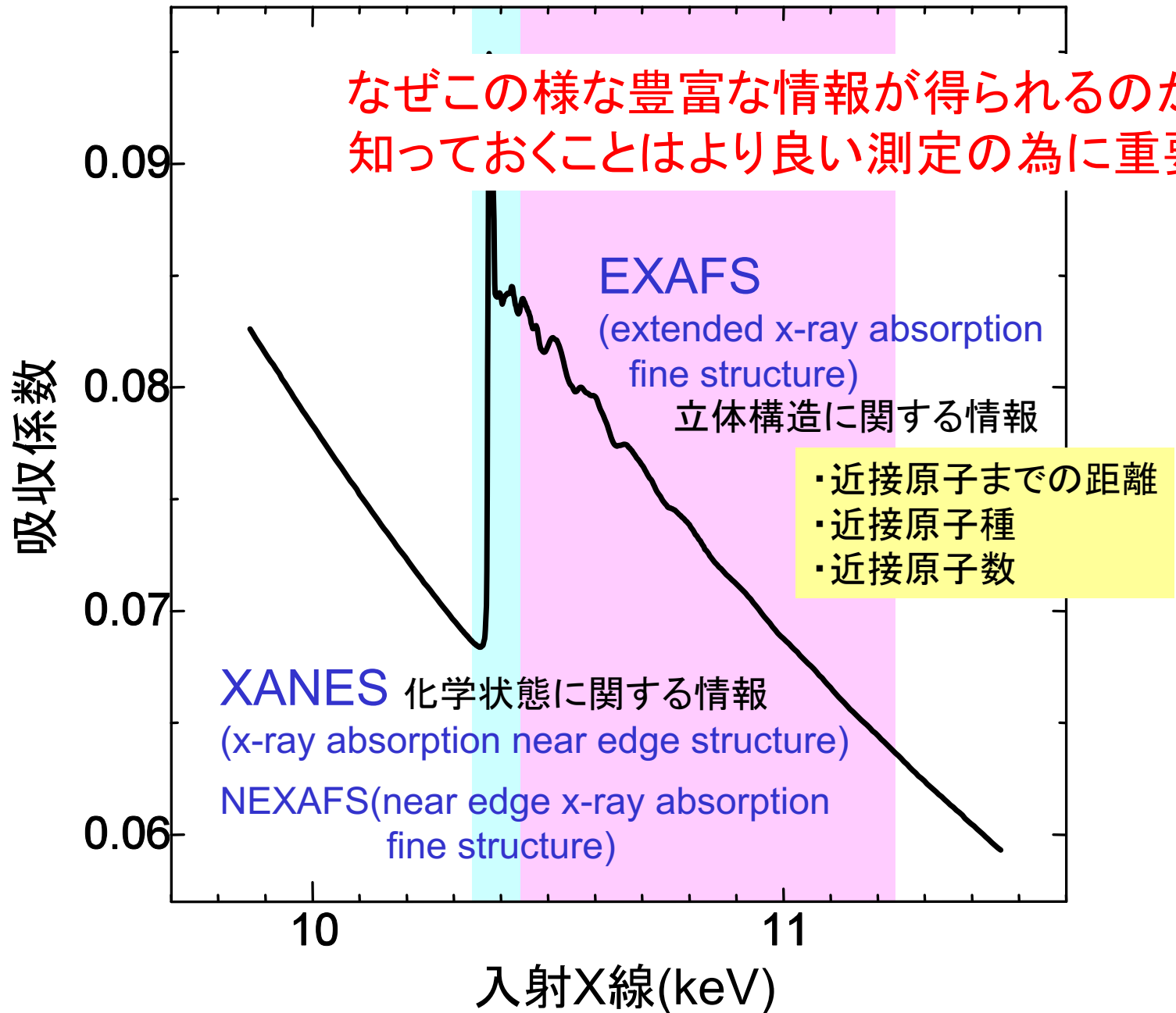
実験ハッチ内の様子



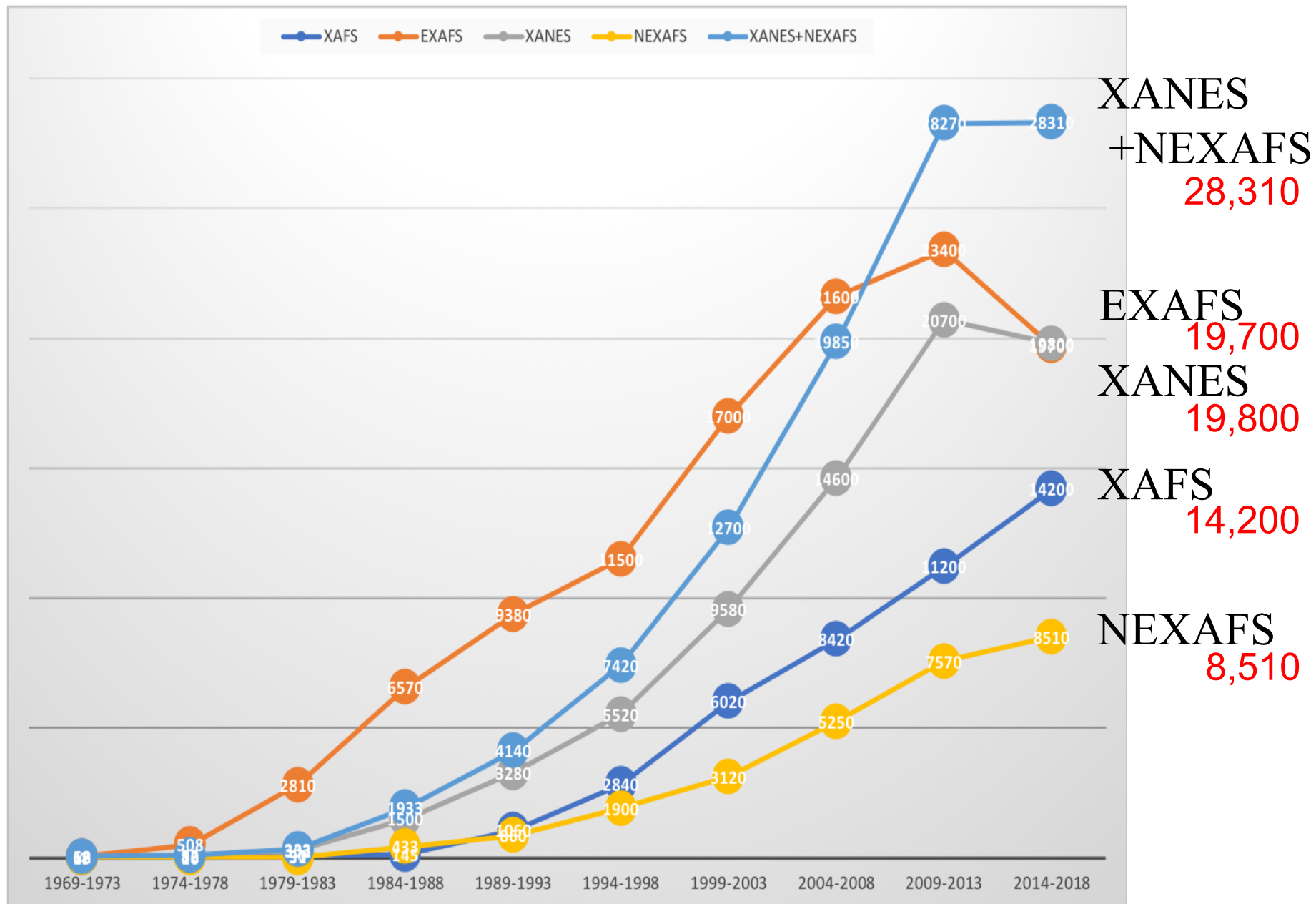
シンプルな測定系で測定できるので
試料周りが複雑であることが可能。

実環境測定、その場測定、運動させながらの測定...

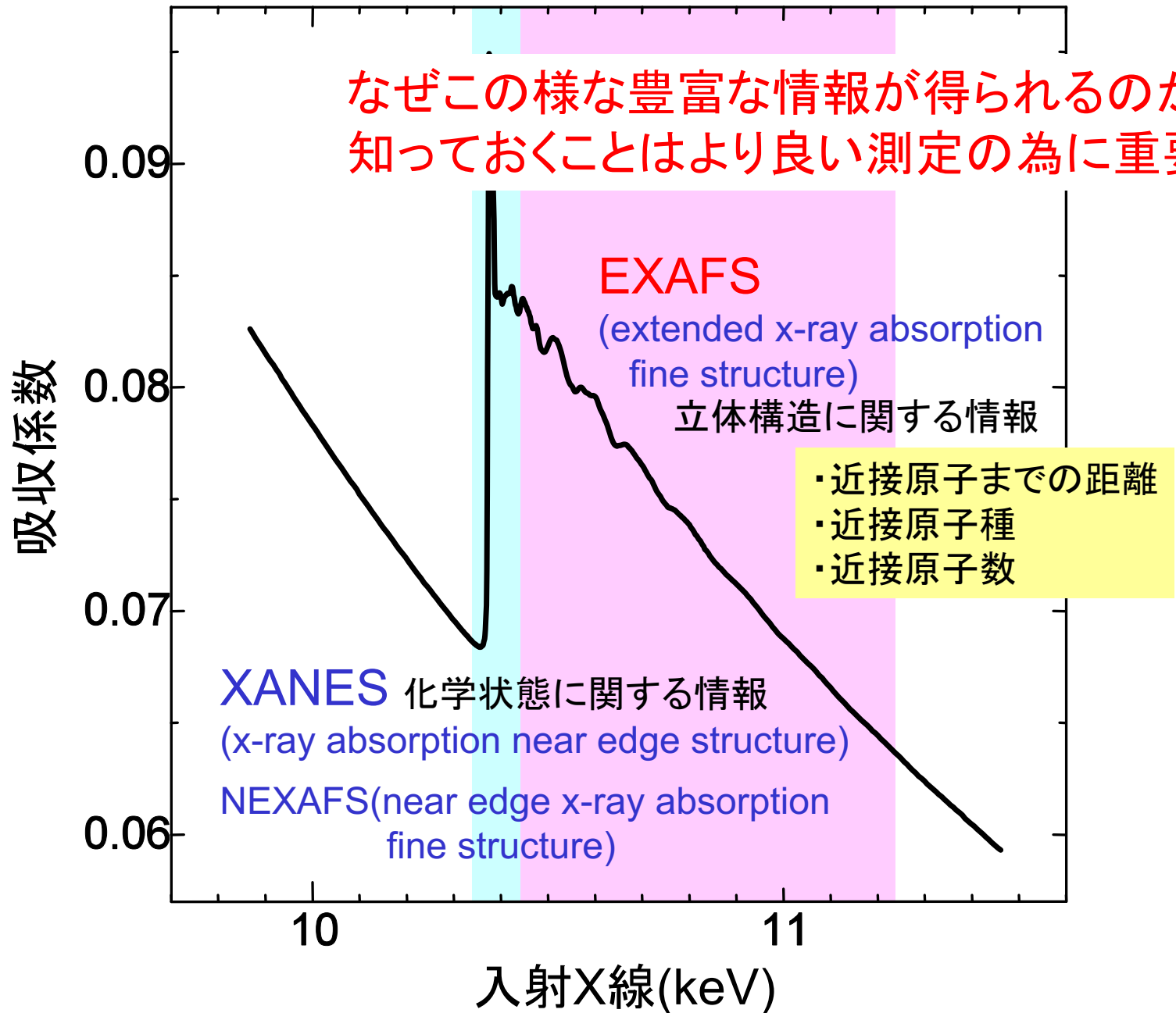
なぜこのような豊富な情報が得られるのかを
知っておくことはより良い測定の為に重要

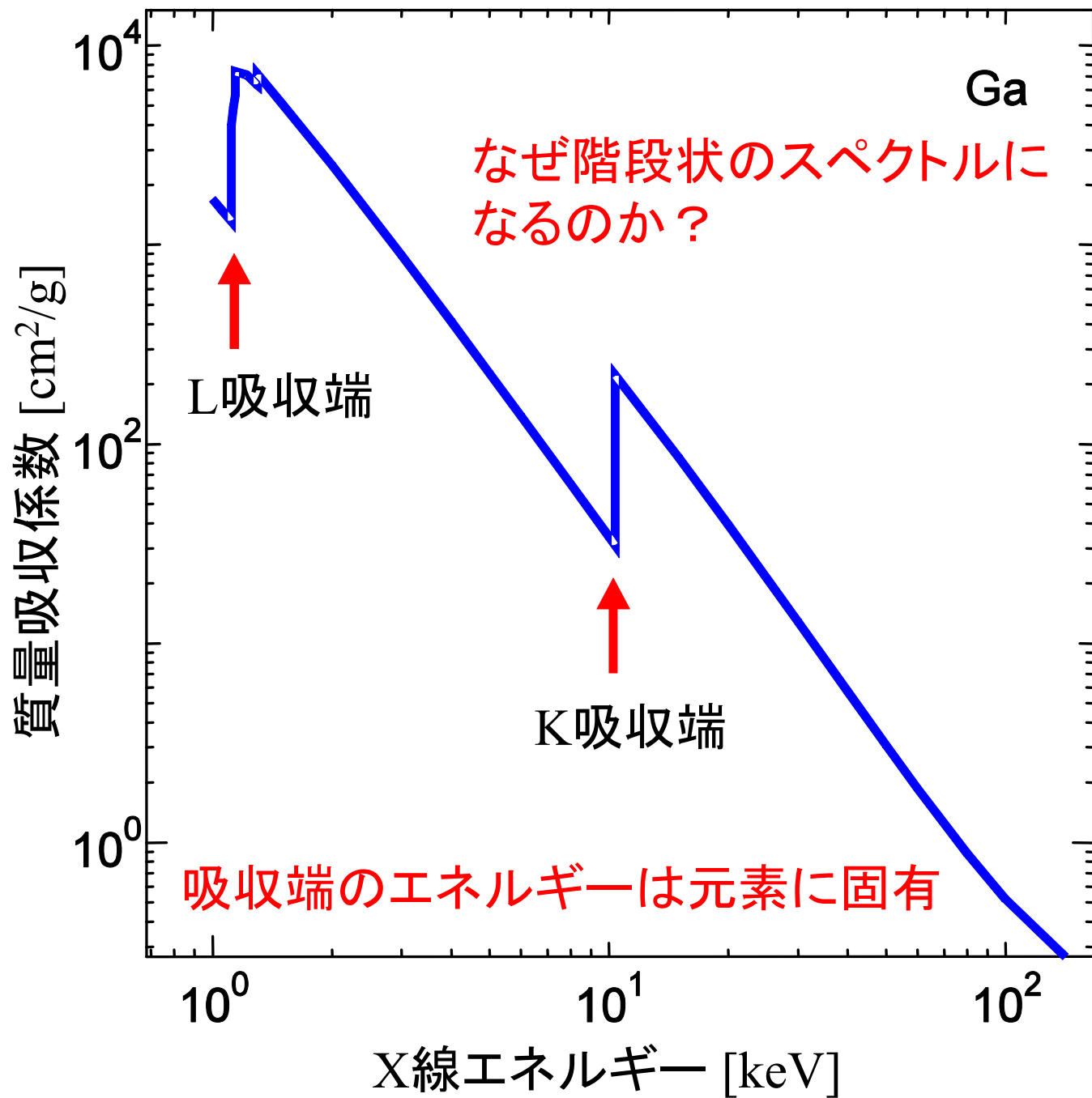


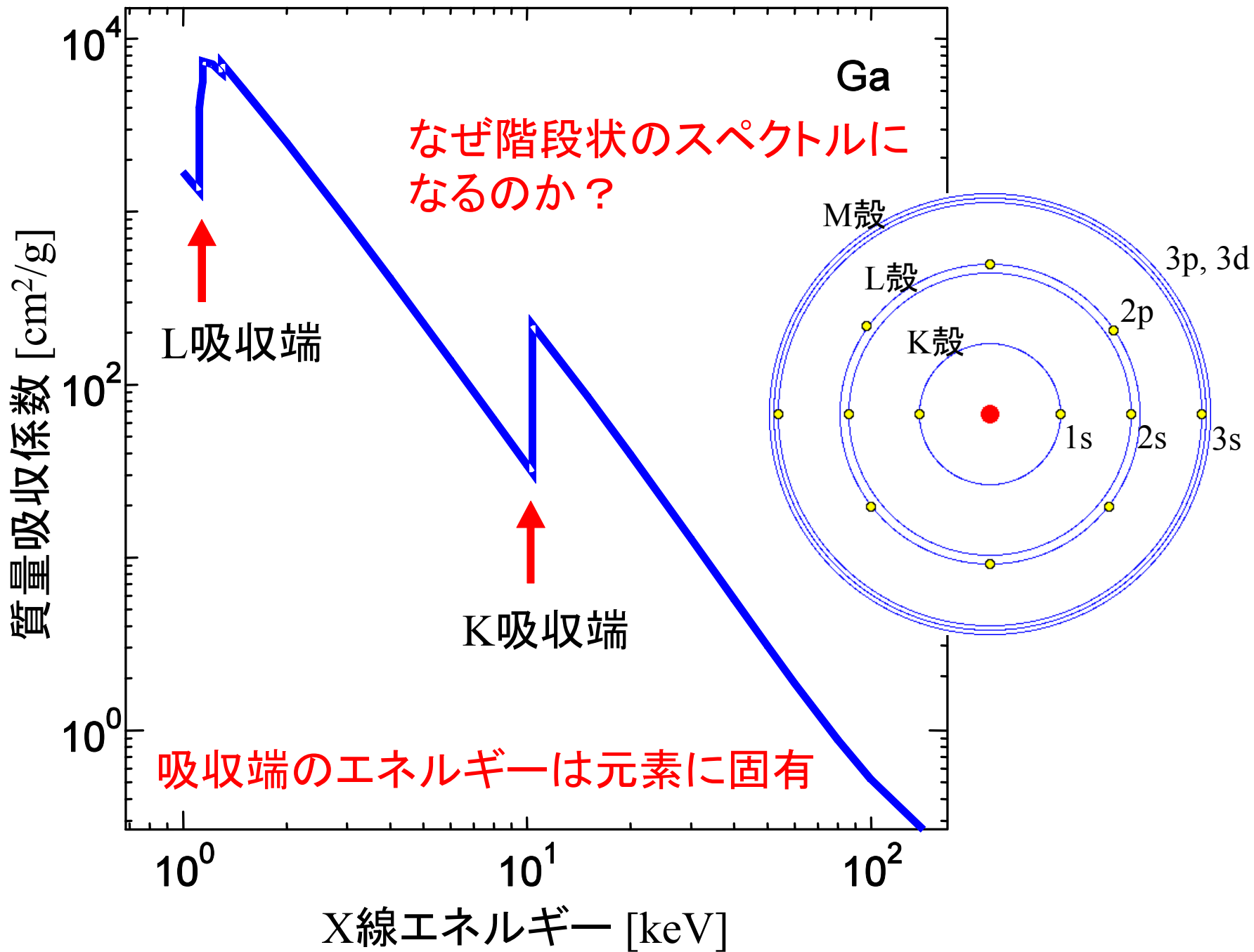
Google Scholar でのヒット件数

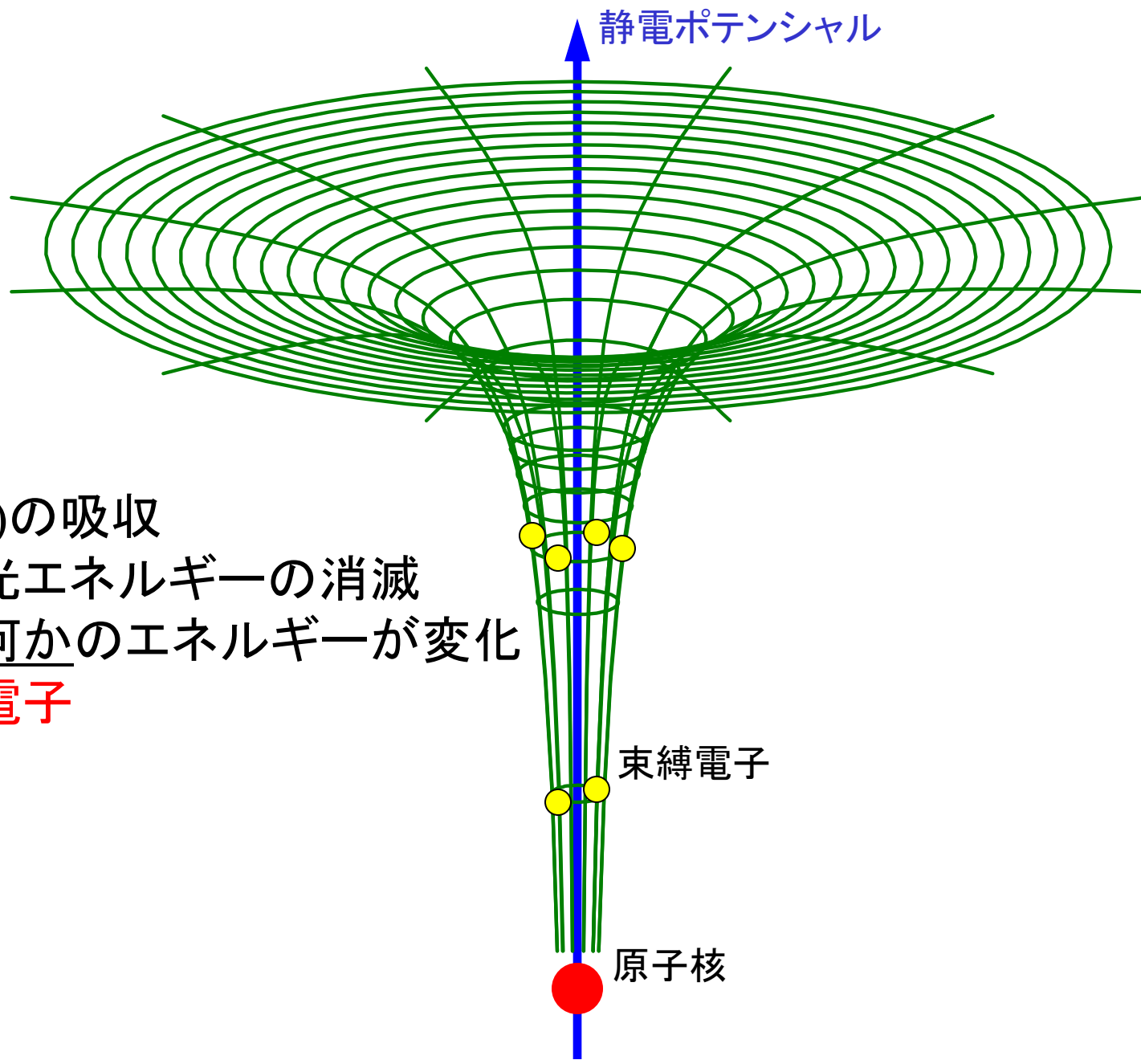


なぜこのような豊富な情報が得られるのかを
知っておくことはより良い測定の為に重要









静電ポテンシャル

X線(光)の吸収

:= 光エネルギーの消滅

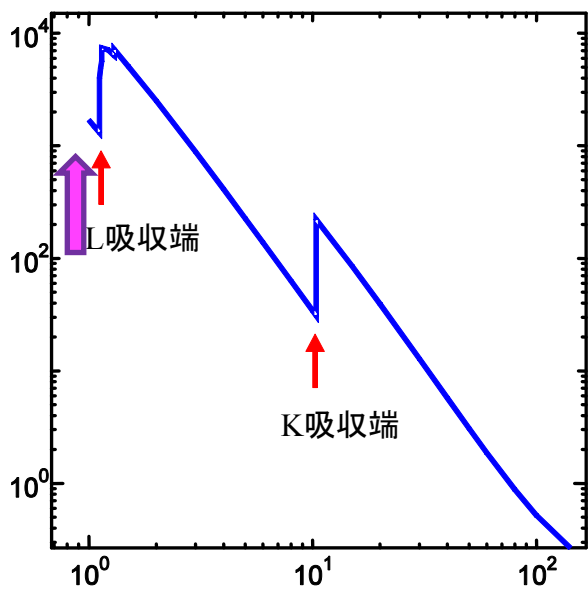
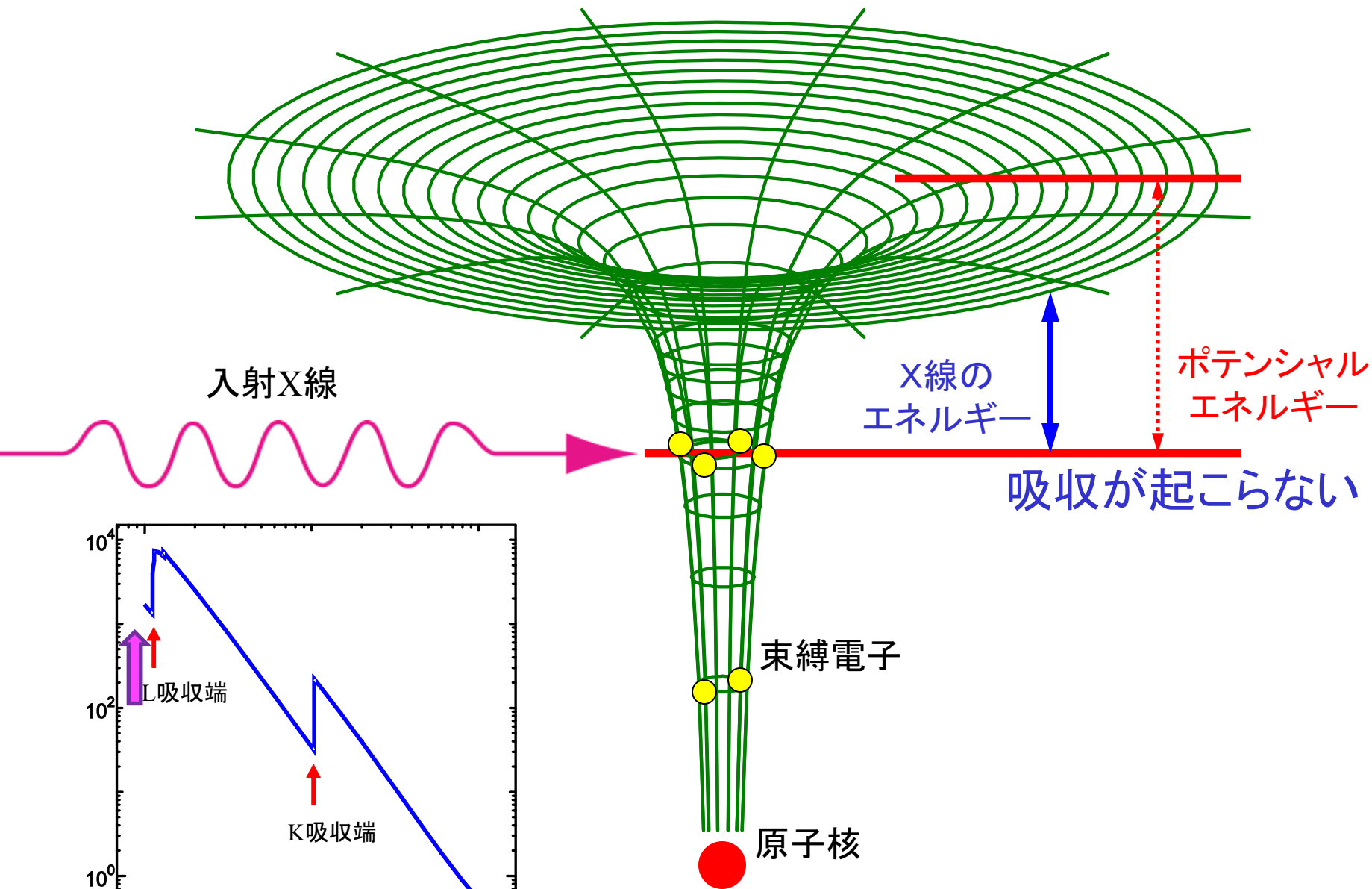


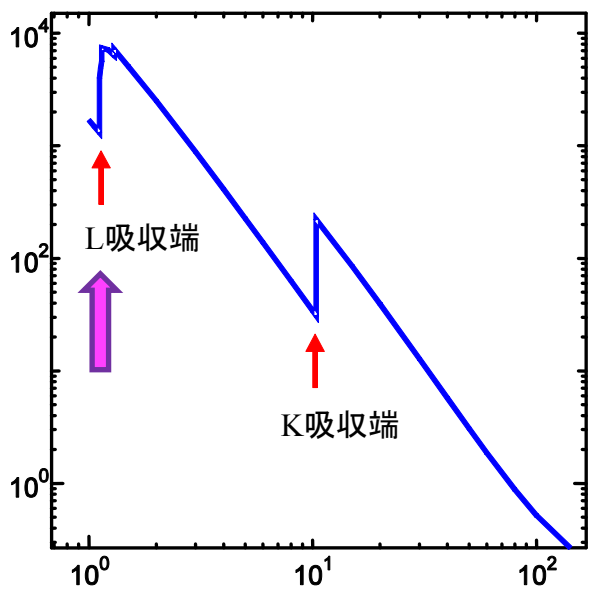
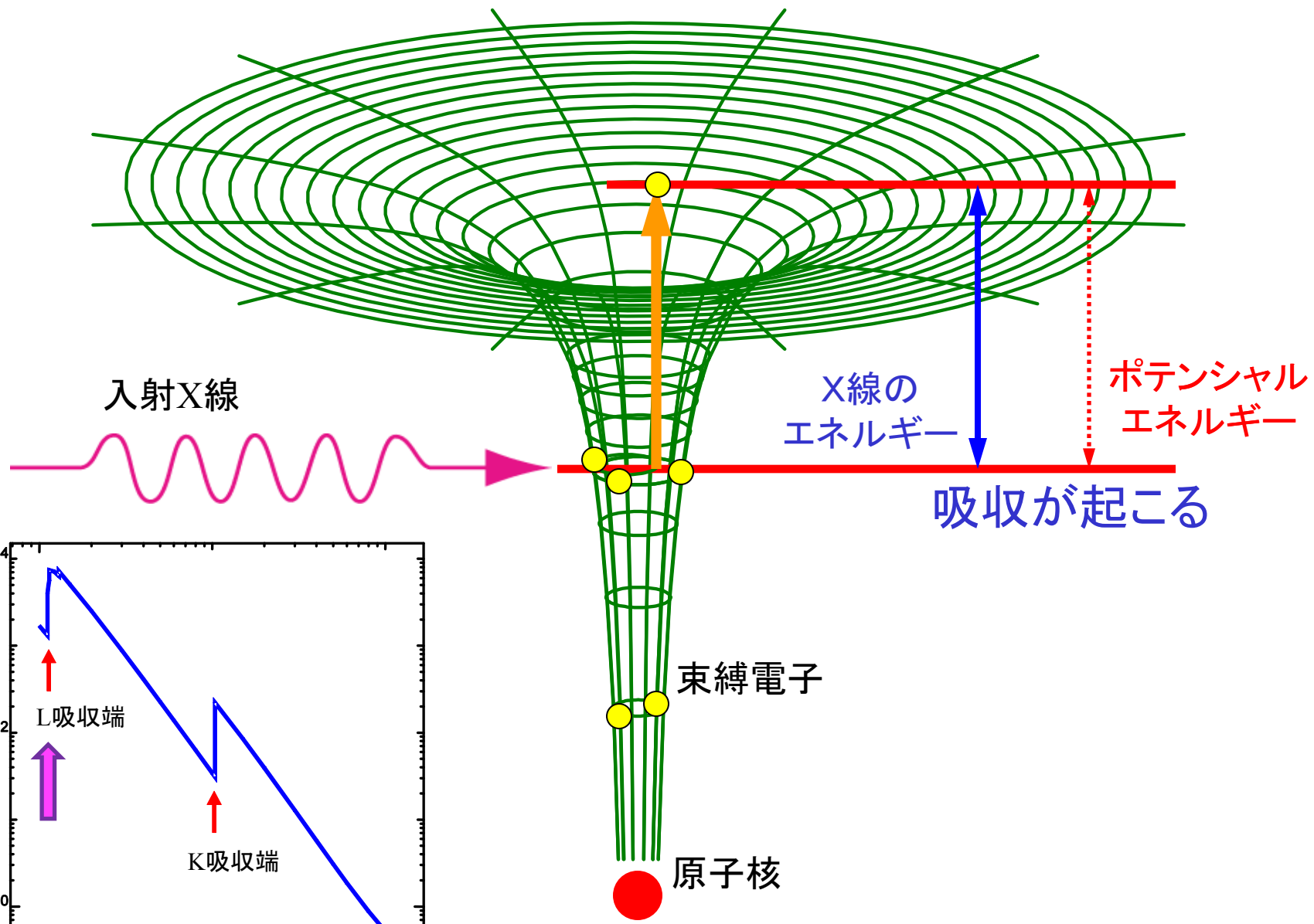
何かのエネルギーが変化

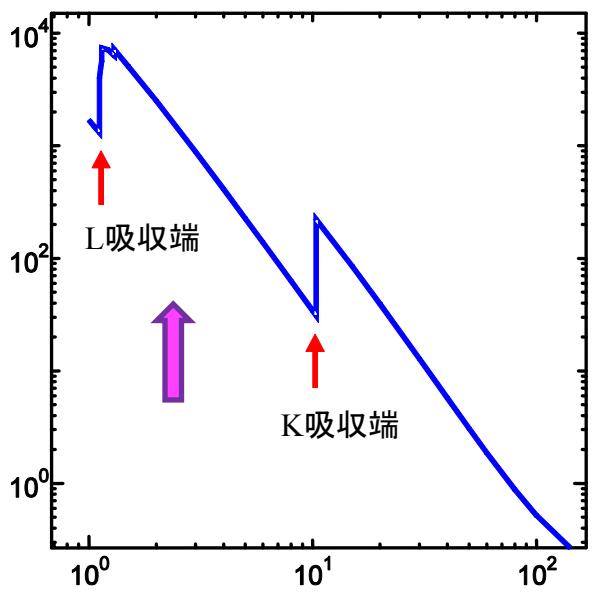
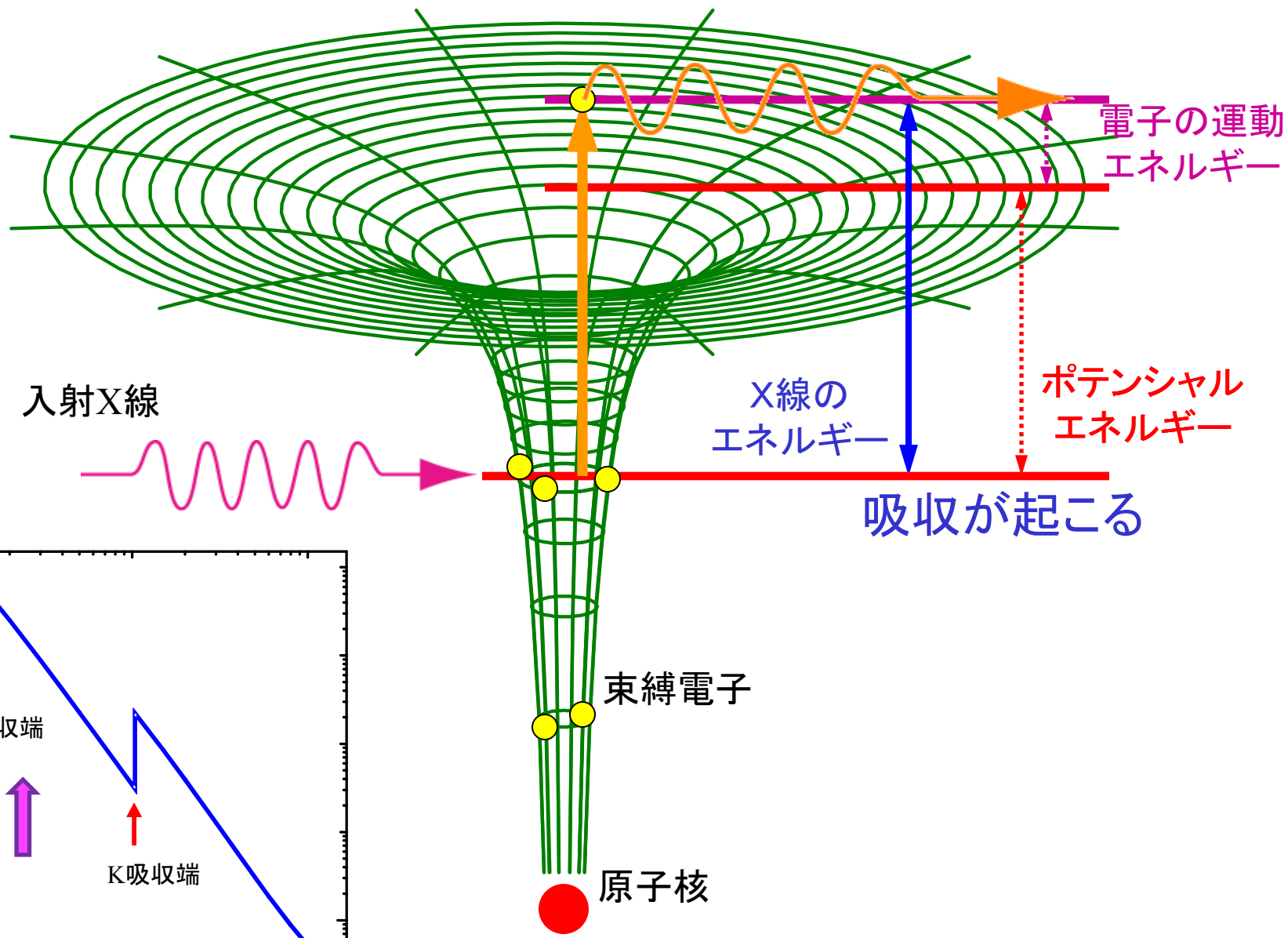
電子

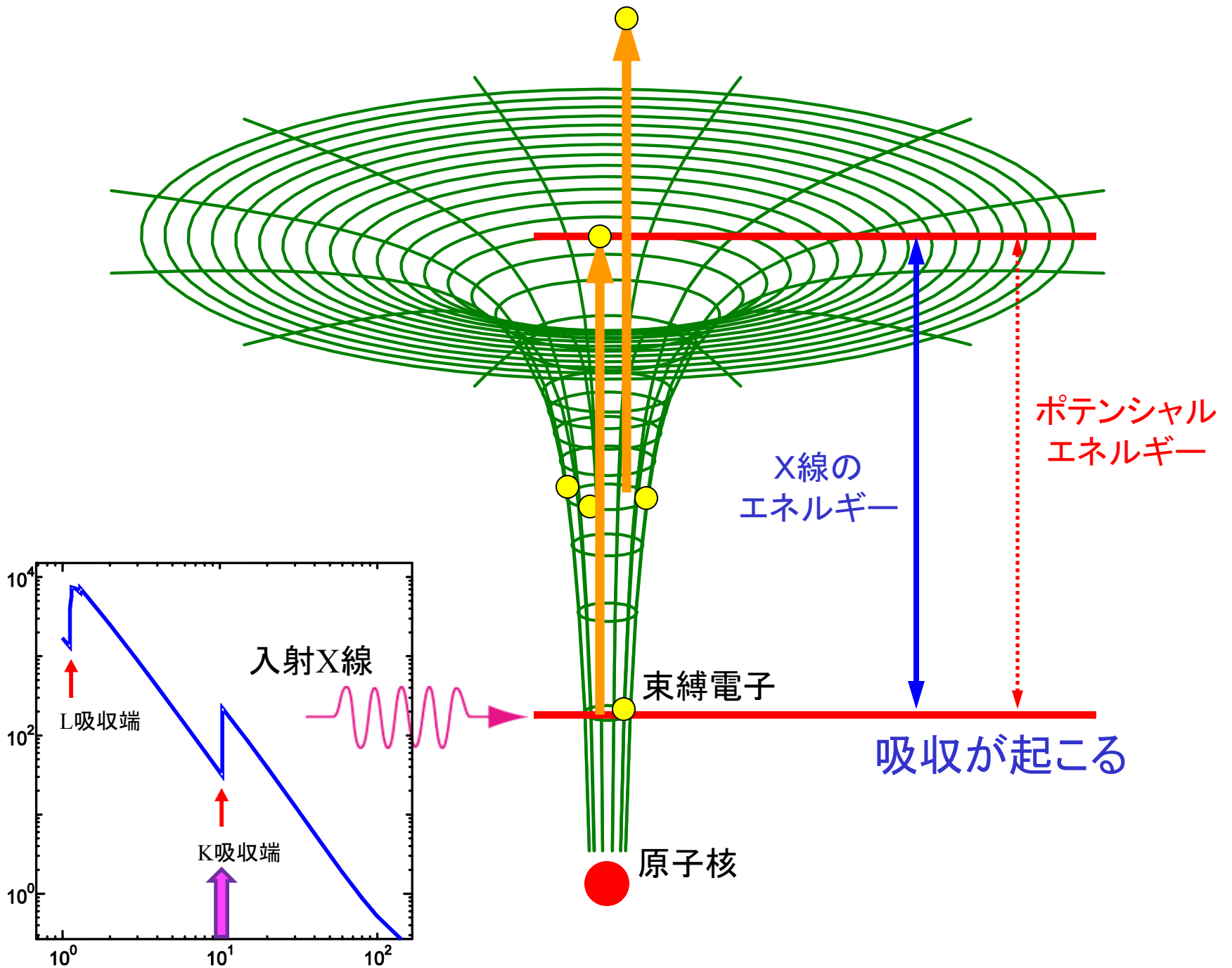
束縛電子

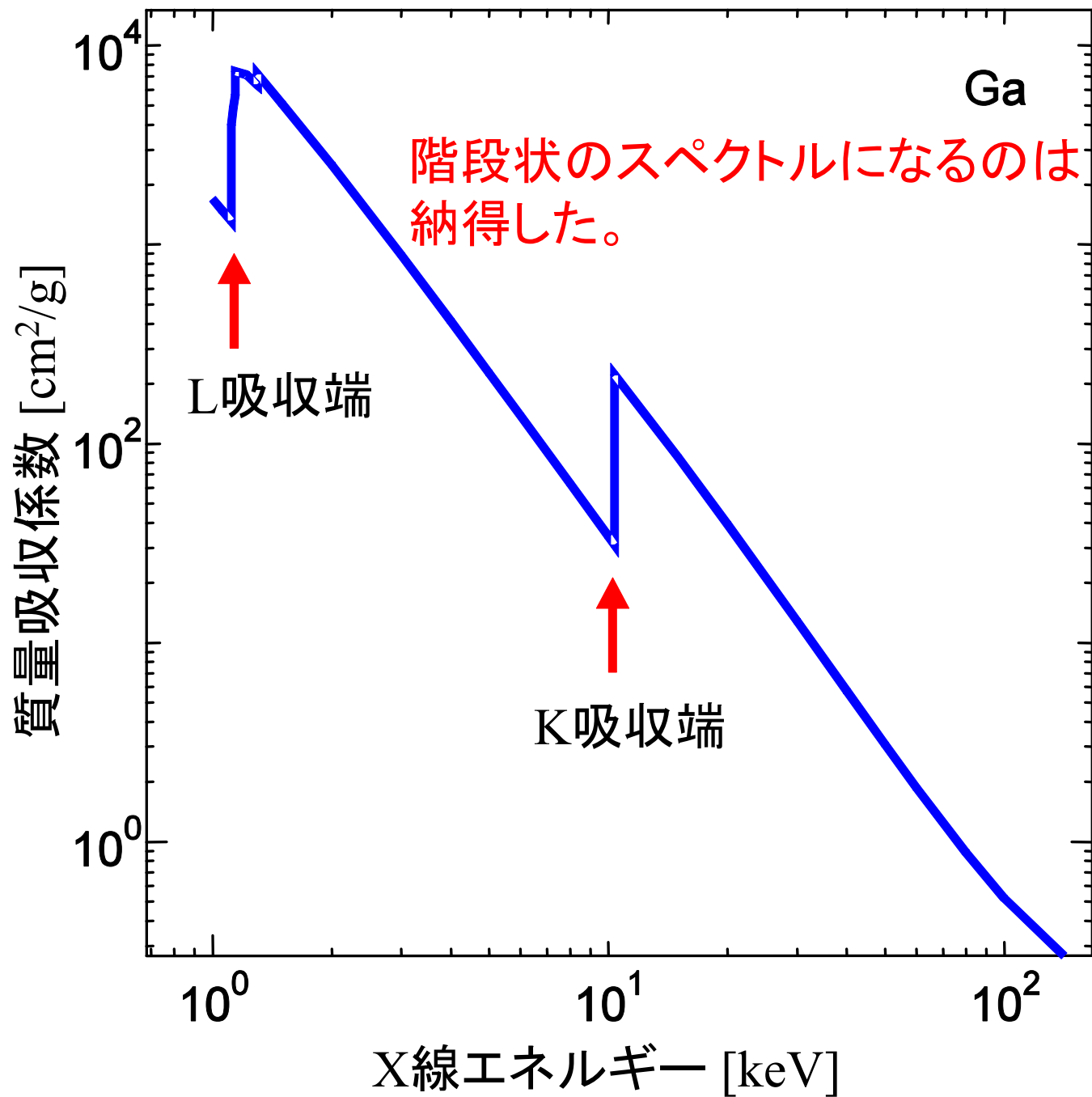
原子核

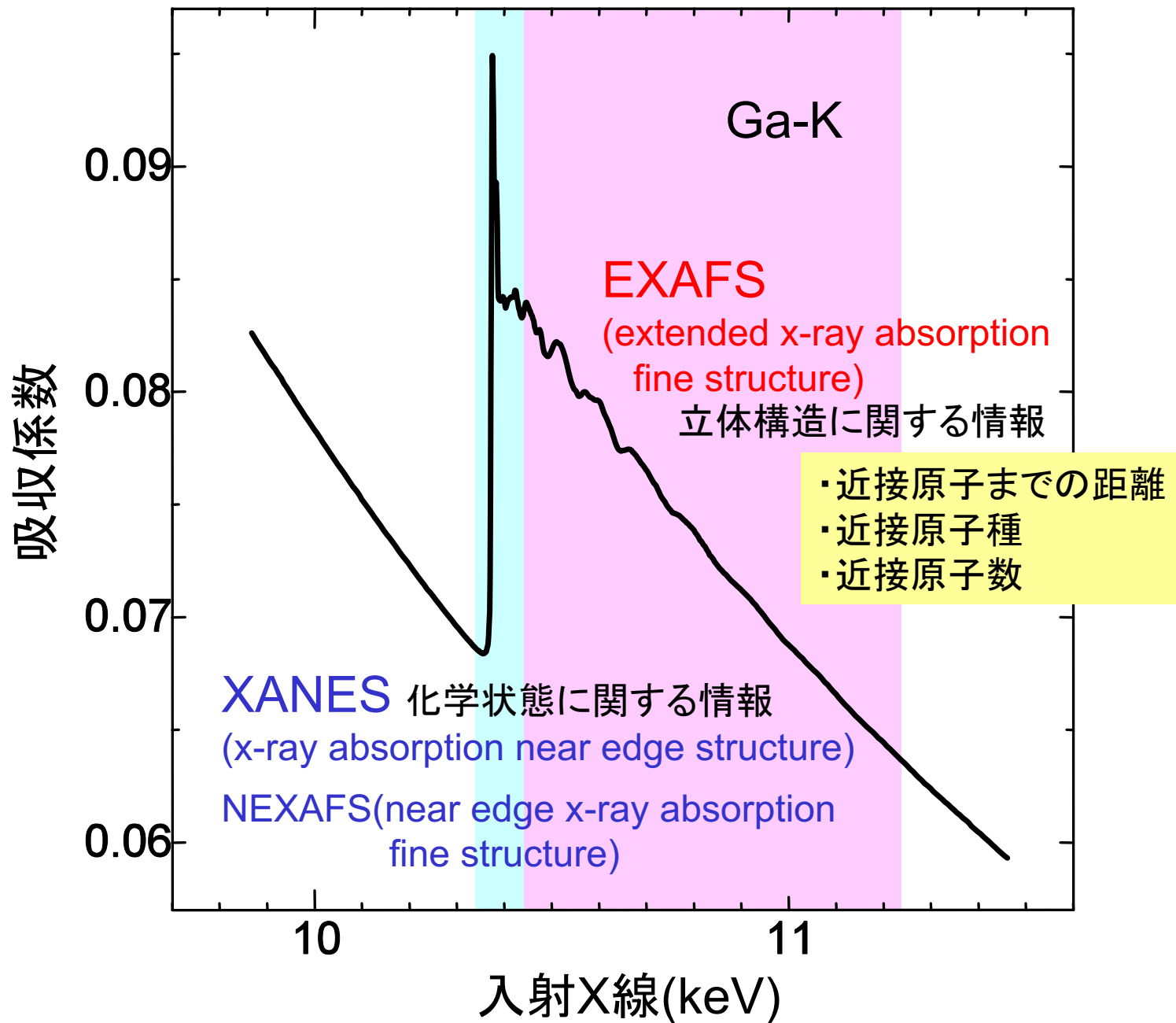




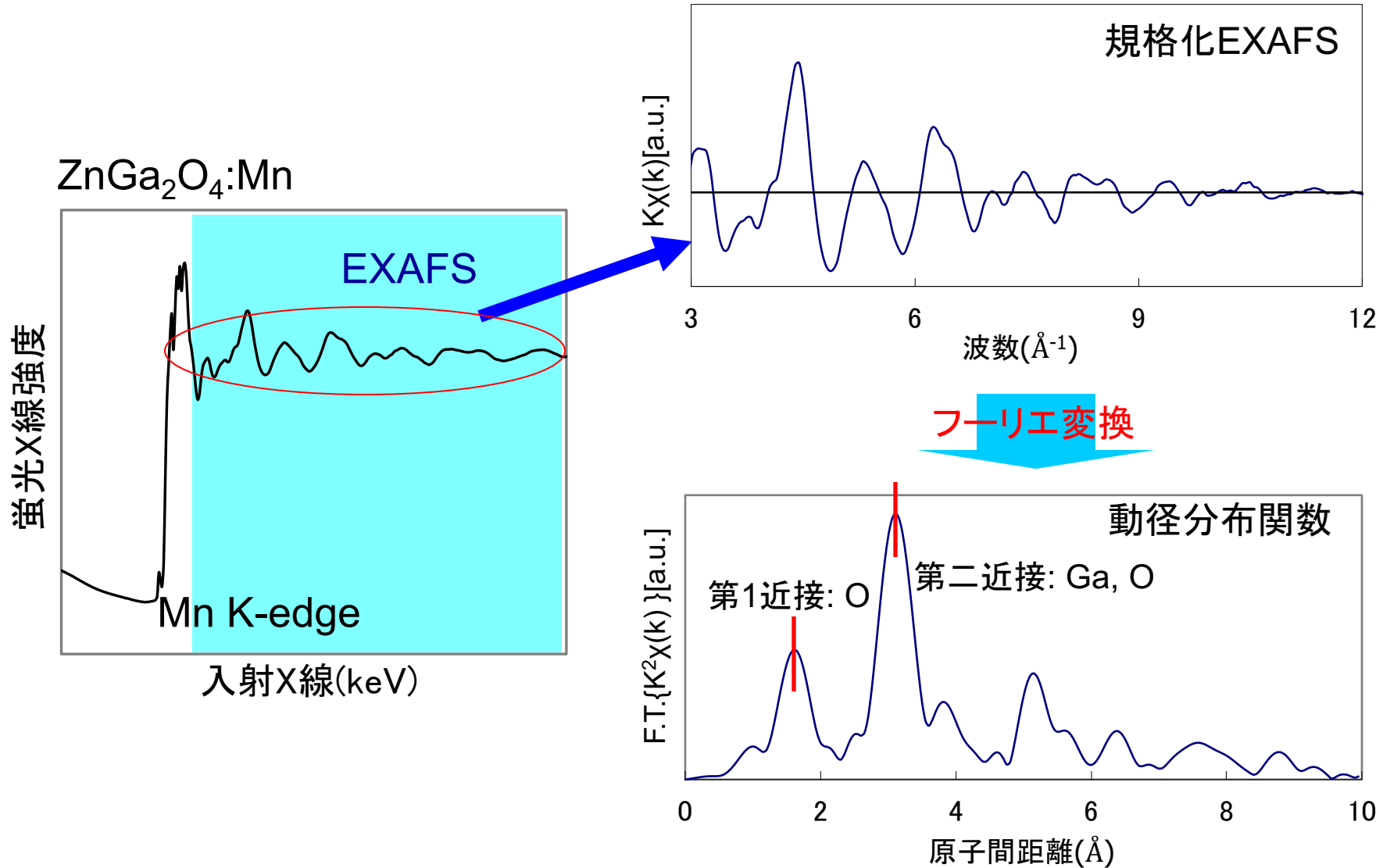








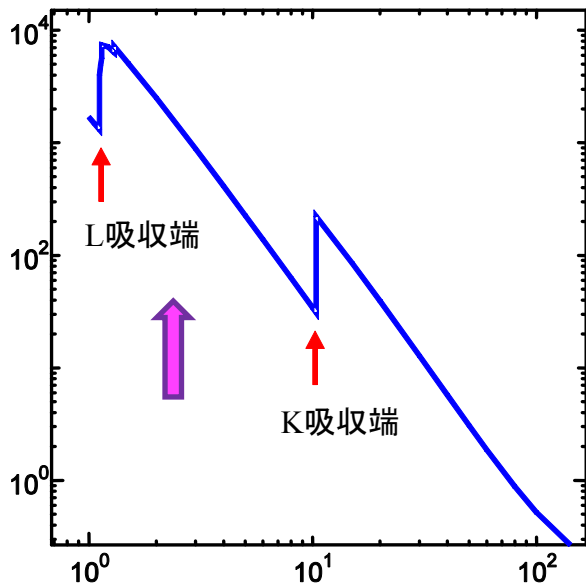
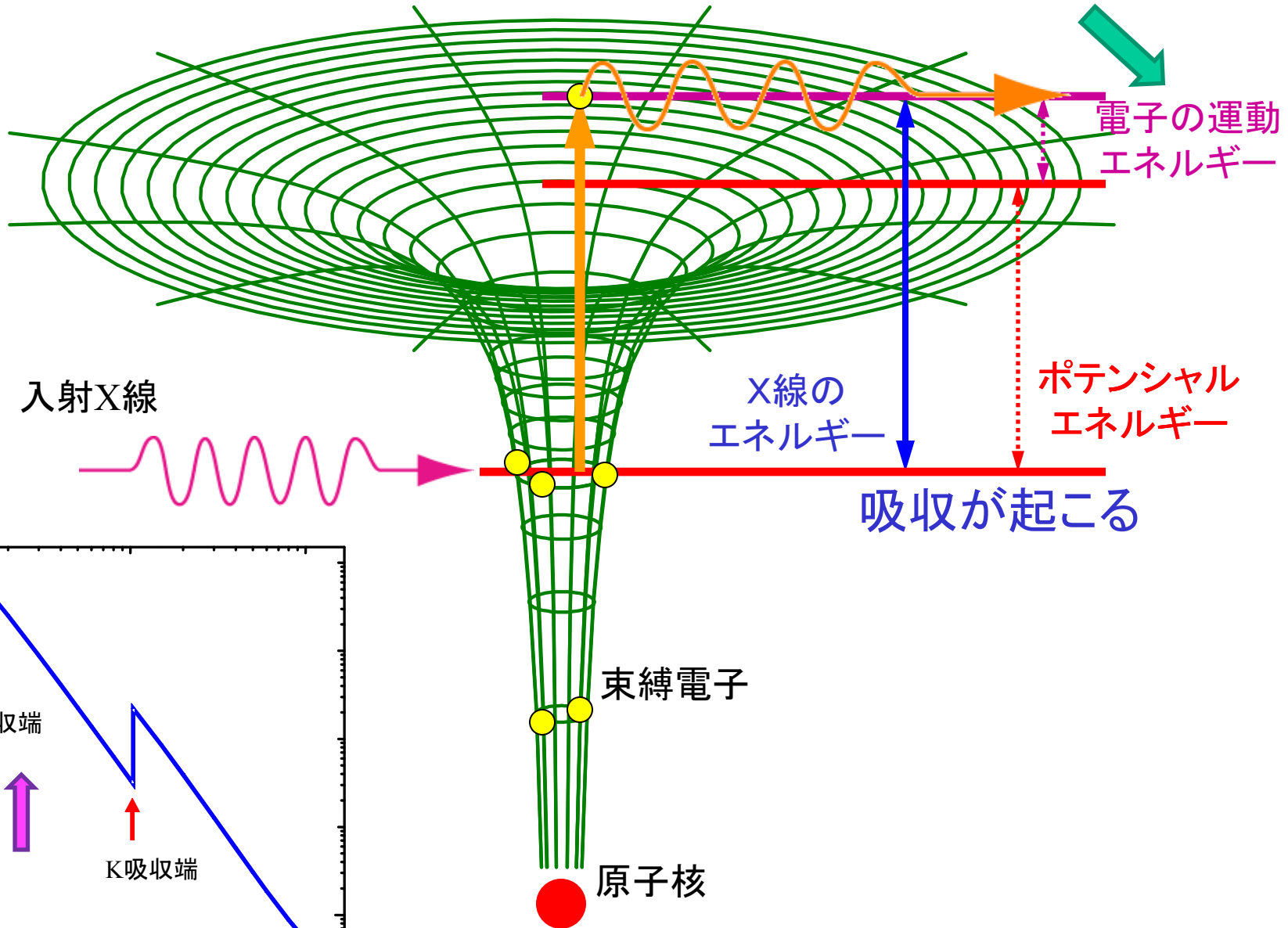
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

➡ これはなぜかを納得したい!

これが大事!



電子は波でもある

運動量 $p = \hbar k$: k は波としての電子の波数 ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$$\text{運動エネルギー} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

入射X線のエネルギー E_X からポテンシャル V を引いた残り (ΔE) が、運動エネルギーになるので、



$$\Delta E = E_X - V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \longrightarrow \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \Delta E} \quad \longrightarrow \quad \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\Delta E}}$$

電子は、
エネルギー (ΔE) が大きいほど、波長 (λ) が短い「波」になる。

入射X線のエネルギーが変わると、
電子波の波長が変わる

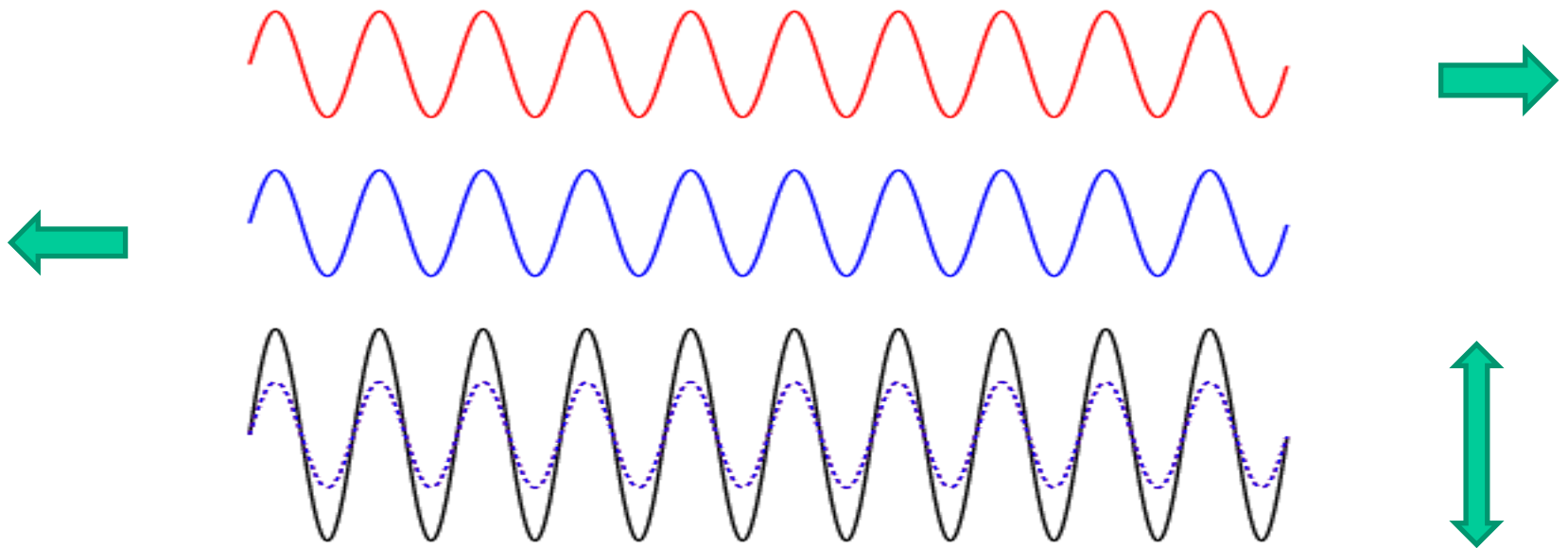
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される

近傍の原子が
電子波を散乱する



X線を吸収した原子
(電子波の発生源)

- 電子は波でもある(エネルギーによって波長が変わる)
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る



進行波と後退波が干渉すると、動かずに振幅が変動する波になる。

電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

電子の遷移確率 (遷移頻度)

エネルギー保存

$$|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

フェルミの黄金律

変化する

↑
遷移後の状態
(終状態)

↑
遷移前の状態
(始状態)

これは変化しない

↑
遷移の原因になる外乱 $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

X線が原因の電子遷移
= X線吸収

始状態 : 電子 E_i + 光子 $\hbar\omega$

↓
終状態 : 電子 E_f

電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

電子の遷移確率(遷移頻度)

エネルギー保存

$$|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

フェルミの黄金律

変化する

↑
遷移後の状態
(終状態)

↑
遷移前の状態
(始状態)

これは変化しない

↑
遷移の原因になる外乱 $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$

X線が原因の電子遷移
= X線吸収

$$V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$$

例えば $\hat{\mathbf{e}} = (1, 0, 0)$ なら

↑
光の偏光方向の単位ベクトル。

$$V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} = x$$

双極子近似による吸収係数

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* x \psi_i dx$$

「終」状態の波動関数

「始」状態の波動関数

「始」状態が原子に束縛された状態なら、

1) その波動関数は小さな範囲でだけ値を持つので、

終状態の波動関数の吸収原子の位置での大きさが重要

「始」状態が S 軌道、外乱部分が x (直線偏向の光) なら、

2) 「終」状態の平面波は x 方向に進行する。

3) 「終」状態が、x 方向の奇関数の時、吸収が大きくなる
偶関数の時、小さくなる。

吸収原子位置

散乱原子位置

定在波の節や腹が
交互に通過する



電子が励起される確率
(遷移頻度)が変化する



吸収係数が振動

運動エネルギー: 大
電子波の波長: 短

散乱(反射)波

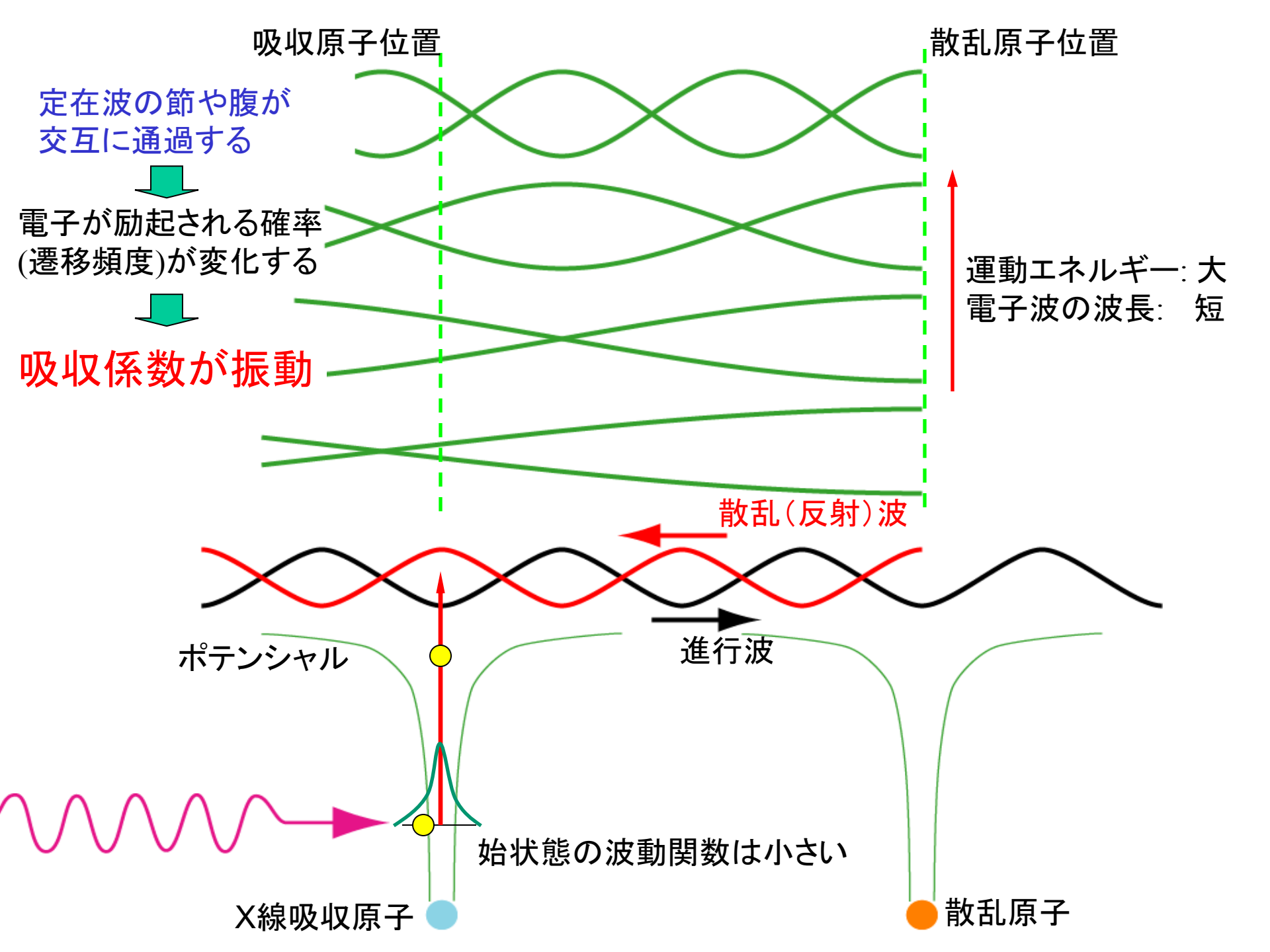
進行波

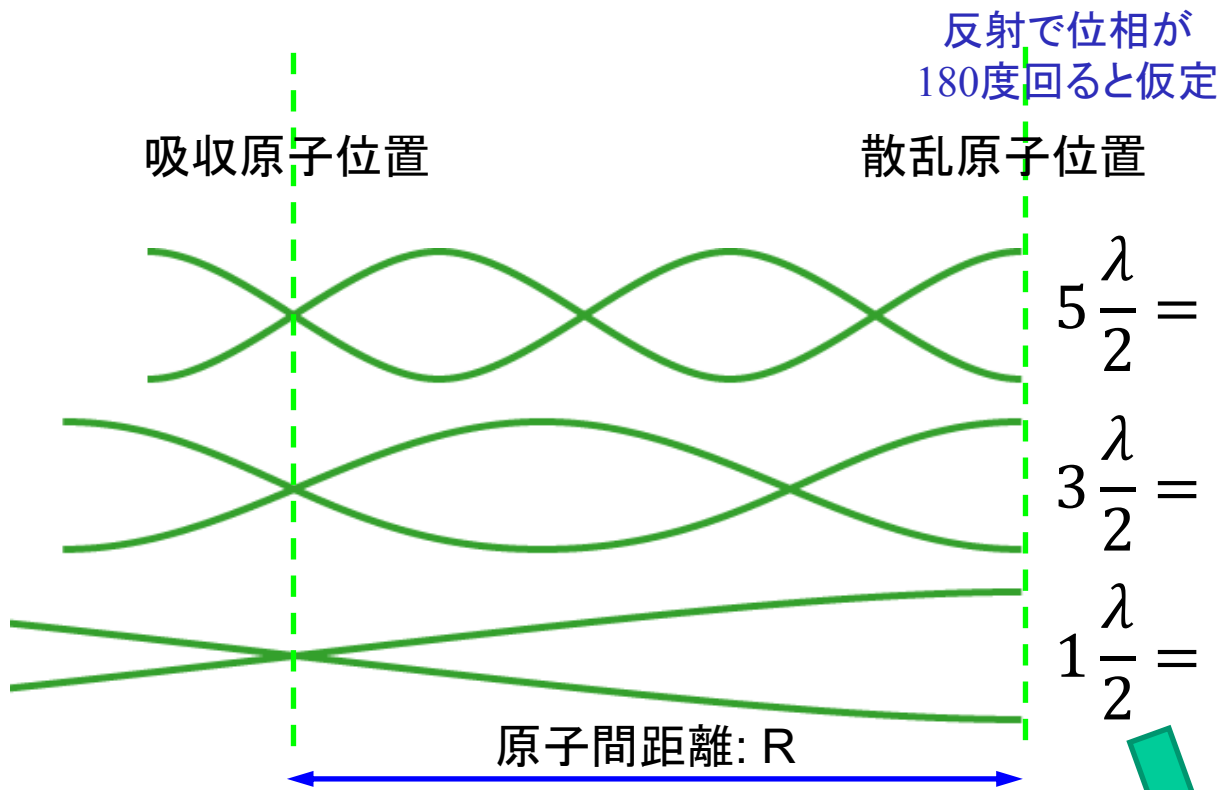
ポテンシャル

始状態の波動関数は小さい

X線吸収原子

散乱原子





全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

$$k = 5 \frac{2\pi}{4R}$$

$$k = 3 \frac{2\pi}{4R}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{2\pi}{4R}$$

$$5 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

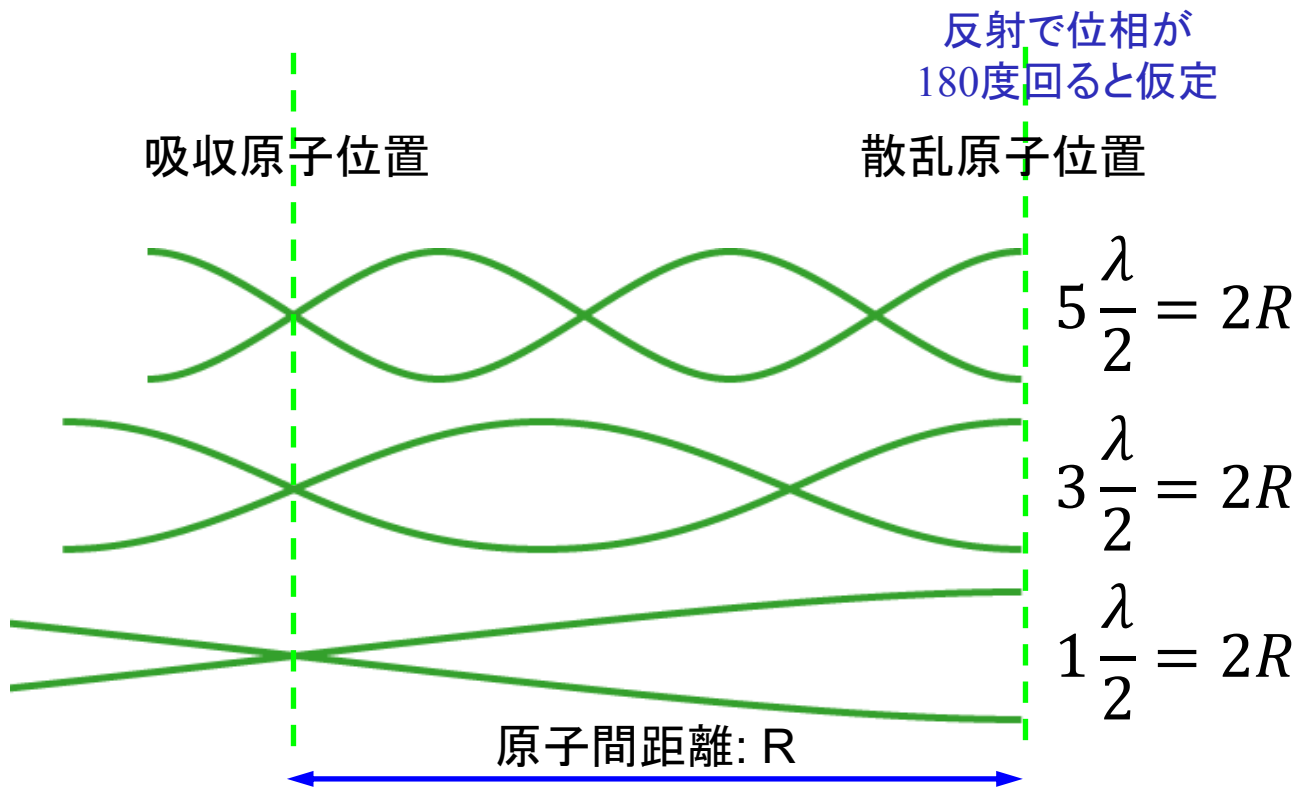
$$3 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

$$1 \frac{\lambda}{2} = 2R$$

$$\lambda = \frac{4}{5} R$$

$$\lambda = \frac{4}{3} R$$

$$\lambda = \frac{4}{1} R$$

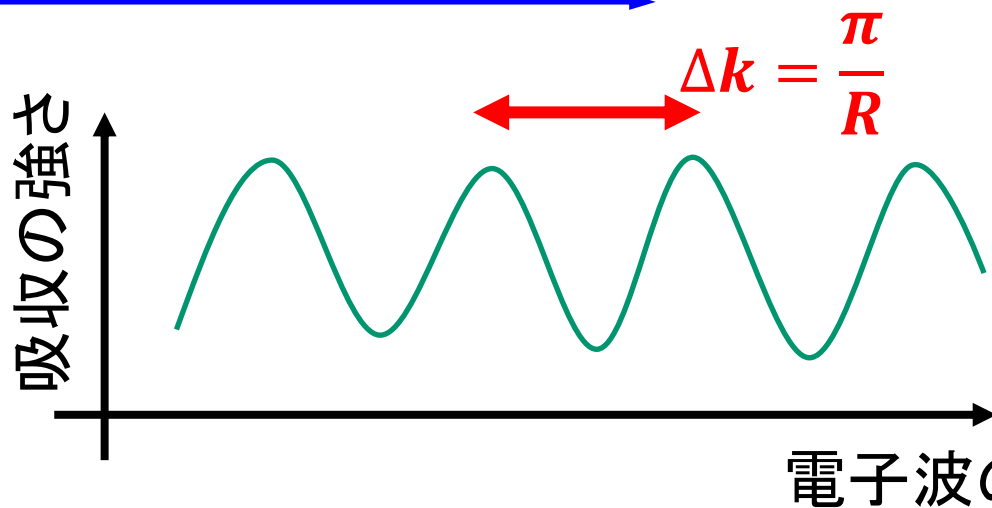


全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

$k = 5 \frac{\pi}{2R}$

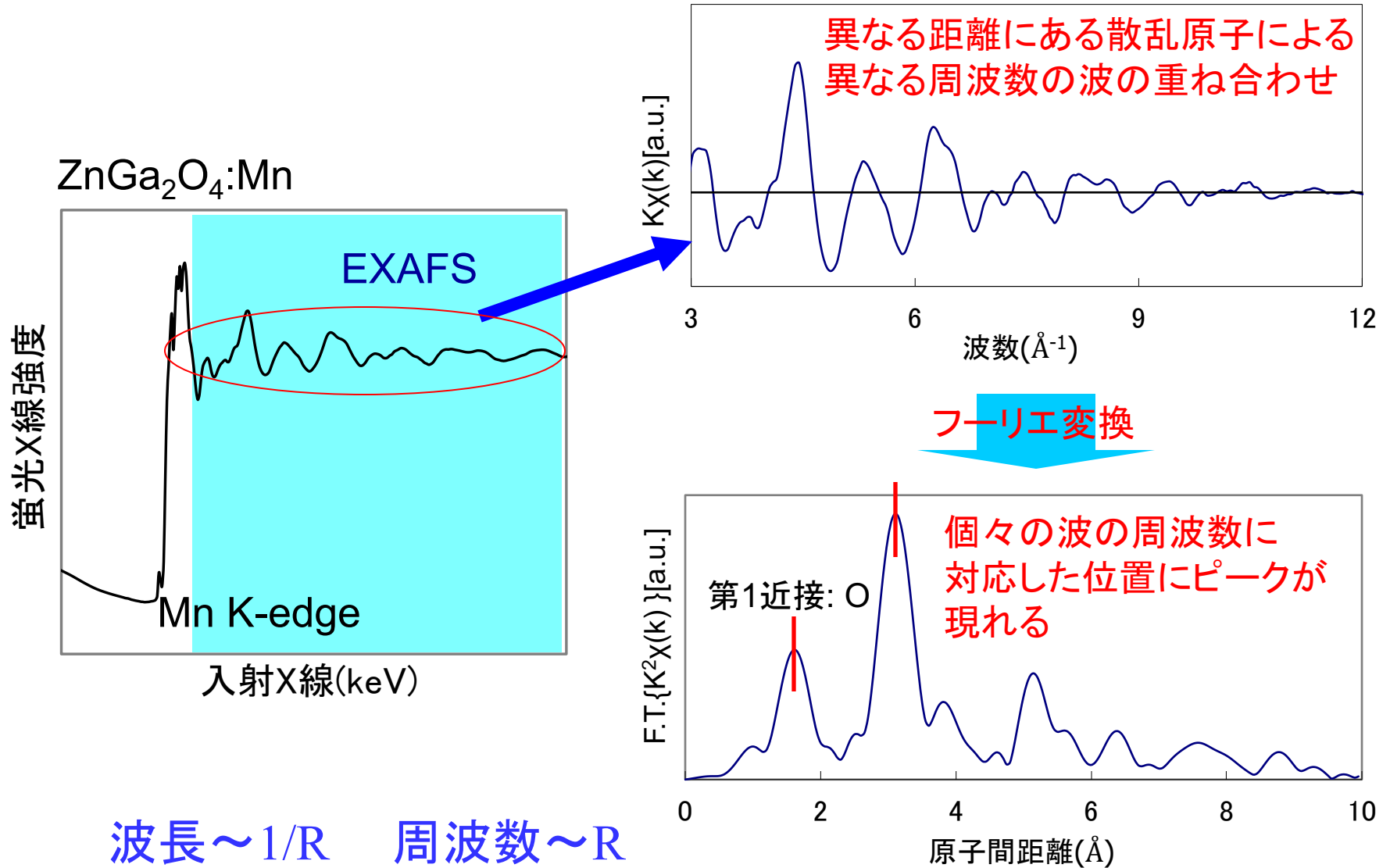
$k = 3 \frac{\pi}{2R}$

$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$



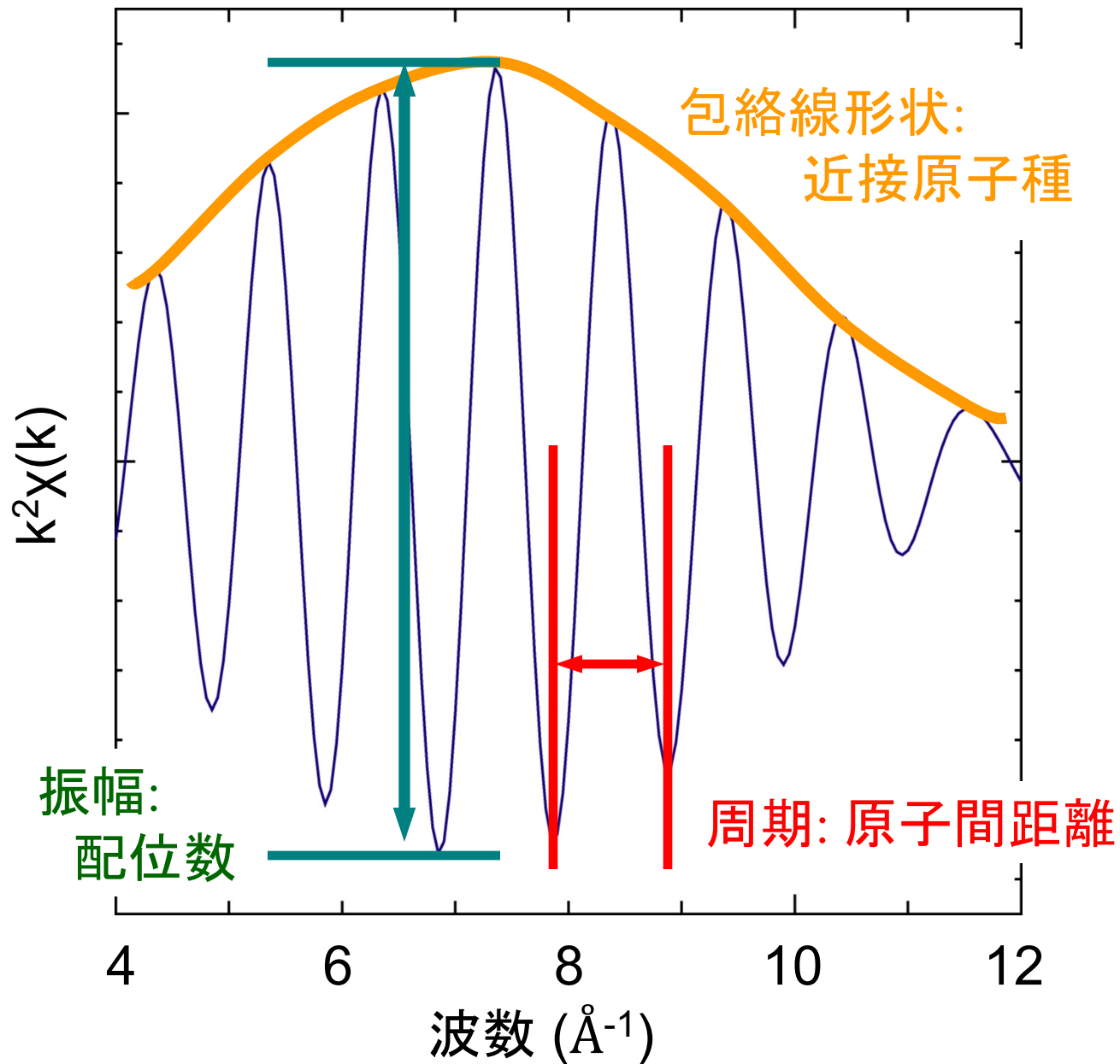
一定周期で
振動する波

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

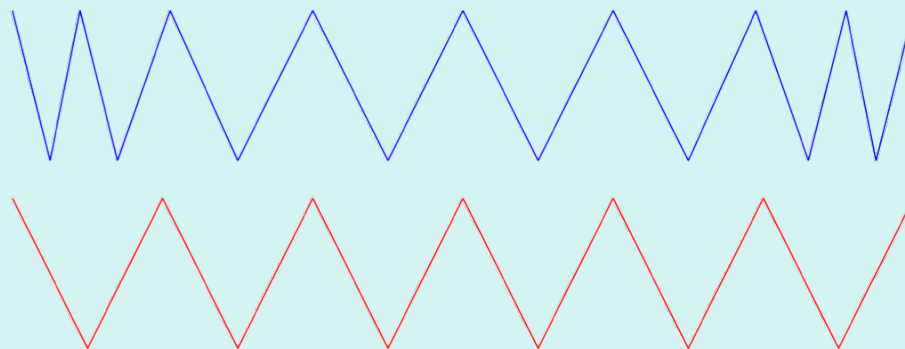


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

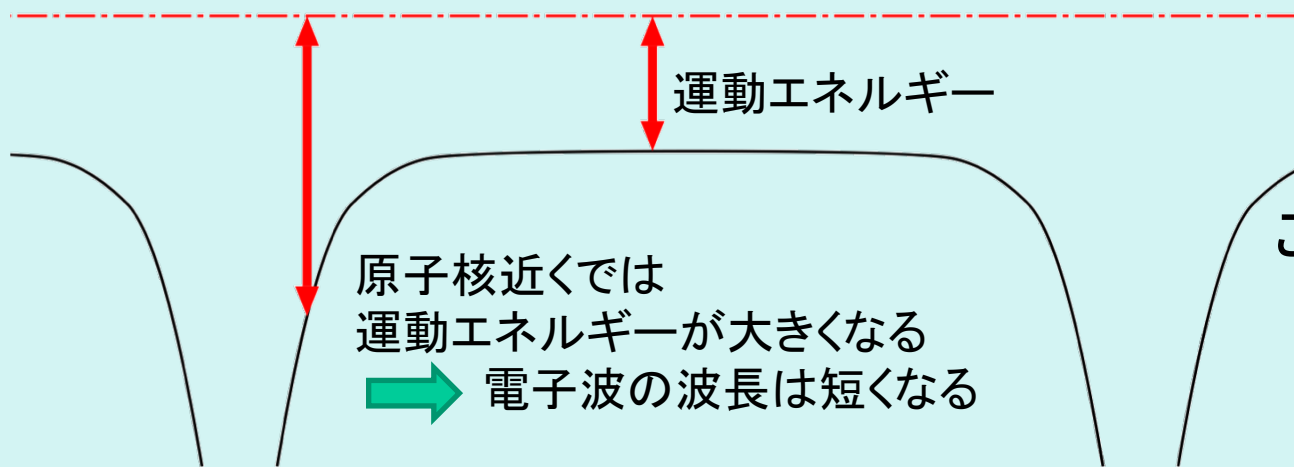


位相因子？



波長が変化するので
8周期になった

一定波長なら
6周期分だったはず



運動エネルギー

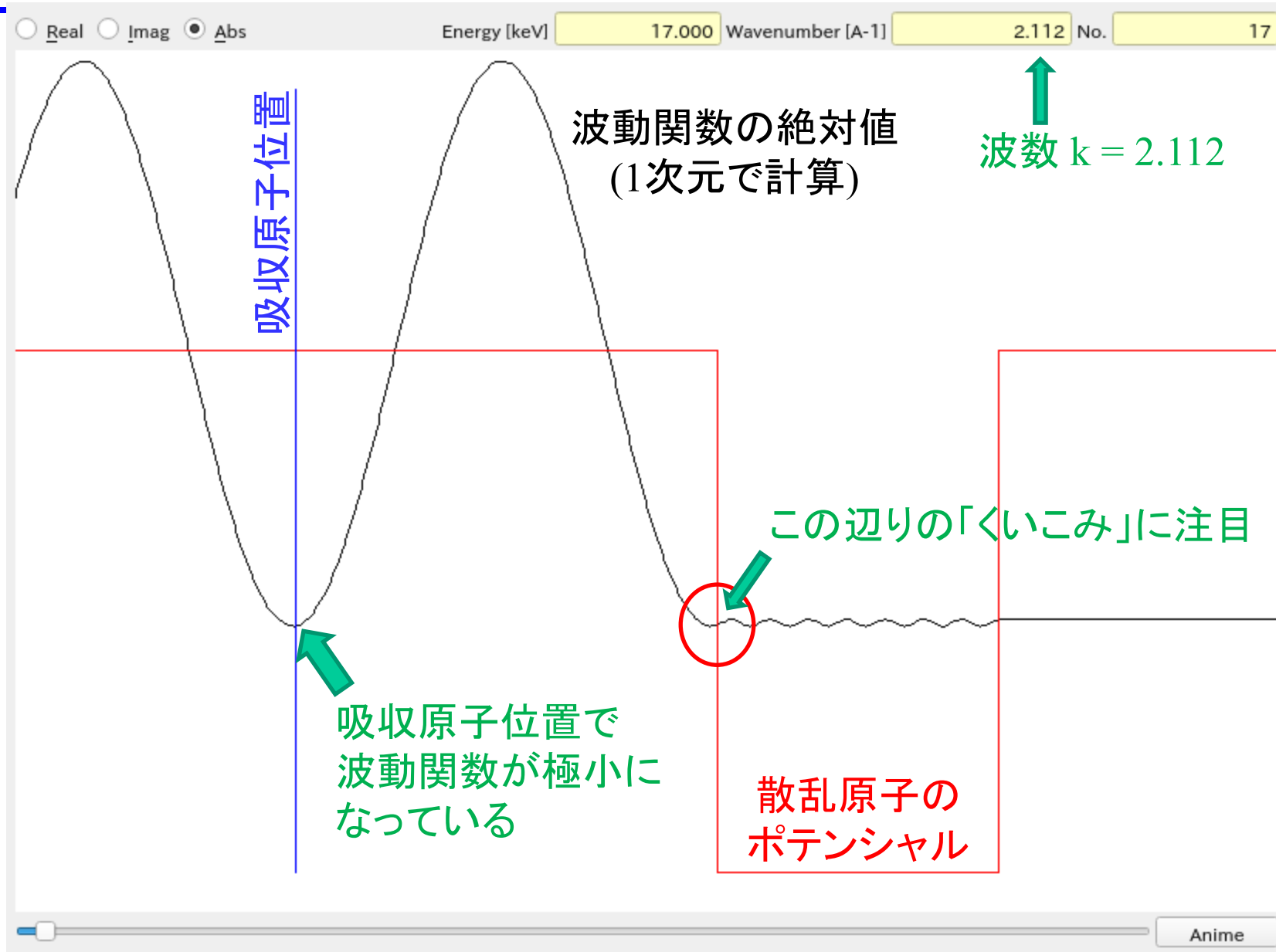
原子核近くでは
運動エネルギーが大きくなる
→ 電子波の波長は短くなる

この差が「位相因子」
(の一つの原因)

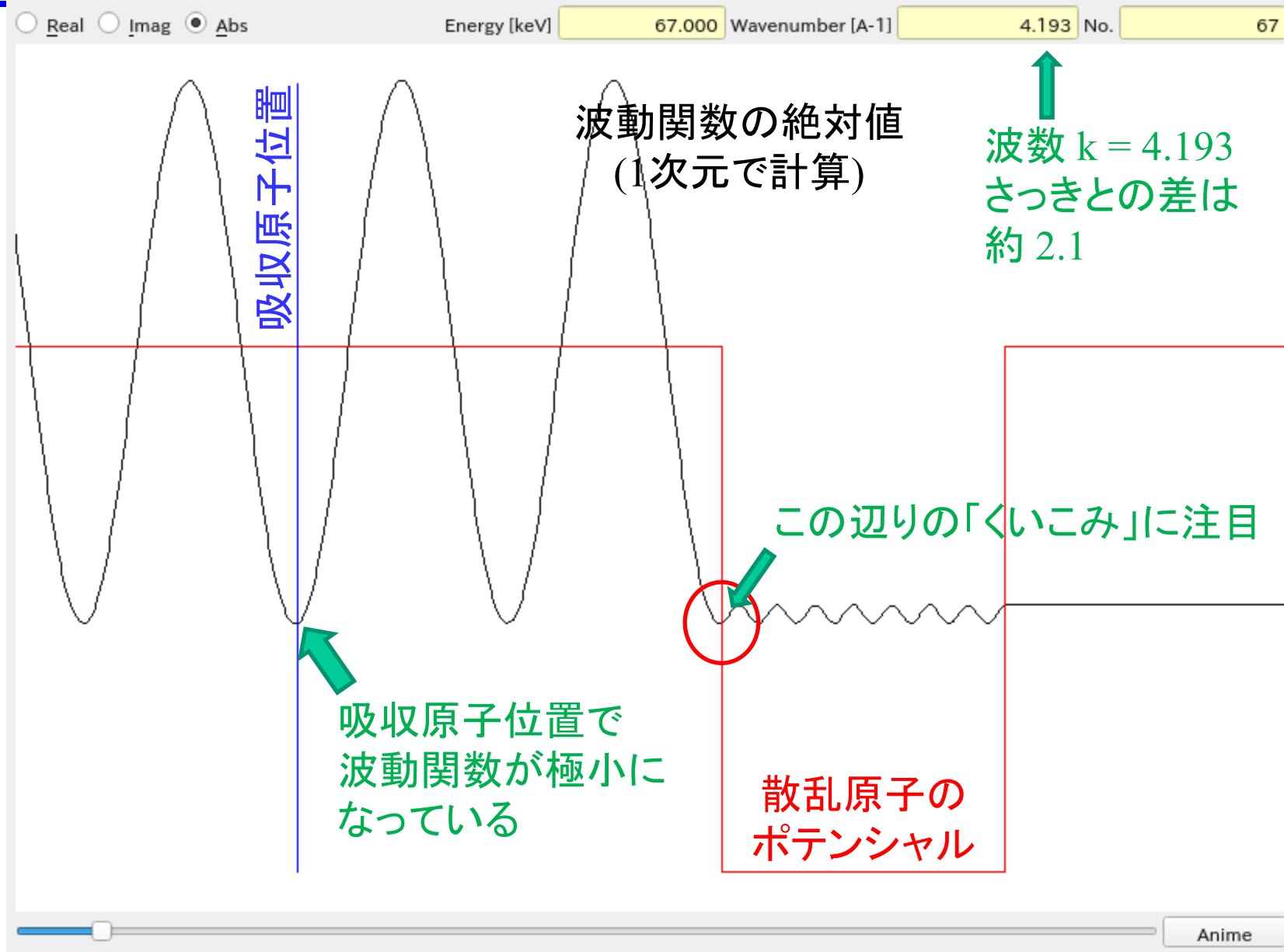
重要!!

中心原子と散乱原子で決まる。
(原子間距離や配置に依存しない)
反射することそのものによる位相変化もある。
これも原子が決まると決まる。

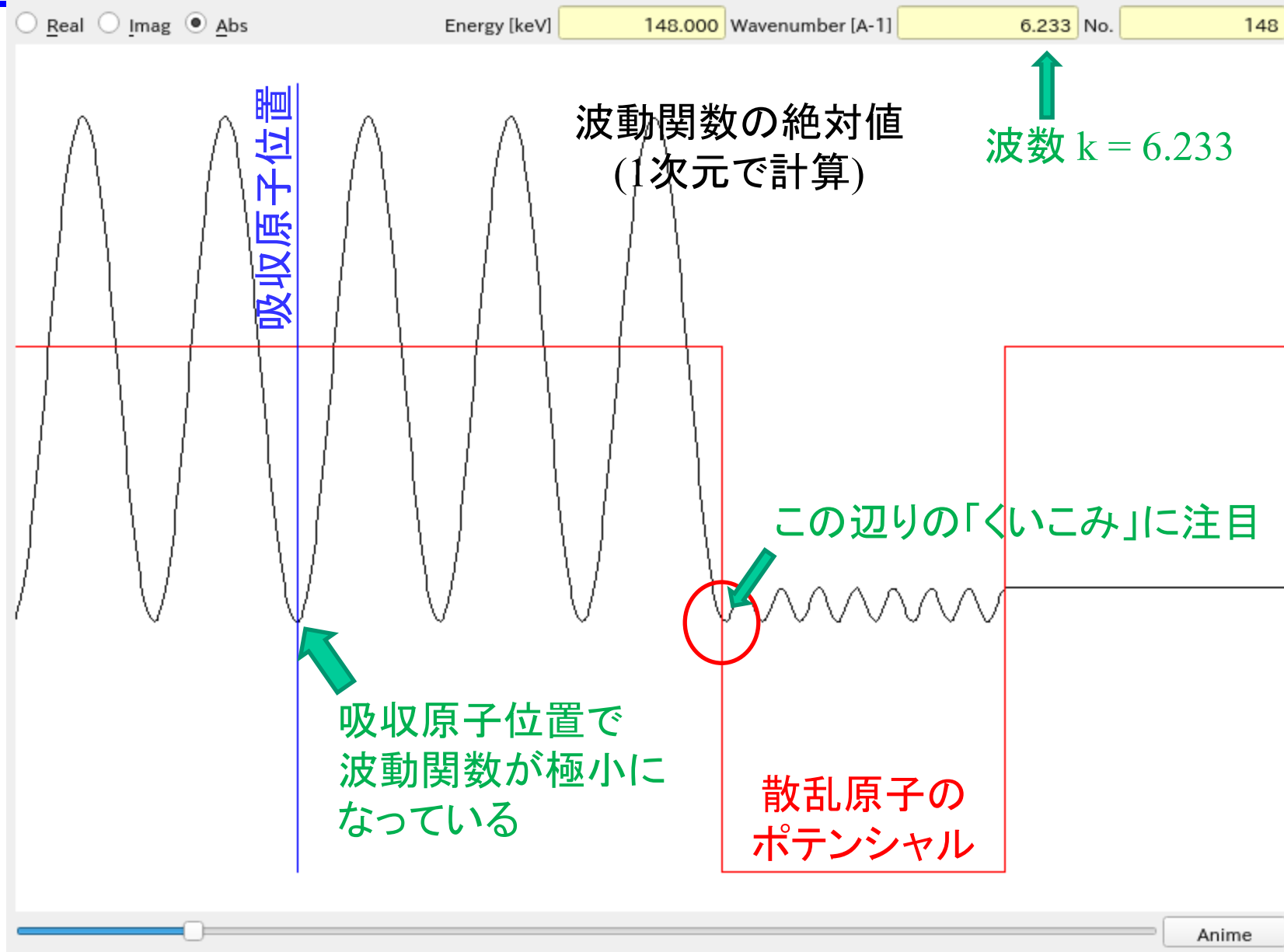
位相因子？



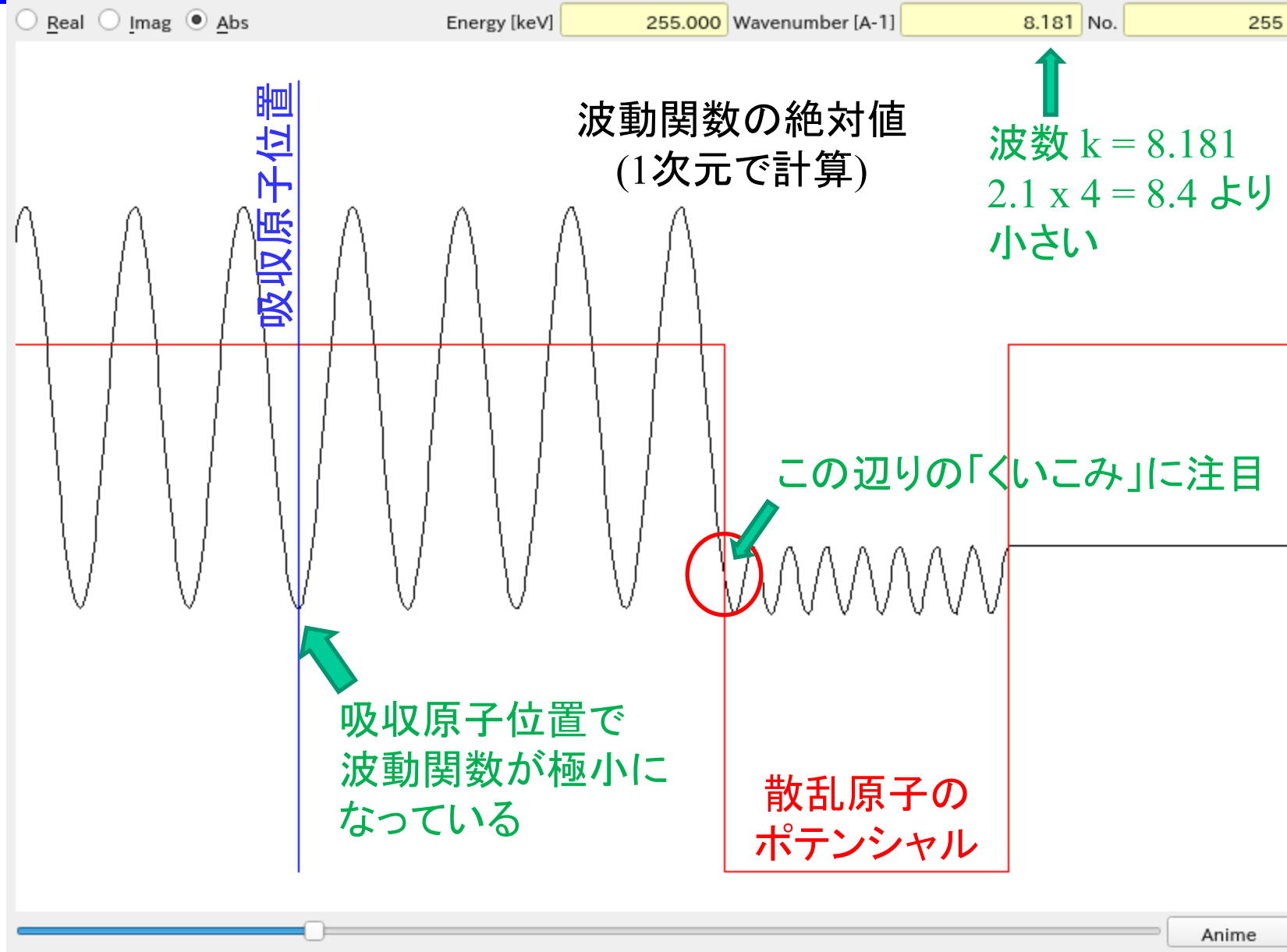
位相因子？



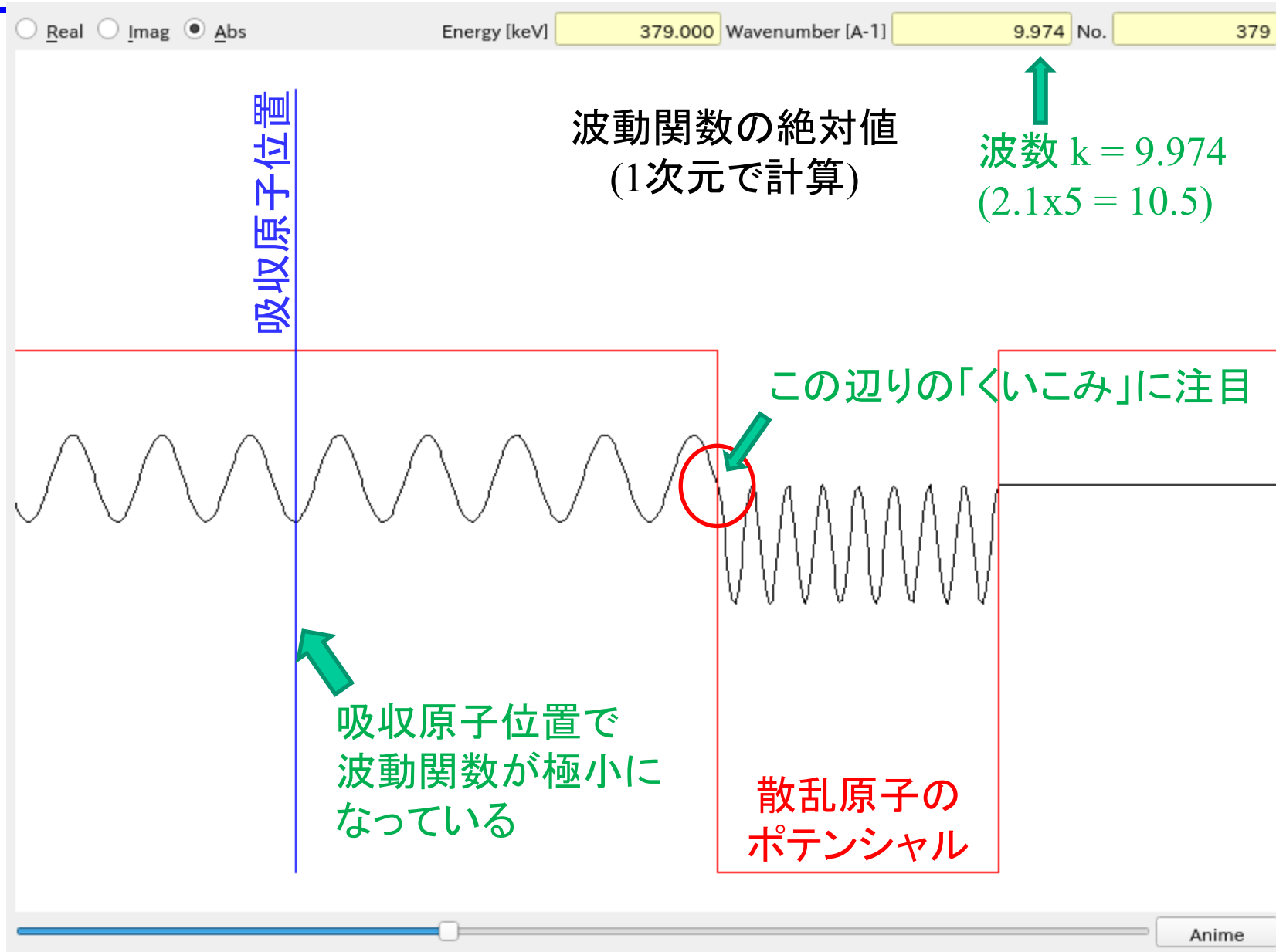
位相因子？



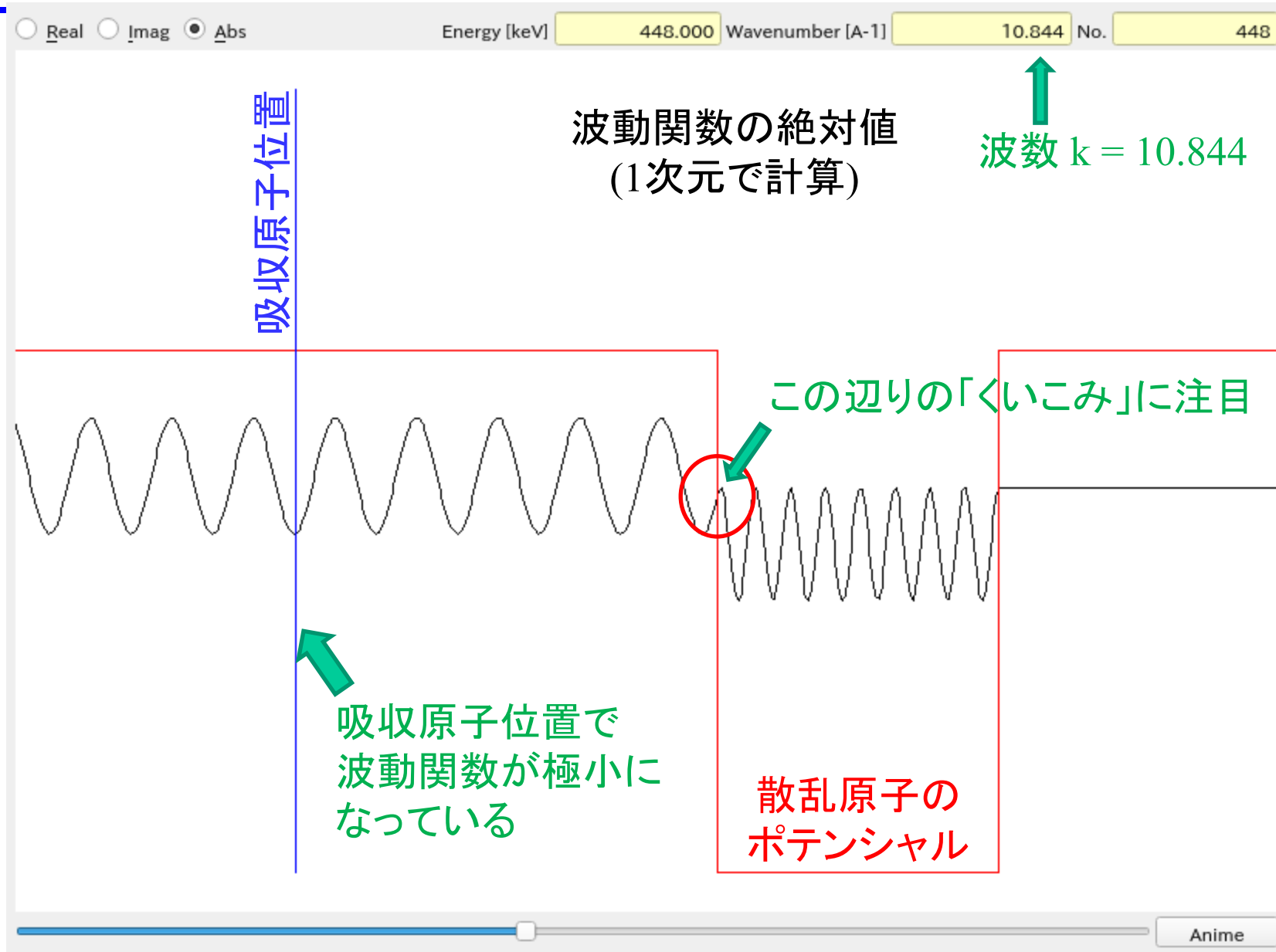
位相因子？



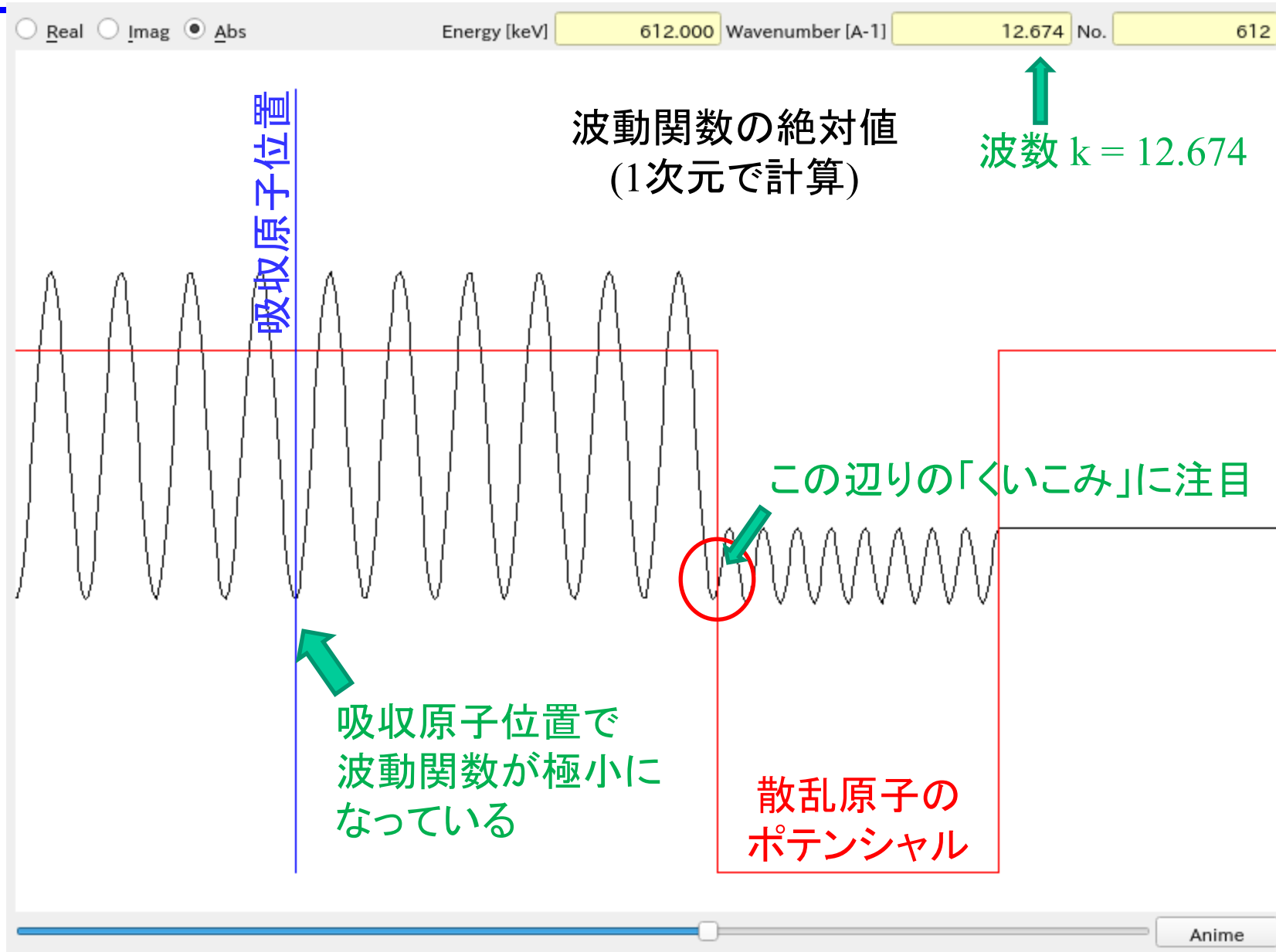
位相因子？



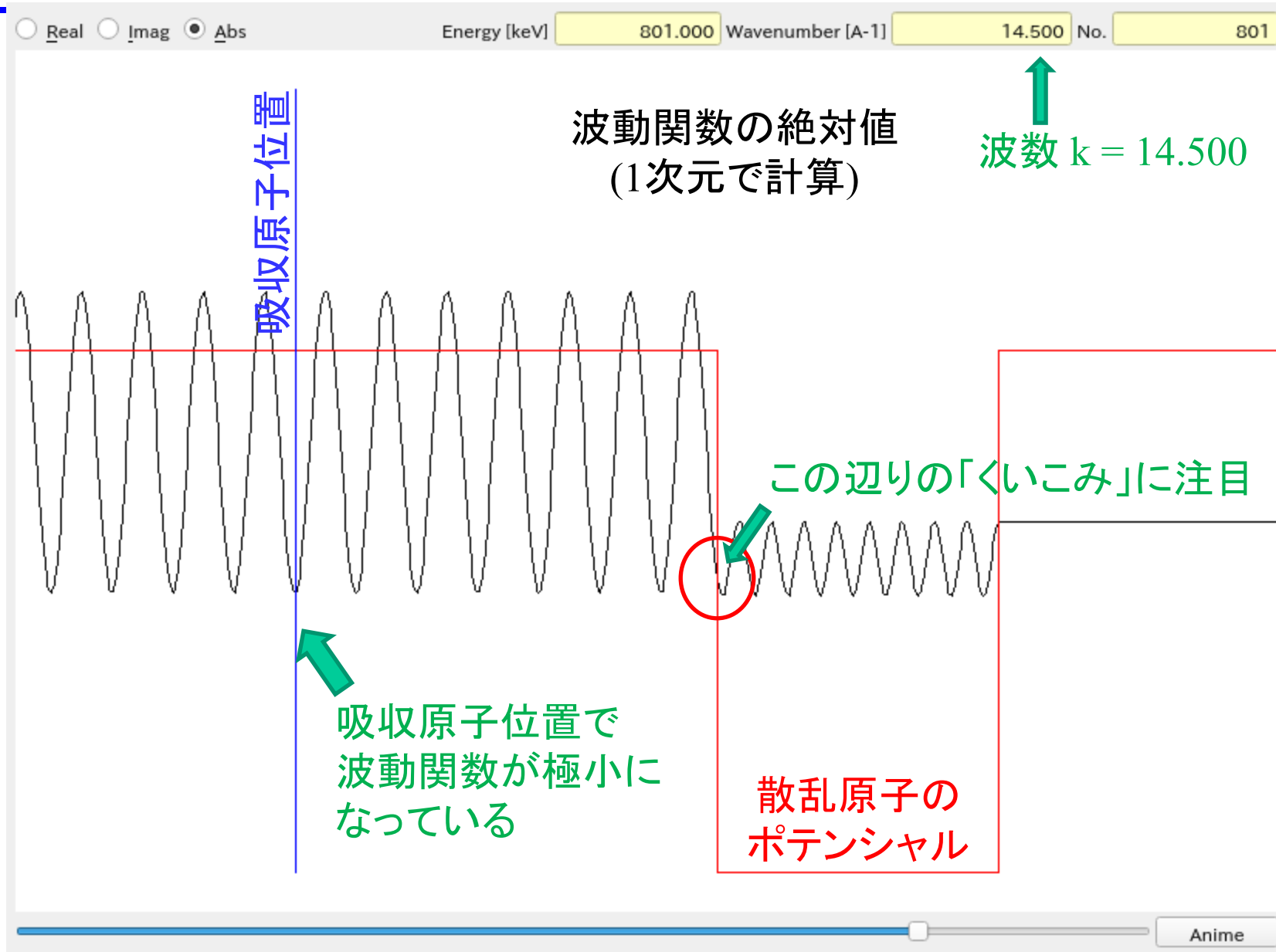
位相因子？



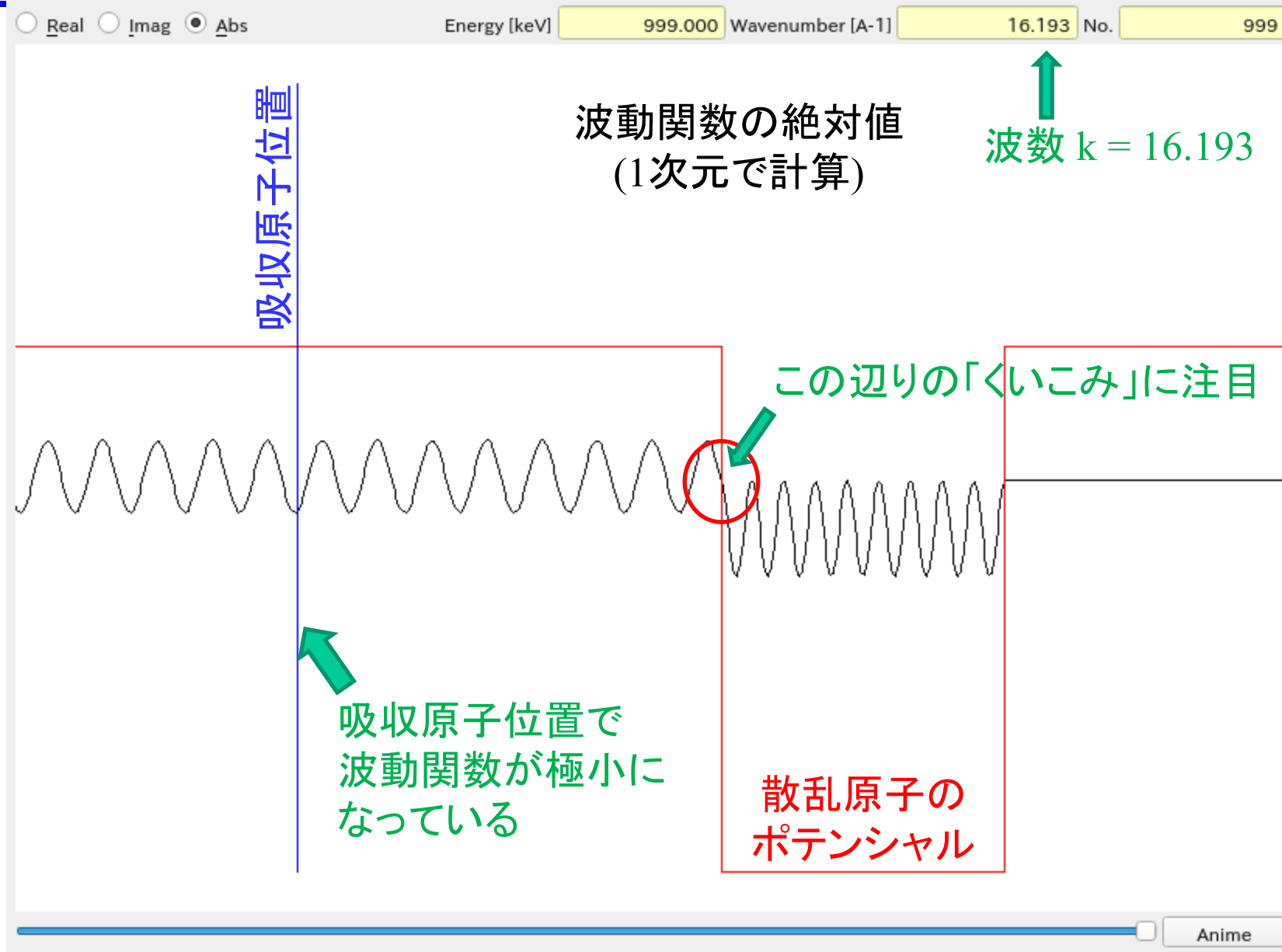
位相因子？



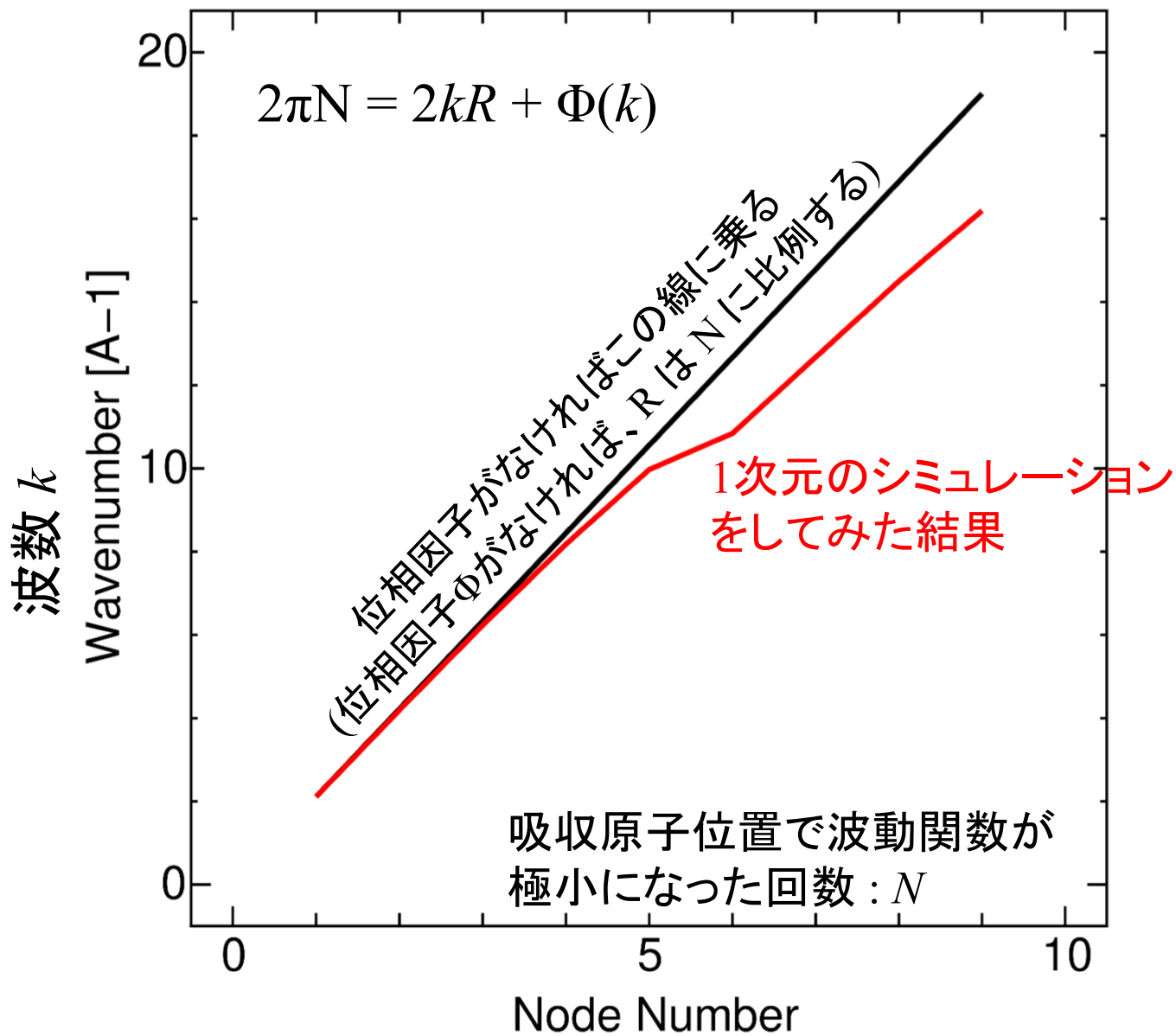
位相因子？



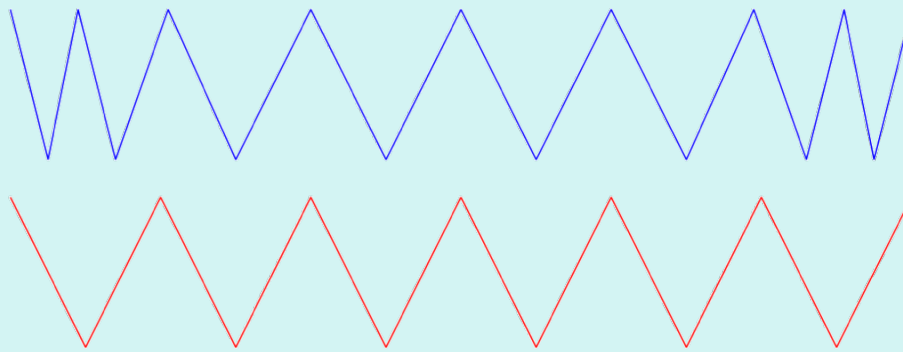
位相因子？



位相因子？

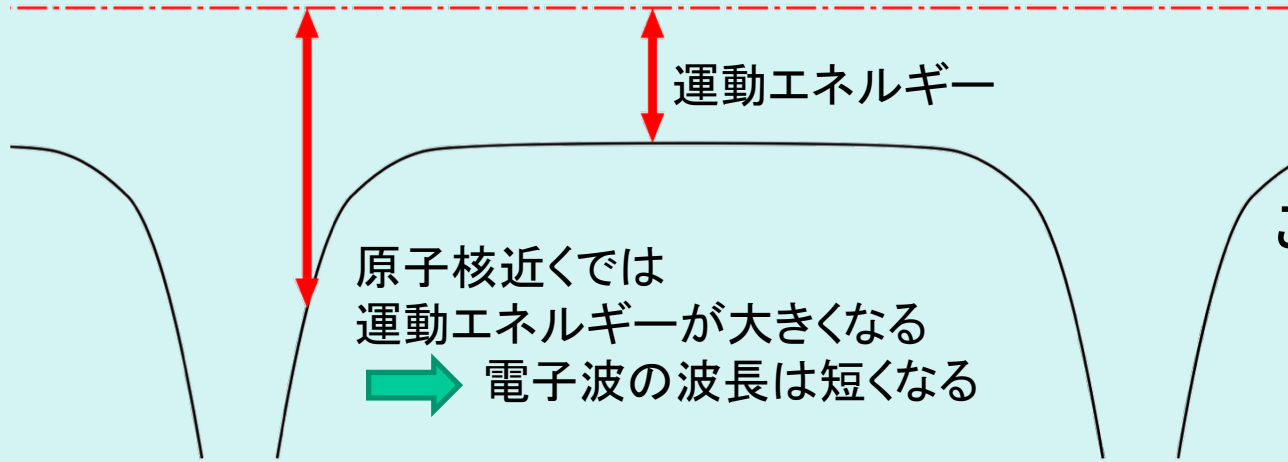


位相因子？



波長が変化するので
8周期になった

一定波長なら
6周期分だったはず



運動エネルギー

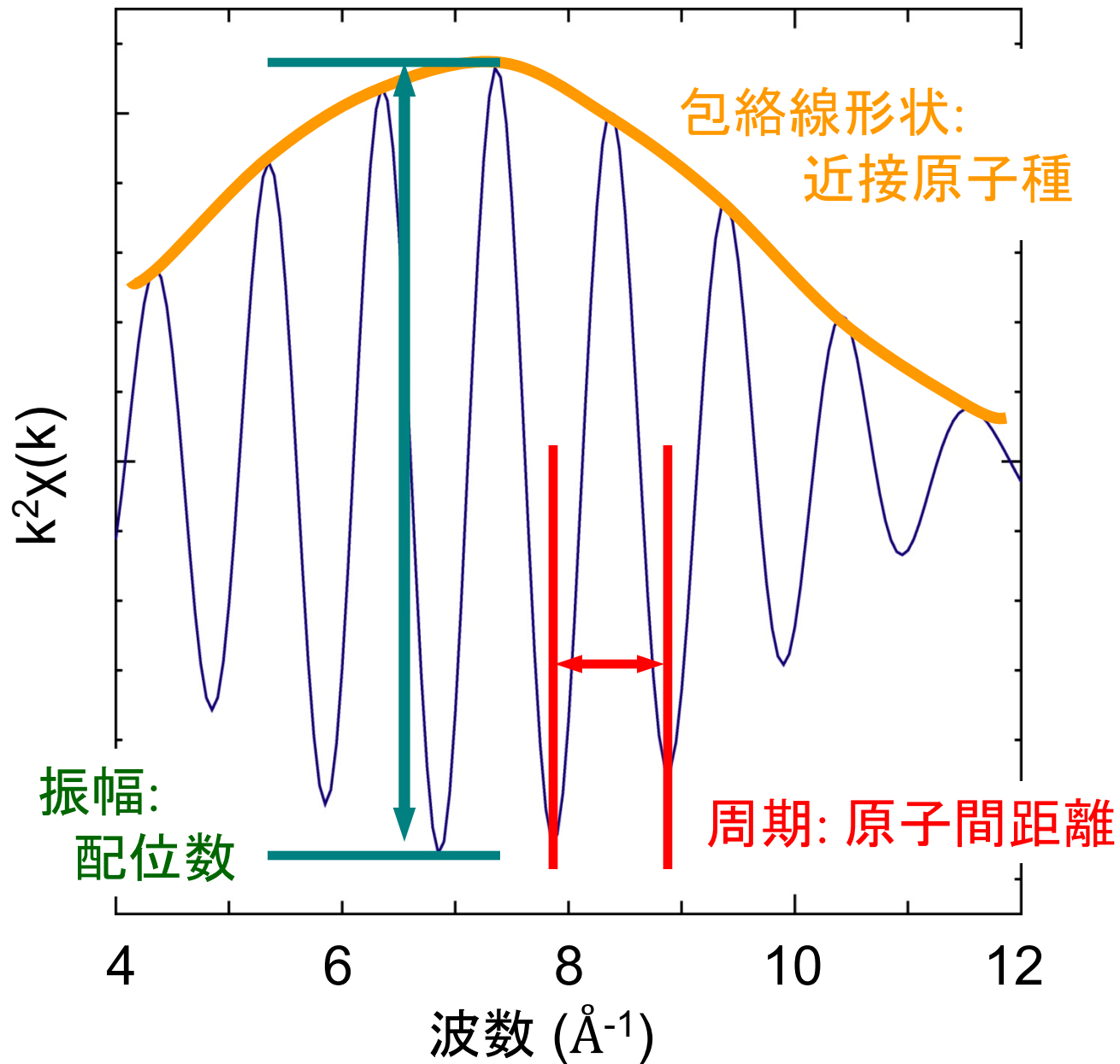
原子核近くでは
運動エネルギーが大きくなる
→ 電子波の波長は短くなる

この差が「位相因子」
(の一つの原因)

重要!!

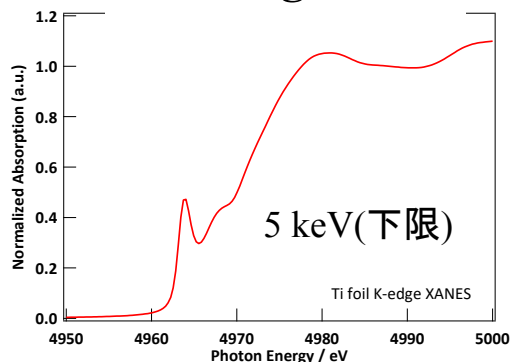
中心原子と散乱原子で決まる。
(原子間距離や配置に依存しない)
反射することそのものによる位相変化もある。
これも原子が決まると決まる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

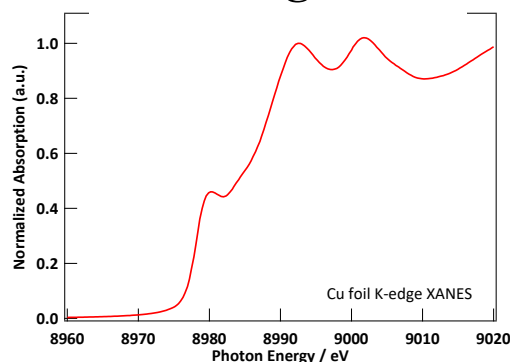


典型的な金属箔のスペクトル

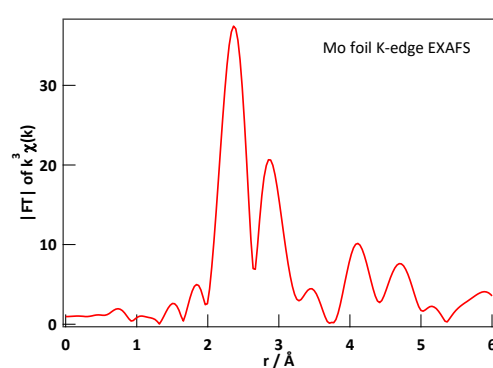
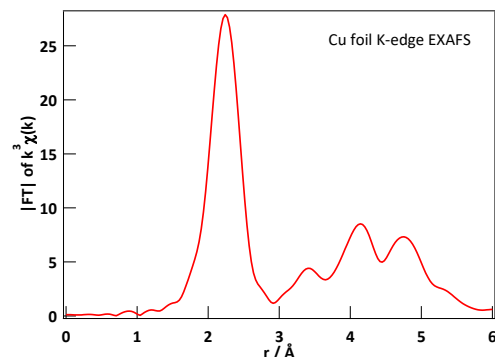
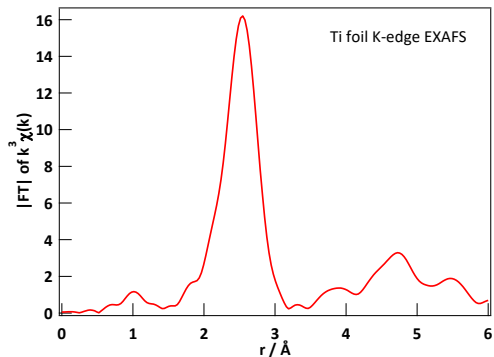
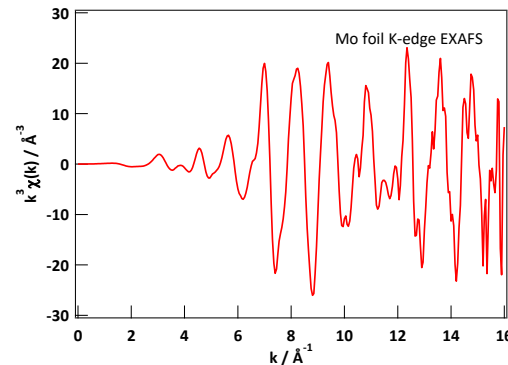
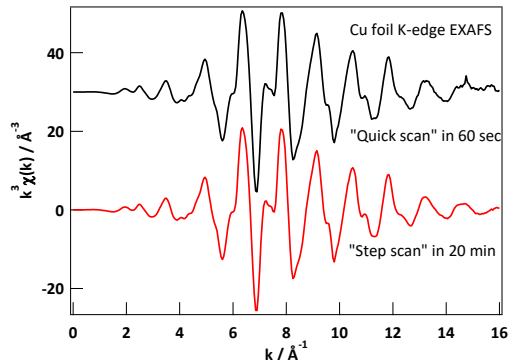
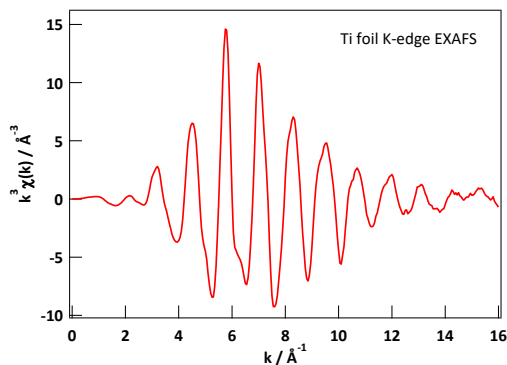
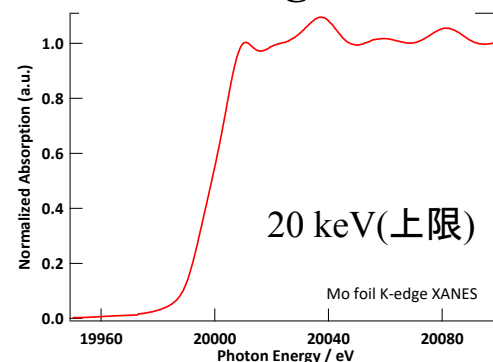
Ti K-edge XAFS



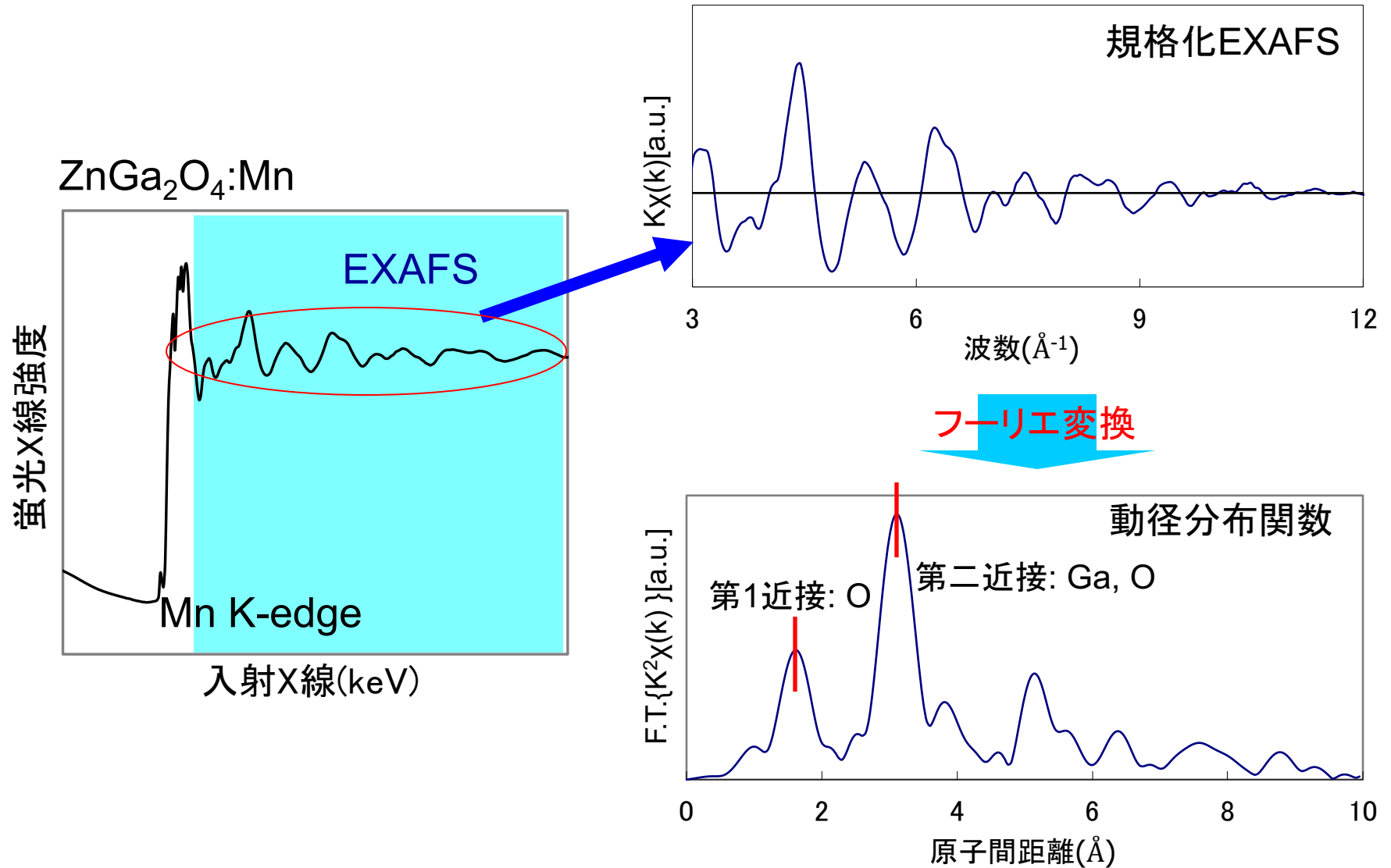
Cu K-edge XAFS



Mo K-edge XAFS

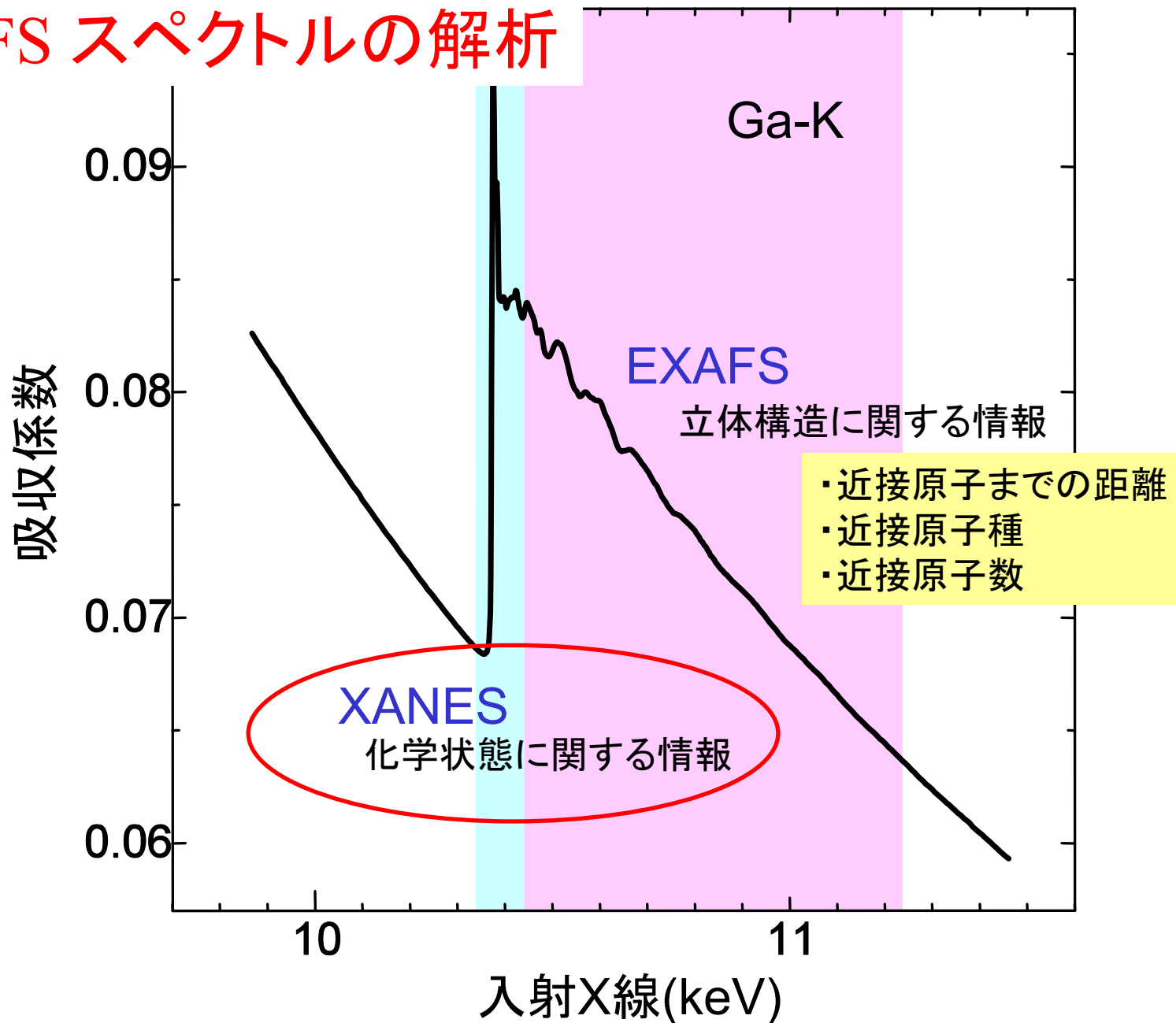


EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

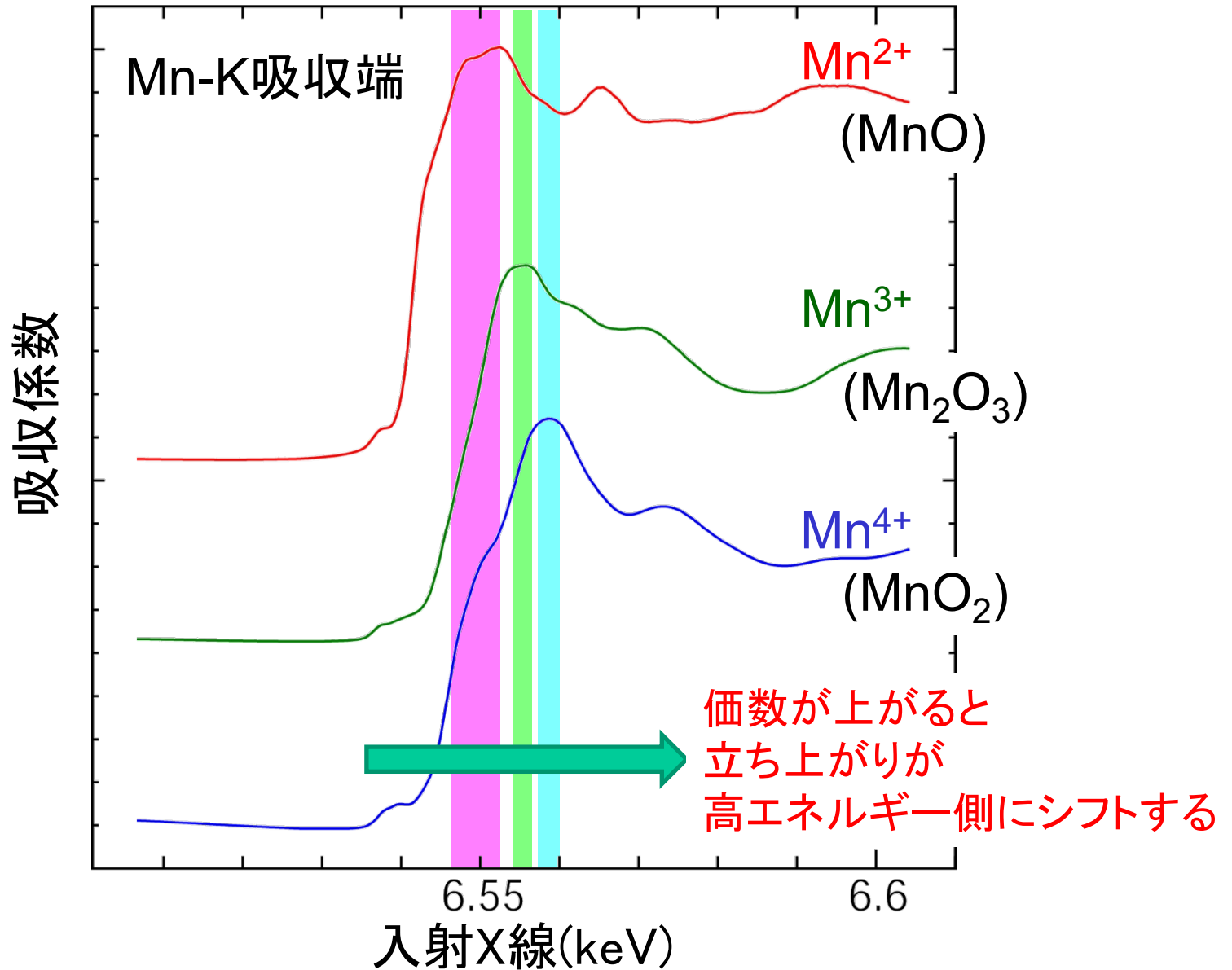


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

XAFS スペクトルの解析



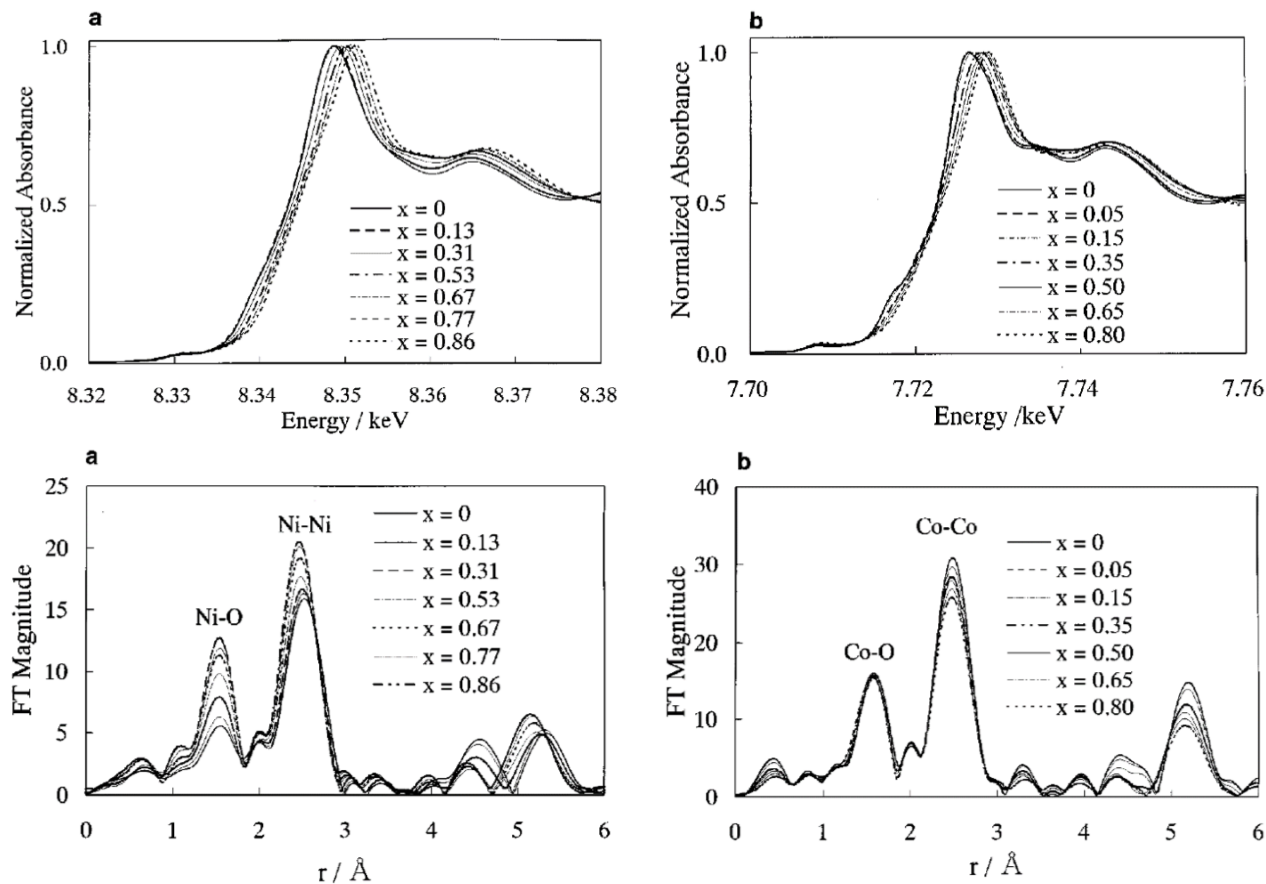
XANESに見られる変化(1): 価数



Study of the Jahn–Teller Distortion in LiNiO_2 , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,¹ Kouta Takahashi, Youhei Shiraishi, Tatsuji Nakagome, and Fumishige Nishikawa*

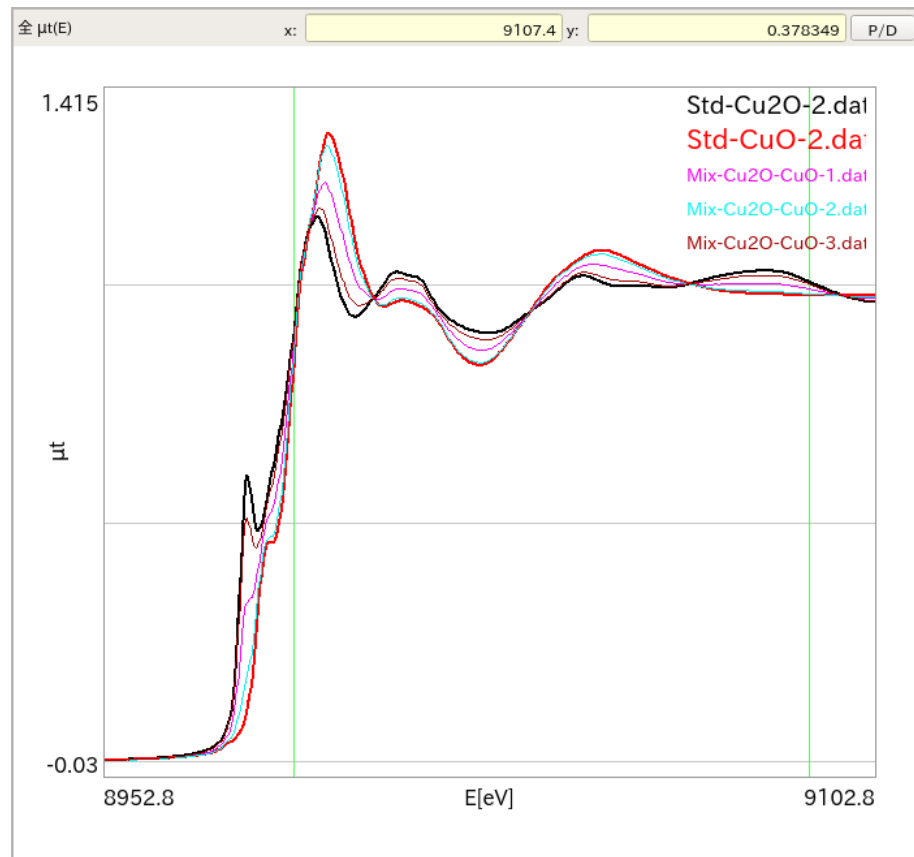
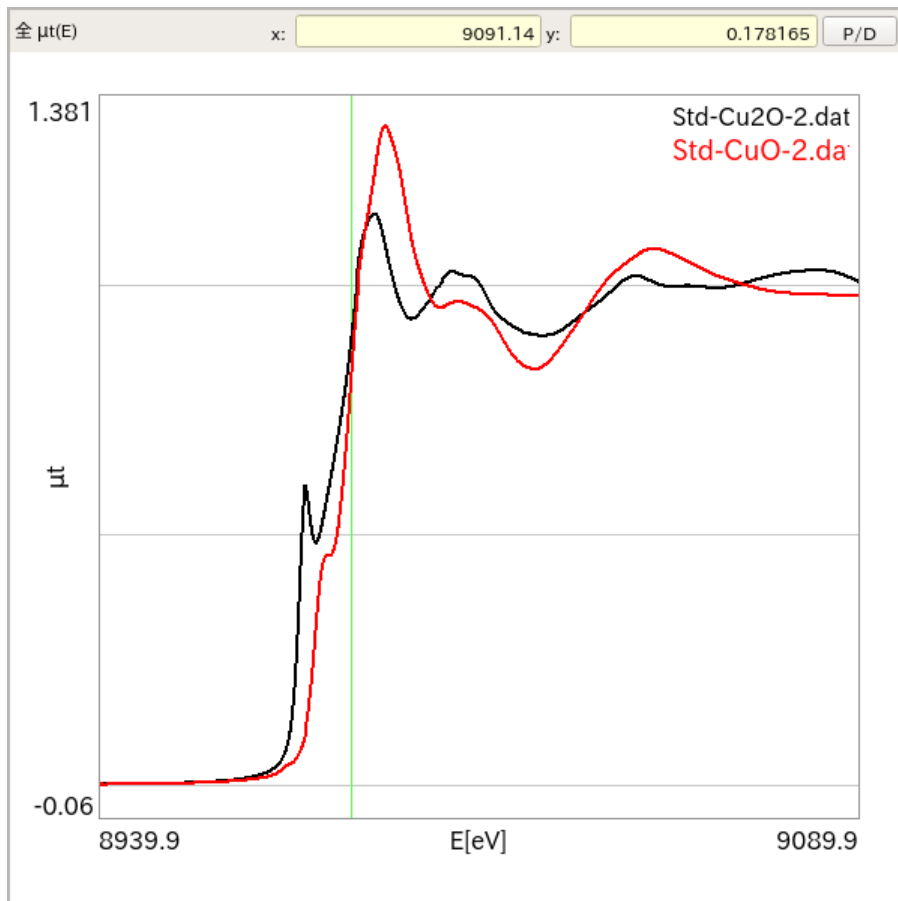
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162, Japan; and *Battery Development Laboratory, Asahi Chemical Industry, Ltd., Yako, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan



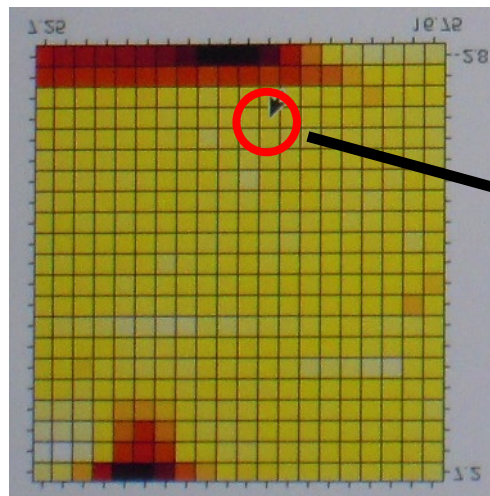
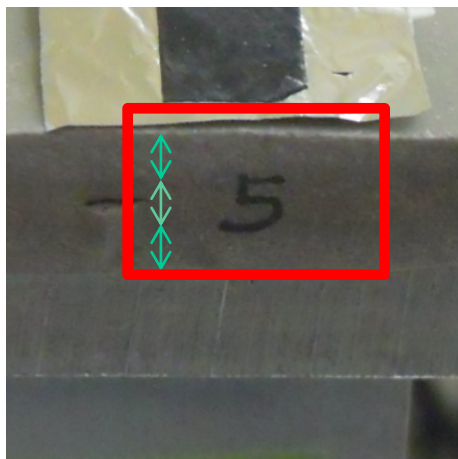
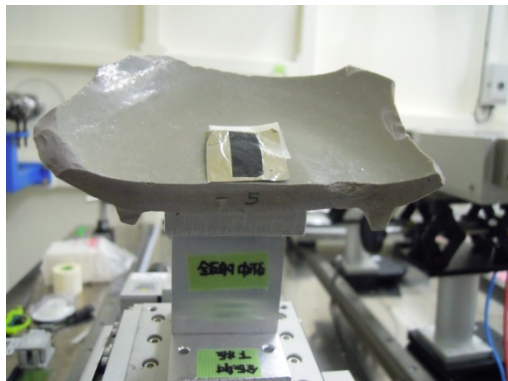
XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

EXAFSスペクトルはNiイオンは初期状態で4+2に歪んだ6配位と考えると説明できる。

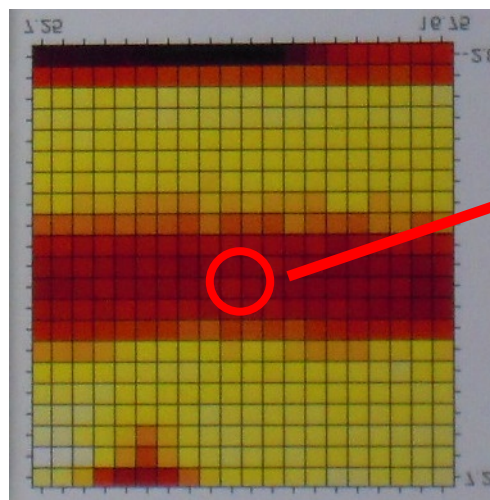
FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni K-edge and Co K-edge EXAFS spectra of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ as a function of x . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.



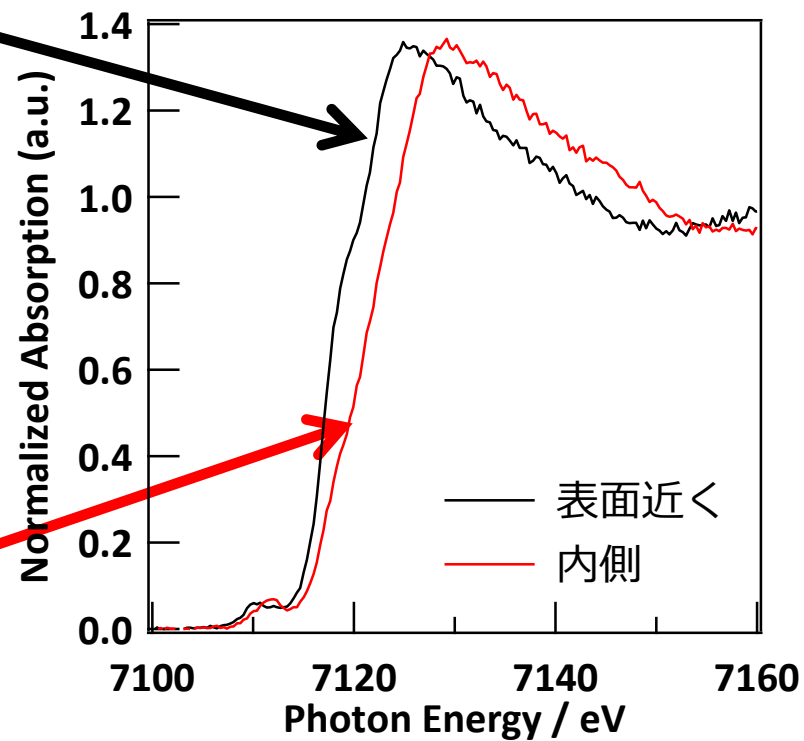
陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



全Fe(8keV励起)

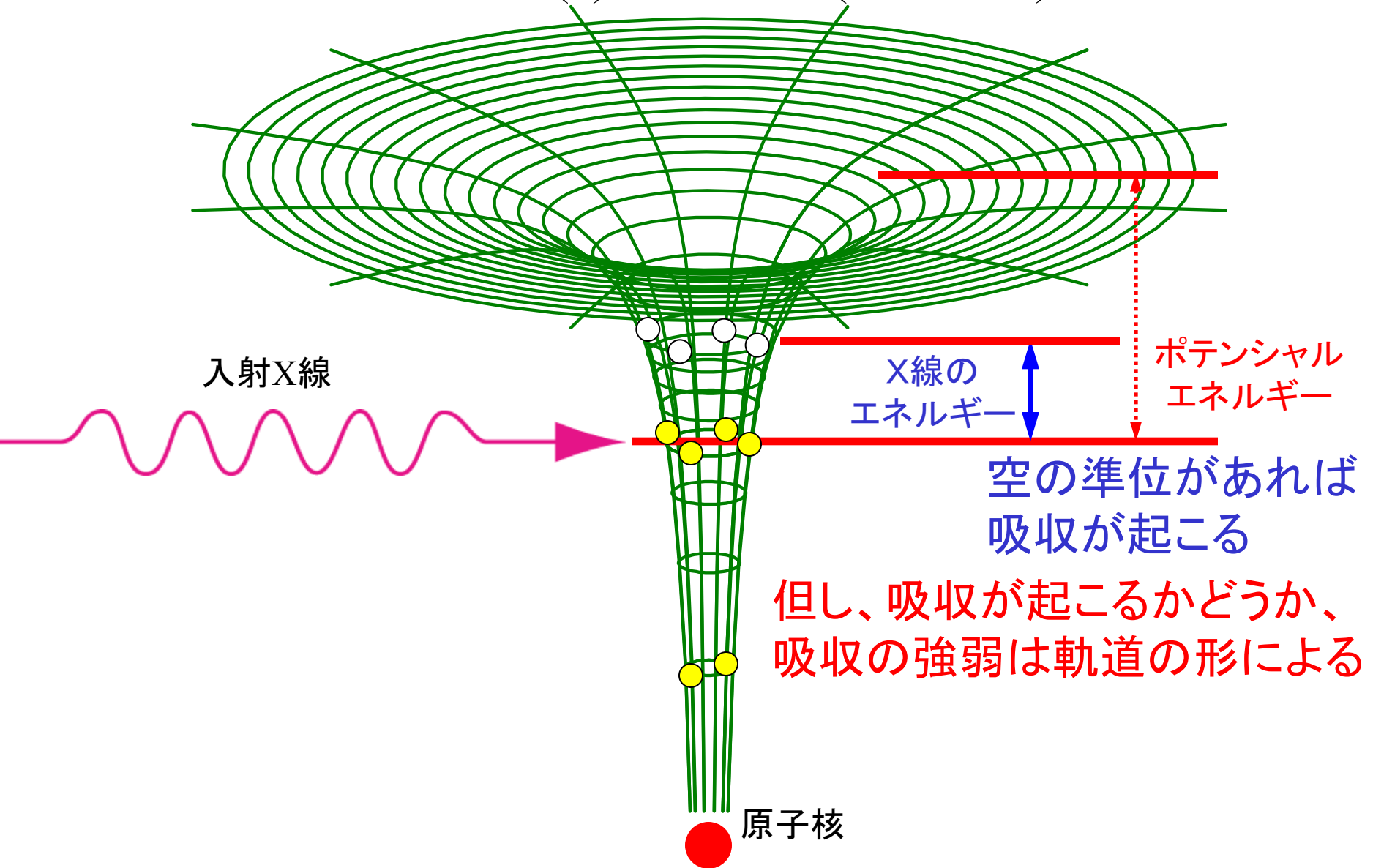


主にFe²⁺(7.12keV励起)



表面から Fe の還元が進行

XANESに見られる変化(2): 軌道形状(結合状態)



双極子近似による吸収係数

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* x \psi_i dx$$

「終」状態の波動関数

「始」状態の波動関数

「始」状態が原子に束縛された状態なら、

1) その波動関数は小さな範囲でだけ値を持つので、

終状態の波動関数の吸収原子の位置での大きさが重要

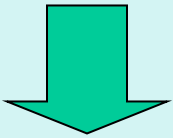

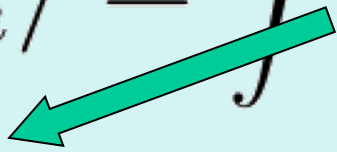
「始」状態が S 軌道、外乱部分が x (直線偏向の光) なら、

2) 「終」状態の平面波は x 方向に進行する。

3) 「終」状態が、x 方向の奇関数の時、吸収が大きくなる
偶関数の時、小さくなる。

双極子近似による吸収係数

$$\mu \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$


$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* x \psi_i dx$$


「終」状態の波動関数

「始」状態の波動関数

「始」状態が S 軌道、外乱部分が x (直線偏向の光) なら、

2) 「終」状態の平面波は x 方向に進行する。

3) 「終」状態が、x 方向の奇関数の時、吸収が大きくなる
偶関数の時、小さくなる。

1s(K殻)からの遷移 => 必ず p 軌道

2s(L3)からの遷移 => 必ず p 軌道

2p(L2, L1) => s 又は d

XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina*

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

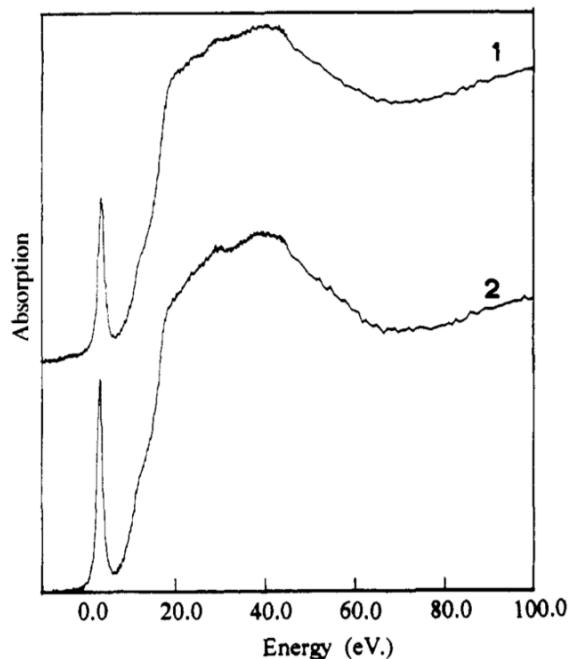


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

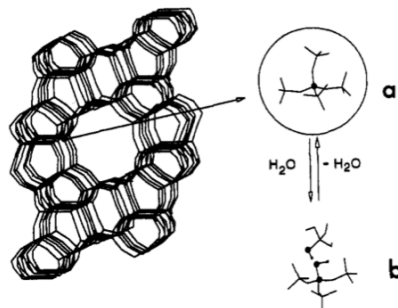


Figure 2. Silicalite framework where [TiO₄] is substituting for a [SiO₄] building unit. Inset a: [TiO₄] unit surrounded by four [SiO₄] units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

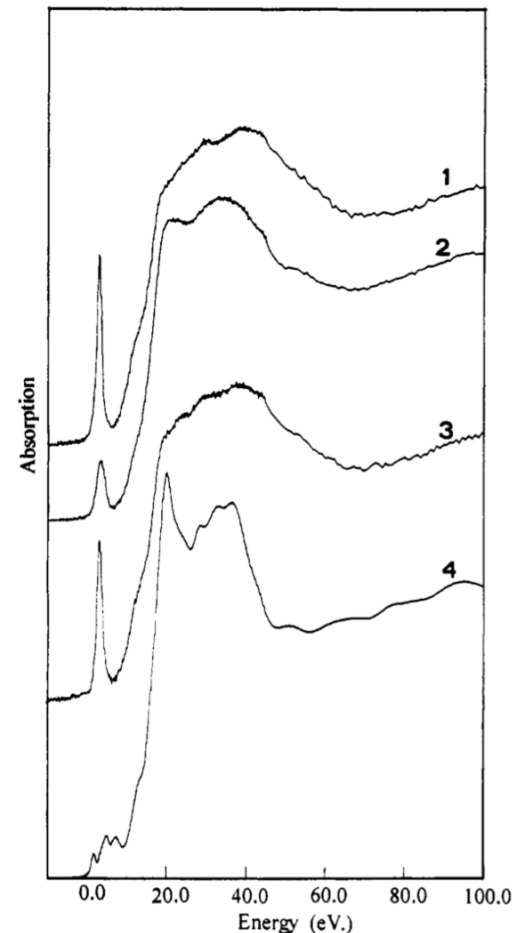


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH₃ adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH₃ (equilibrium pressure of 10⁴ Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO₂ (anatase).

Tiはシリケートの骨格に入り4配位となる。
その構造は吸湿・脱水で可逆的に変化する。
アンモニアとの反応で可逆的にアナターゼに近い構造を作る。

EXAFS測定可能な元素

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	0		
1s	H															He		
2s	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3s	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4s	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra	A															

○ 1s, 2s, 3s, 4s orbitals (blue circles)
○ 3d orbitals (red circle)
○ 2p, 3p orbitals (blue circles)
○ 4p orbitals (red circle)

↓
3d

L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



K吸収端



L吸収端

XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina*

Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica, Fisica e Chimica dei Materiali,
Via P. Giuria 7, I-10125 Torino, Italy

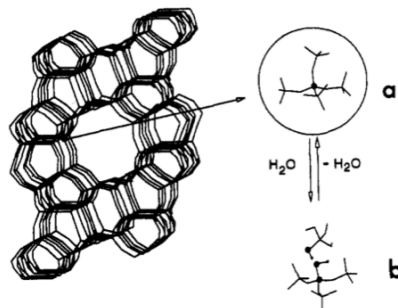
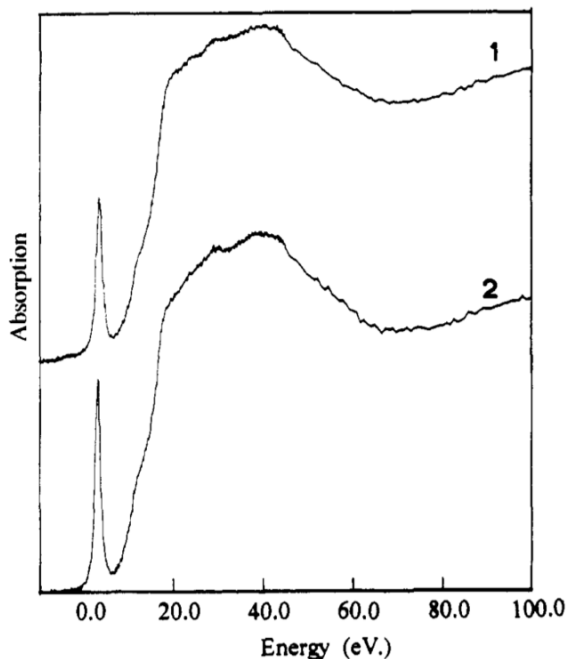


Figure 2. Silicalite framework where [TiO₄] is substituting for a [SiO₄] building unit. Inset a: [TiO₄] unit surrounded by four [SiO₄] units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

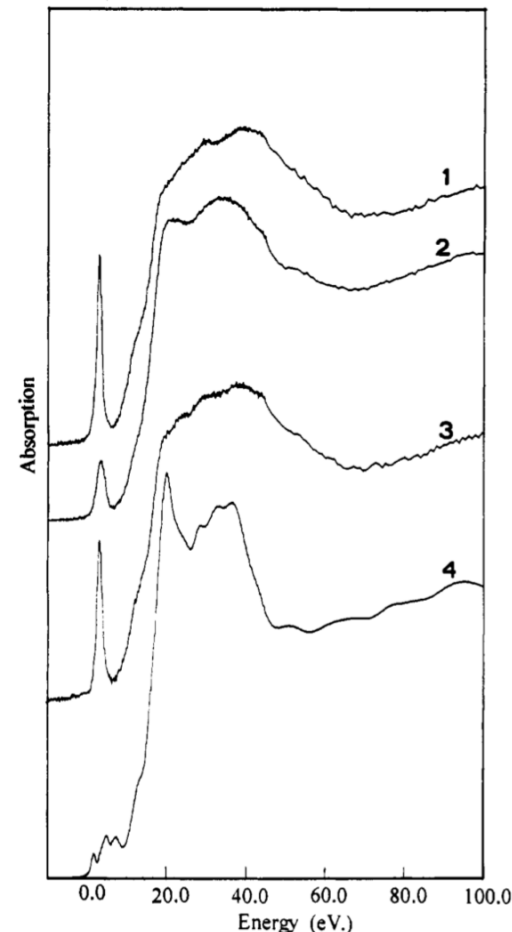


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH₃ adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH₃ (equilibrium pressure of 10⁴ Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO₂ (anatase).

物質中の Ti の 3d 軌道の「形」は、
「理想的な 3d 軌道」の「形」とは異なる。
= 他の軌道の「形」が混ざる。

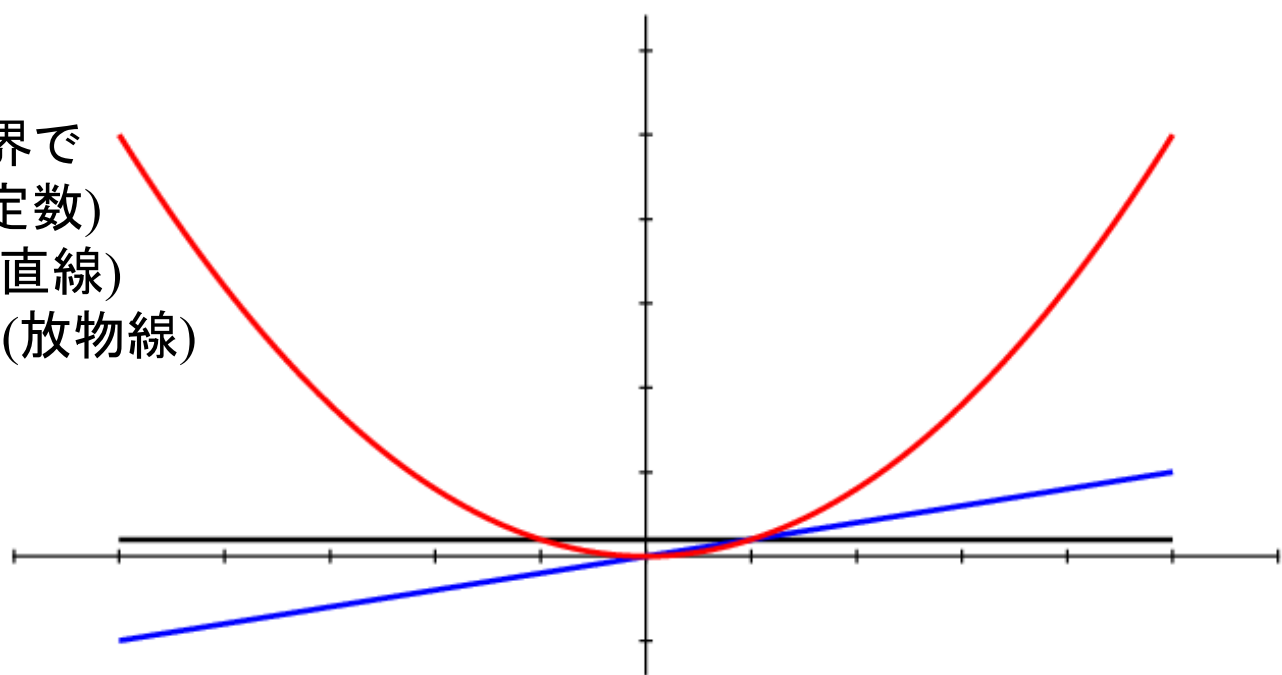
仮想の1次元世界で

s軌道： $y = a$ (定数)

p軌道： $y = bx$ (直線)

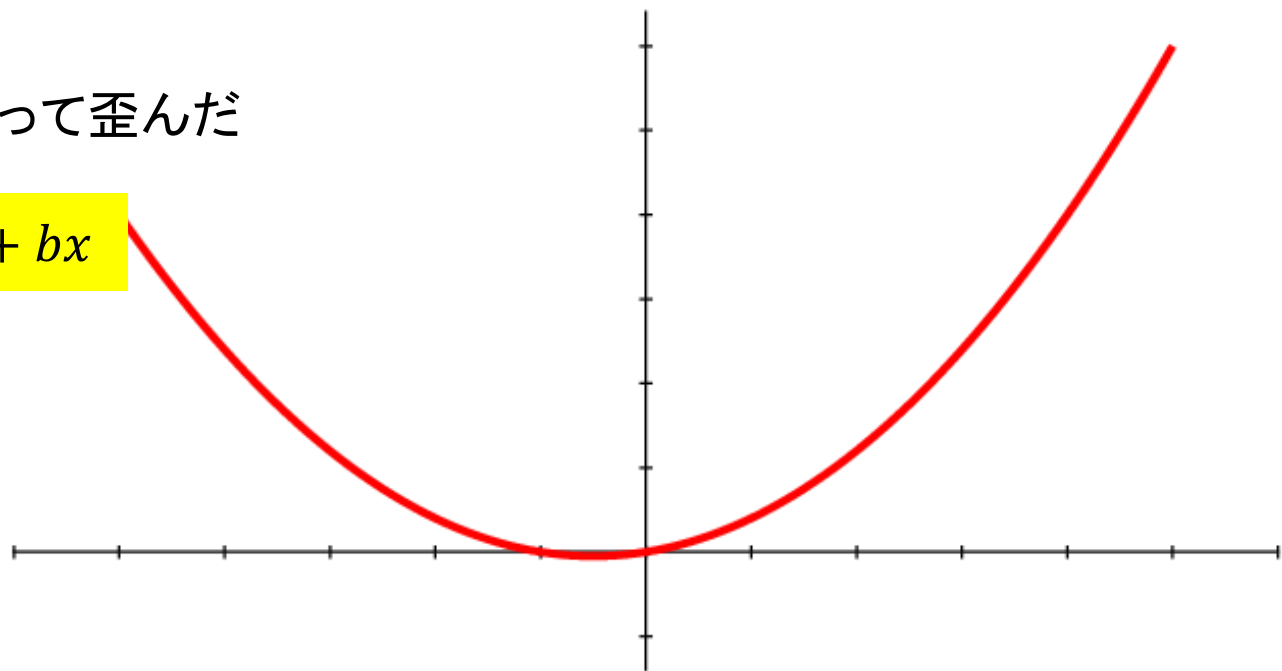
d軌道： $y = cx^2$ (放物線)

だったとする。

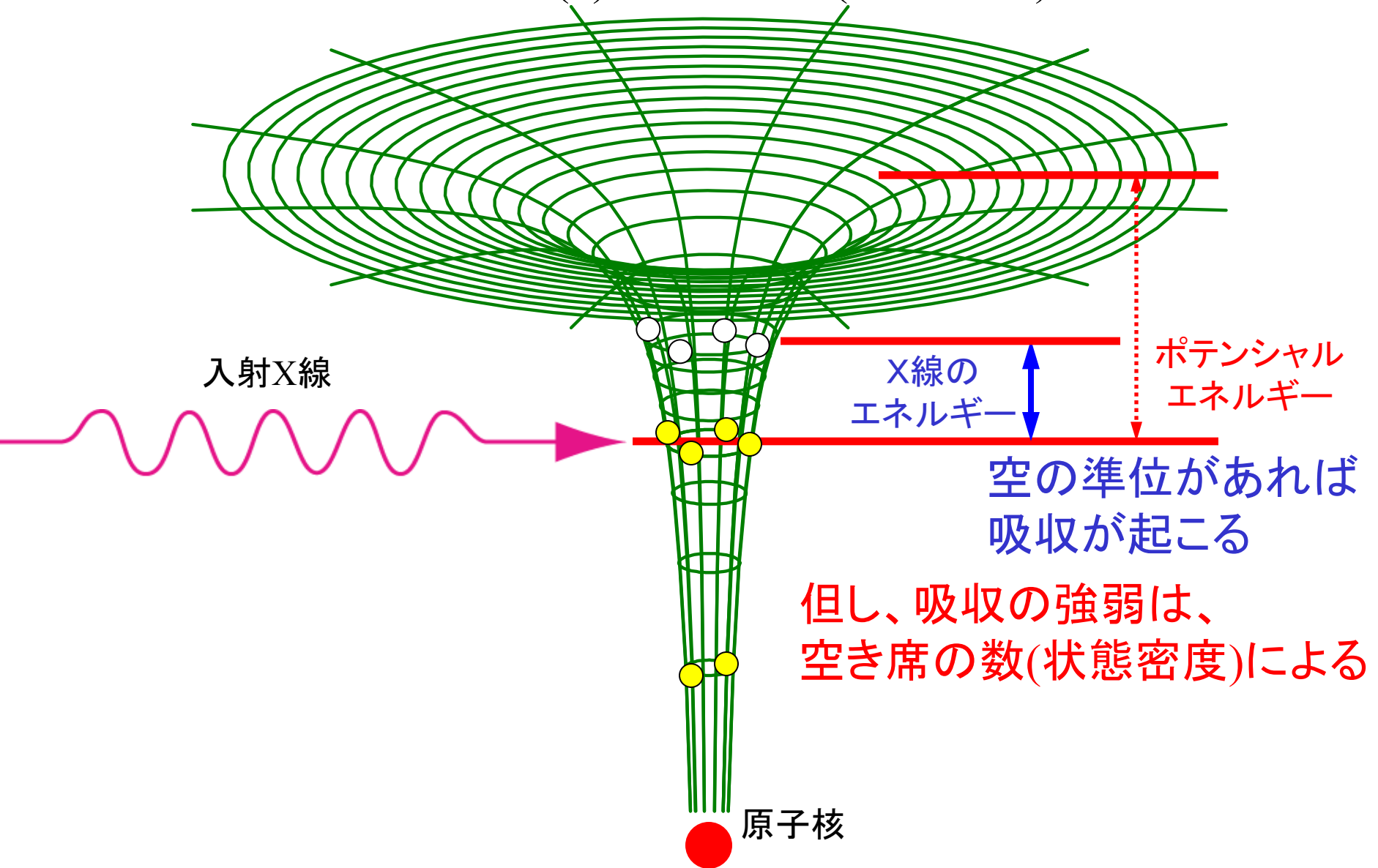


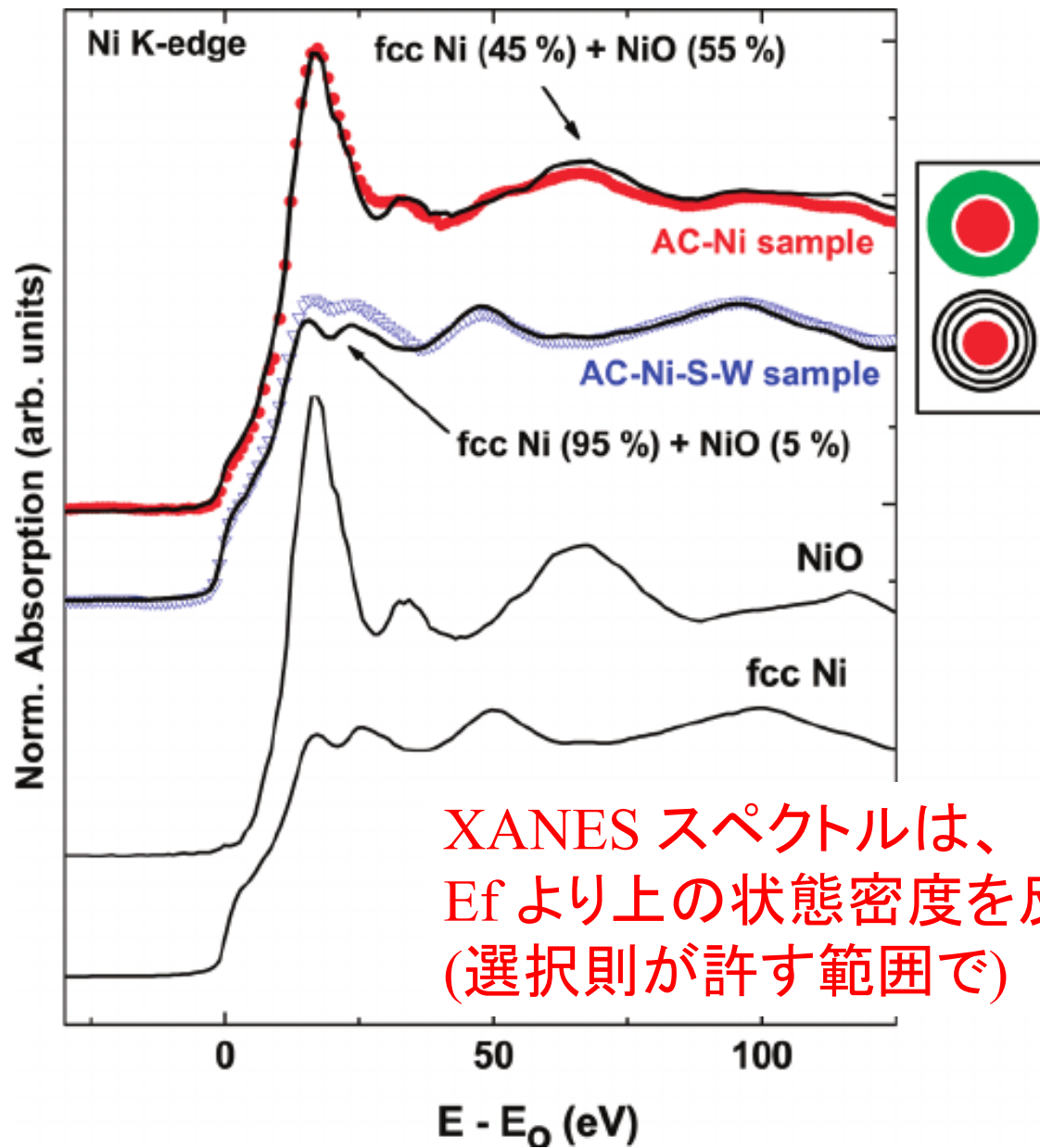
周囲の環境によって歪んだ
d軌道。

$$y = cx^2 + bx$$



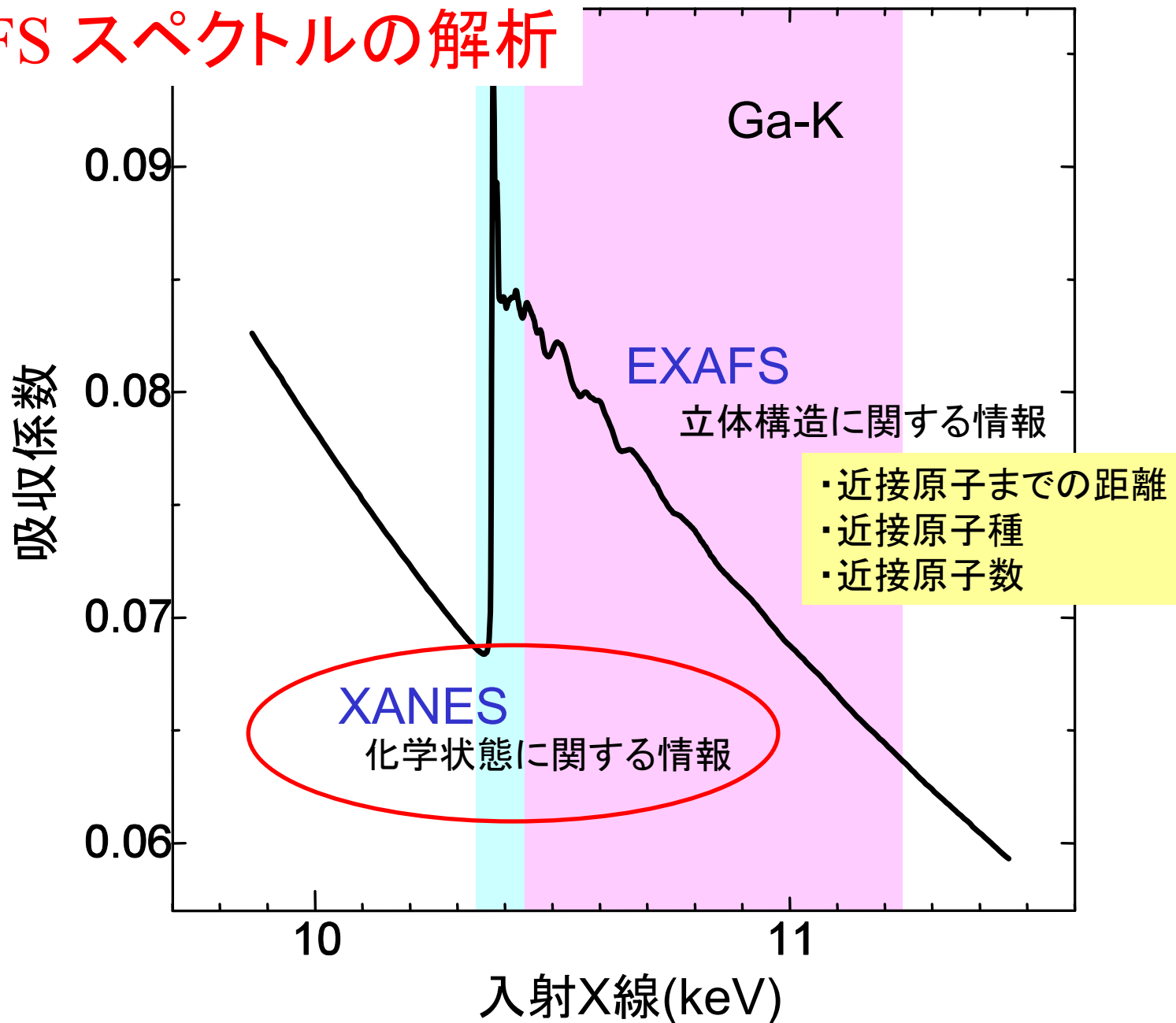
XANESに見られる変化(3): 状態密度(電子状態)





Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a source-based synthetic strategy,
 M.P. Fernandez-Garcia, P. Gorria, M. Sevilla, J.A. Blanco, J. Physical Chemistry C, 2013.

XAFS スペクトルの解析



XAFSスペクトルの解析

XANESスペクトル

原子の「状態」によって変わる。

「状態」= 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」には直接は依存しない。

「環境」= 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

間接的には依存する

ex. 「原子間距離が変わると価数が変わる」

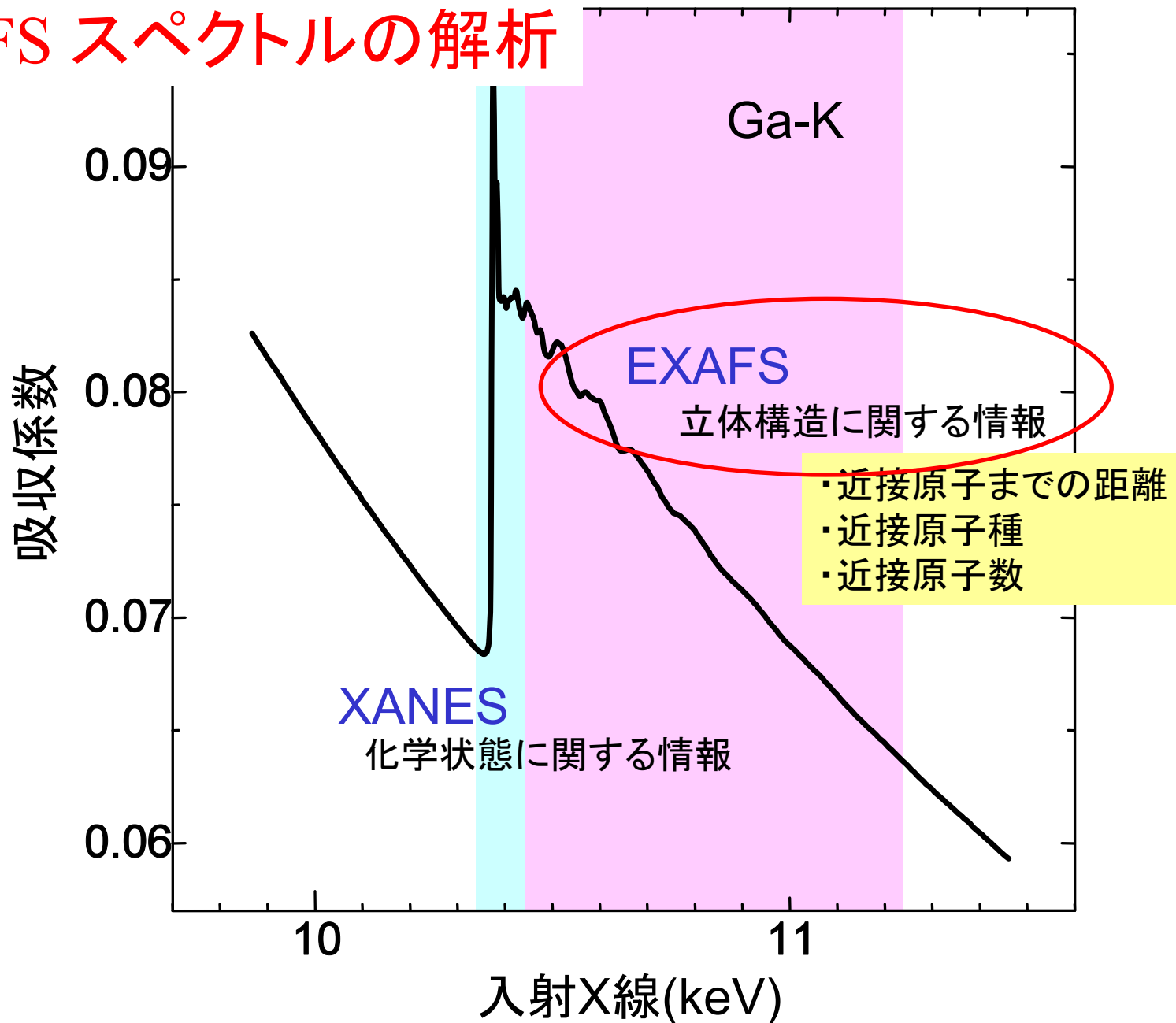
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

ニワトリと卵

従って、パターン認識的に(絵として見て)解析できることが多い。

Athena/Artemis を使うなら、**Athena** の守備範囲。

XAFS スペクトルの解析



XAFSスペクトルの解析

EXAFSスペクトル

原子の「状態」の影響はほぼない。

「状態」= 価数、軌道、スピン...

原子の「環境」によって変化する。

「環境」= 原子間距離、配位数、配位種、立体配置

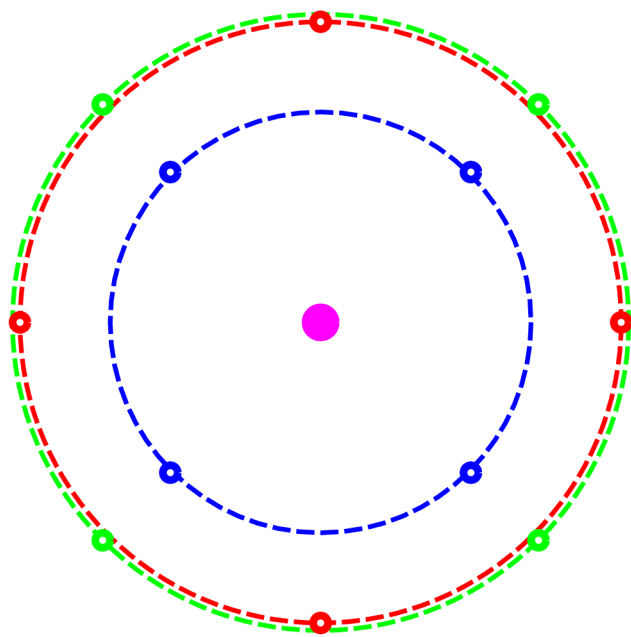
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

Athena/Artemis を使うなら、**Artemis** の出番。

シェル (Shell, 殻)

XAFSスペクトルは周辺原子までの
「距離」には依存するが、「方向」には依存しない。

同一種、等距離の原子の集合 = シェル



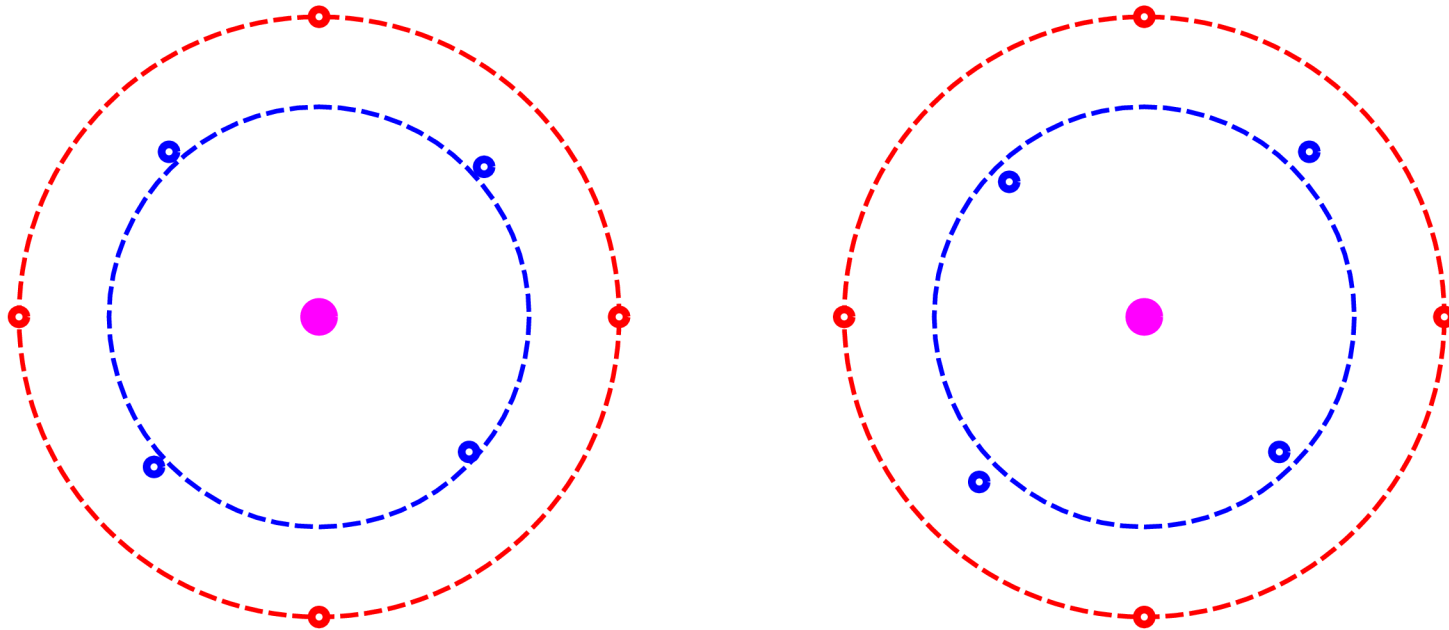
青原子4個が乗る青い丸はシェル
「第1シェル」「最近接シェル」...

赤原子4個が乗る赤い丸もシェル
「第2シェル」「第二近接シェル」...

緑原子は、種類が違うので第2シェル
には入れられない。独立のシェルを
作る。

EXAFS解析を行う際の一つのユニット。

シェル (Shell, 殻)



- ・一つのシェルに属する原子までの距離が多少異なっても「構造の乱れ」とらえて、一つのシェルだとみなす。
- ・左の例は、原子位置が「ランダム」にズれているので「乱れ」と捉えるしかない
- ・右の例は、規則的に配置がズれているので、二つのシェルに分けて考えることも可能。
 - 1) 解析の目的としてこの距離の差を区別して情報を得たいか
 - 2) そのためにはパラメータの数が増えてしまう(解析の精度が下がる) デメリットを受け入れられるか

一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

振幅: 配位数
包絡線形状:
近接原子種

周期: 原子間距離

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

励起効率の様な因子
1以下で、1に近い数字

位相因子

デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

距離の異なる原子を
一つのシェルに押し込んだ

平均自由行程: 電子の到達
可能範囲に対応
多くの場合無視する
(無限大と考える)

各シェルに対してこの式が書ける

EXAFSスペクトルに含まれる情報

注意: $\chi(R)$ のピーク位置は
原子間距離 R そのものではない。 !!

振幅: 配位数 包絡線形状: 近接原子種 周期: 原子間距離

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

位相因子

デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

平均自由行程: 電子の到達
可能範囲に対応

EXAFSスペクトルに含まれる情報

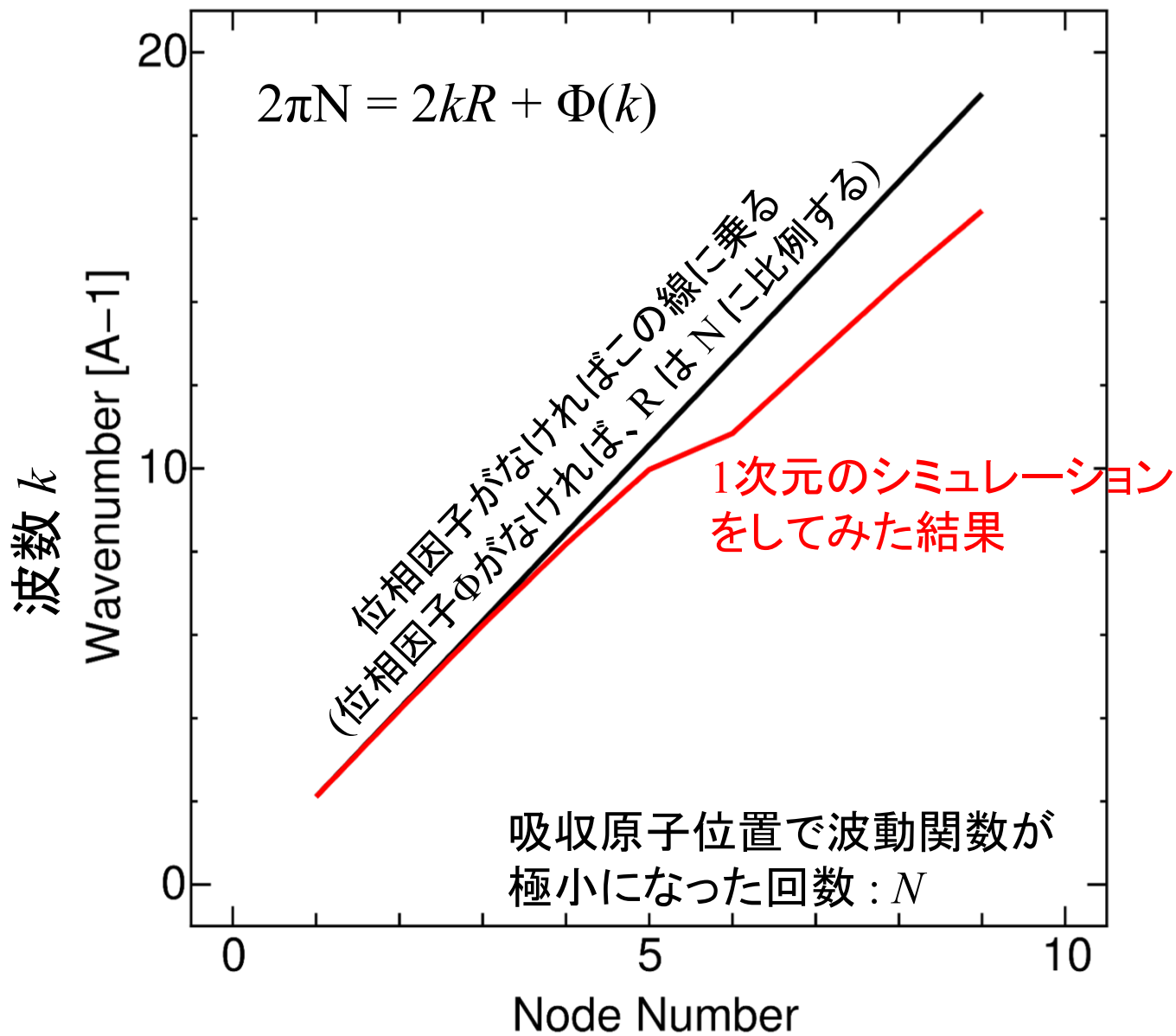
注意: $\chi(R)$ のピーク位置は
原子間距離 R そのものではない。 !!

$\phi(k) = C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots$ の様に k の1次の項が
 $\phi(k)$ に含まれると、 \sin の中身は、
 $\sin\{2k(R + C_1) + C_0 + C_1k + C_2k^2 \dots\}$ となる。

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

振動の周波数が $R + C_1$ に変わったことになるので
フーリエ変換したときのピーク位置も $R + C_1$ の位置にズれる。

位相因子？



一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

各シェルに対してこの式が書ける

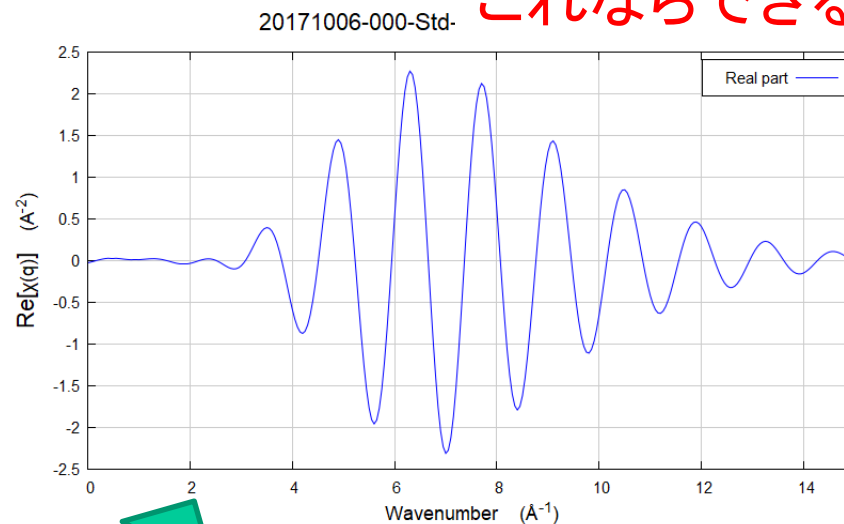
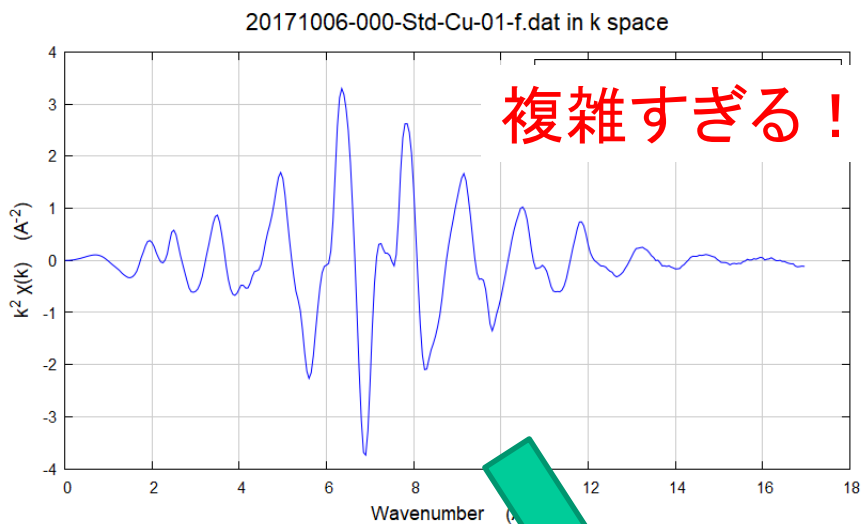
従って全体としては、

$$\chi(k) = \sum_{R, Element} \chi_{R, Element}(k)$$

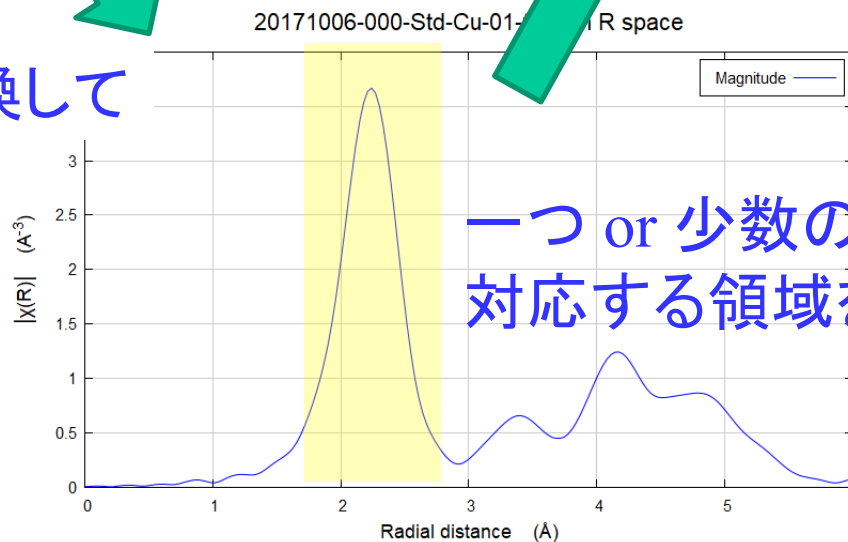
多くの場合、複雑になりすぎる！

フーリエフィルタリング (2重フーリエ変換)

これならできる！



フーリエ変換して



逆変換(再変換)

一つ or 少数のシェルに
対応する領域を選び

一つのシェルに対する EXAFS の理論式 (解析のスタート地点)

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

たった一つのシェルに着目しただけで
こんなに多数のパラメータがある式を使って
どうやって解析を行うのか？

EXAFSスペクトルに含まれる情報

「ポータブル」なパラメータ

★ 包絡線形状:
近接原子種

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

★ 位相因子

ポータブルなパラメータは

「中心原子」、「中心原子と散乱原子のペア」の種類だけに依存する。

「中心原子」、「原子ペア」が同じなら他の系でも
同じ値を持つと考えて良い。

最も基本的な未知試料解析

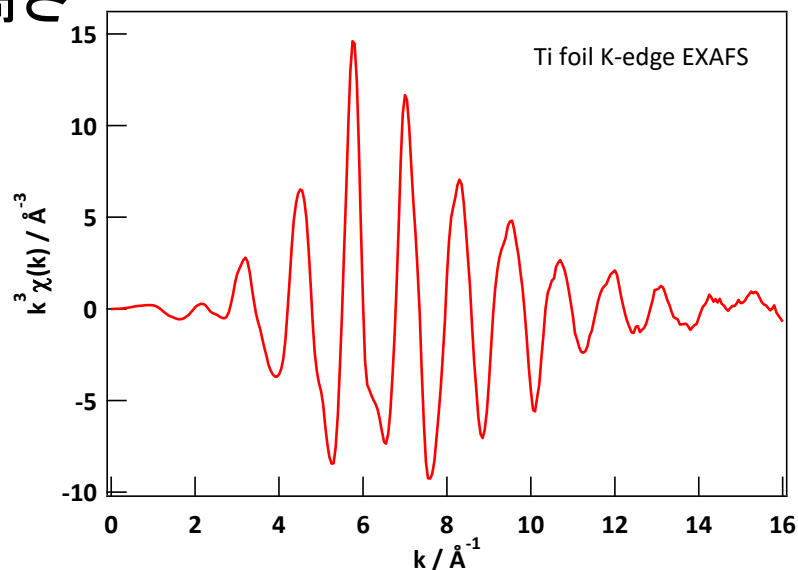
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

- 振幅
- 振動のピークの位置
- 振動の個々のピークの高さ
(包絡線の形状)



最も基本的な未知試料解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

a) 振幅 ここに数式を入力します。

S_0 、 N 、 (R)

b) 振動のピーク的位置

R 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、 (R)

最も基本的な未知試料解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ

「標準」試料(N 、 R : 既知、 σ 、 λ : 適当に仮定)を測定。

a) 振幅

S_0 、 N 、(R)

b) 振動のピークの位置

R 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、(R)

→ S_0 、 Φ 、 f が決まる。

最も基本的な未知試料解析

$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

S_0 、 N 、 f 、 R 、 Φ 、 σ 、 λ

「未知」試料(N 、 R : 未知、 σ 、 λ : 適当に仮定)を測定。
(S_0 、 Φ 、 f は「標準」試料で決定済み)

a) 振幅

S_0 、 N 、(R)

b) 振動のピークの位置

R 、 Φ

c) 振動の個々のピークの高さ

f 、 σ 、 λ 、(R)

→ N 、 R 、 f (原子種、組成)が決まる。

最も基本的な未知試料解析

本当の EXAFS スペクトル解析は 2ステップ

第1ステップ

「標準」試料(N 、 R : 既知、 σ 、 λ : 適当に仮定)を測定。

- a) 振幅 S_0 、 N 、(R)
 - b) 振動のピーク的位置 R 、 Φ
 - c) 振動の個々のピークの高さ f 、 σ 、 λ 、(R)
- S_0 、 Φ 、 f が決まる。

第2ステップ

「未知」試料(N 、 R : 未知、 σ 、 λ : 適当に仮定)を測定。

- a) 振幅 S_0 、 N 、(R)
 - b) 振動のピーク的位置 R 、 Φ
 - c) 振動の個々のピークの高さ f 、 σ 、 λ 、(R)
- N 、 R 、 f (原子種、組成)が決まる。

Artemis を使うと、第1ステップをシミュレーション(FEFF)で済ますことができるので一見、第2ステップしかないように見える。

Artemis に関するもう一つの注意点

Artemis で標準試料のパラメータを FEFF を使って計算する場合、プログラムの流れに従うと

1. Atoms に構造の情報(cifファイル等)を渡して
FEFF の入力ファイルを作る
2. FEFF で計算を行い、Artemis で使う
後方散乱振幅、位相因子を得る

という手順になる。このため、XAFS解析のためにはあらかじめ「構造情報」を得る必要があるように思われがち。

ほんとうは、Atoms の使用は必須では無い!!!!

(EXAFSの理論式には距離は出てくるが立体配置は含まれない)

「吸収原子種」、「散乱原子種」、「2原子間距離(仮の数値)」
だけを書いた FEFF の入力ファイルを準備すれば十分!!!!

Atoms + FEFF は、むしろ Athena を使ってスペクトルを
絵として眺めるときに使いましょう。

