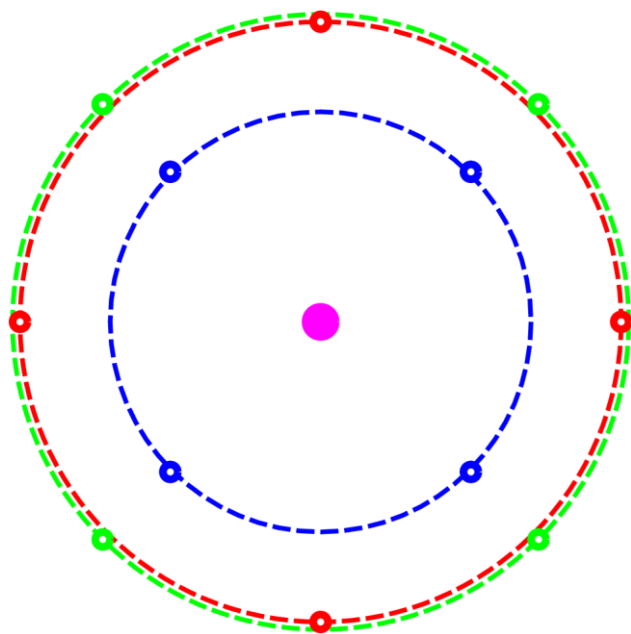


# シェル (Shell, 殻)

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」...

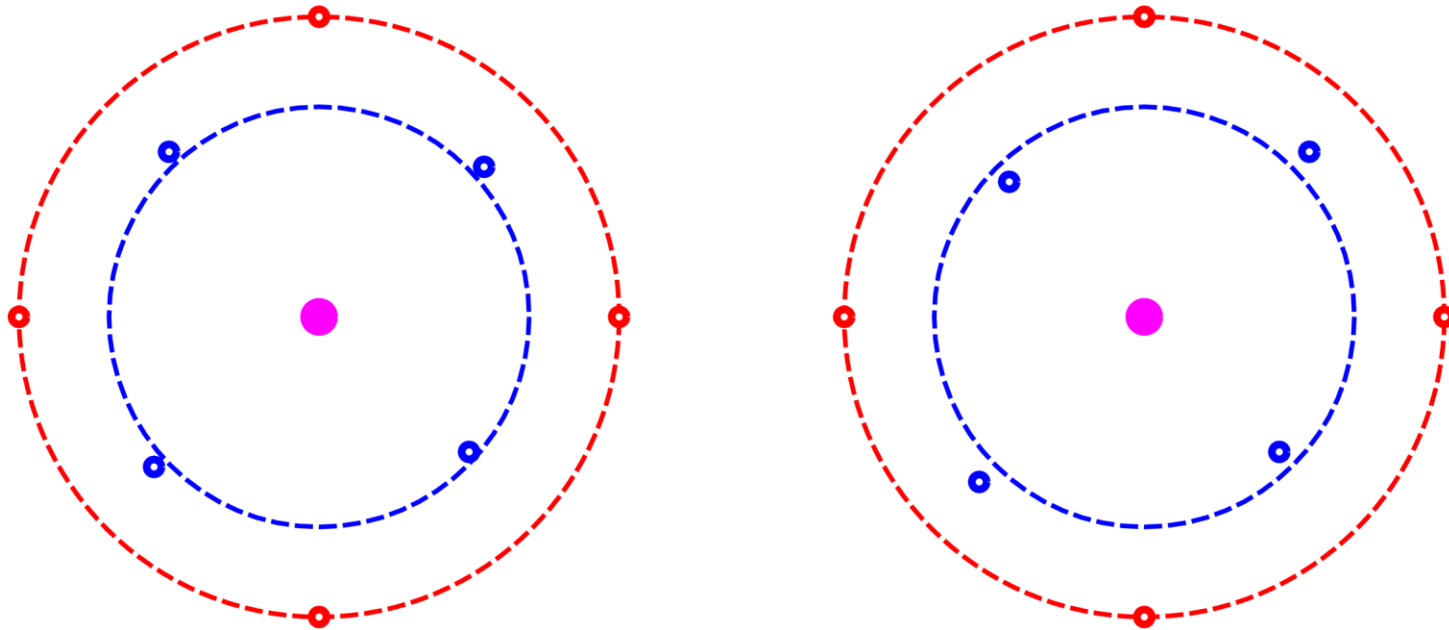
赤原子4個が乗る赤い丸もシェル  
「第2シェル」「第二近接シェル」...

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。

...でも一緒にする時もある

EXAFS解析を行う際の一つのユニット。

# シェル (Shell, 殻) 補足



- ・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

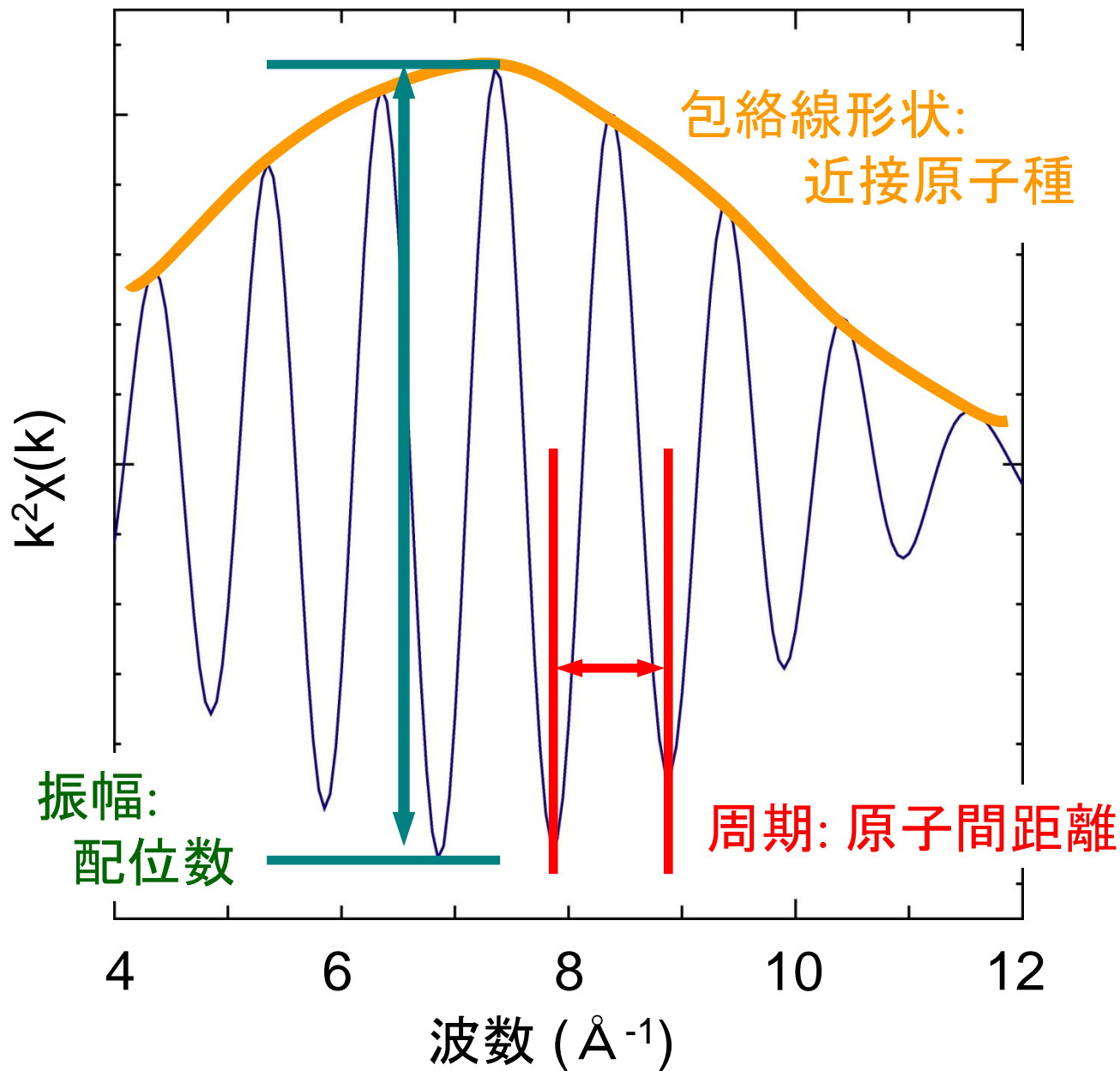
デバイワラ因子: 動的(熱的)、  
静的な構造の乱れによる減衰

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



## 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

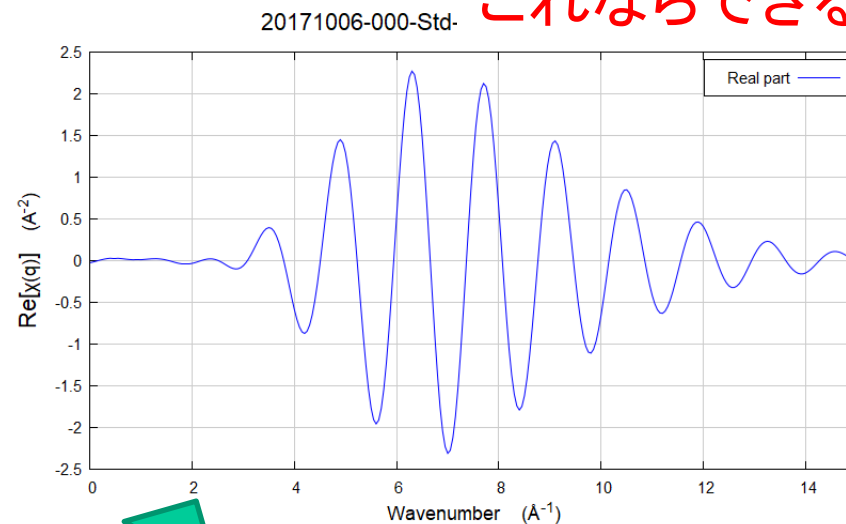
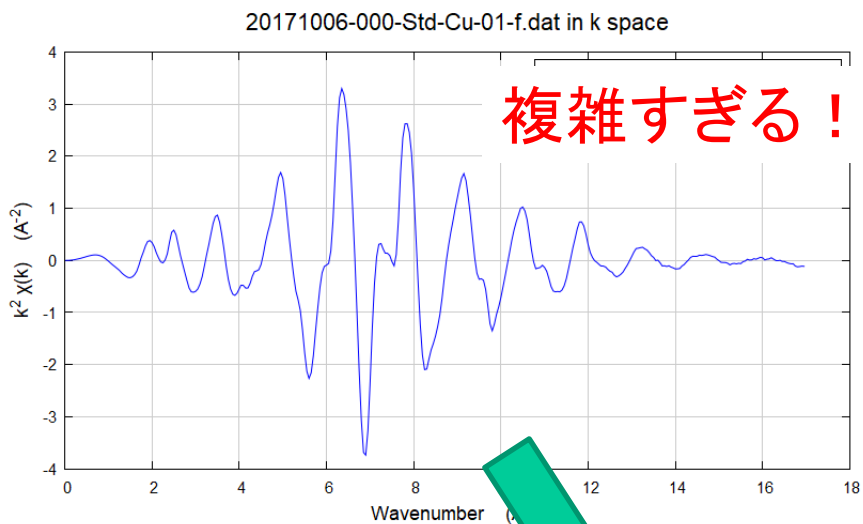
従って全体としては、

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

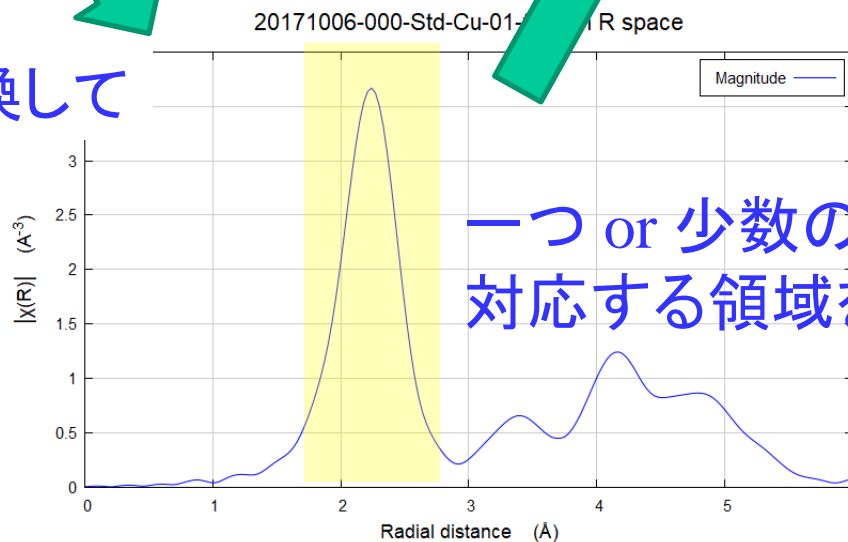
多くの場合、複雑になりすぎる！

# 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



ポータブル: 「持ち運びできる」  
別の測定で出た値を  
他の測定の解析に使っていい

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

 位相因子  
ペア依存

ポータブルなパラメータは  
「中心原子」、「散乱原子」、「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

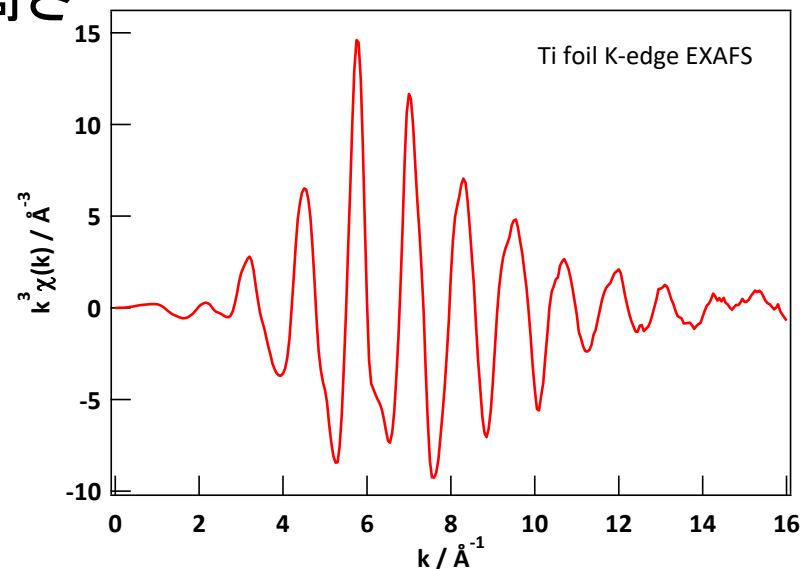
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

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

$$S_0, N, f, R, \Phi, \sigma, \lambda$$

1回の測定であらわにわかる独立の量は3つ。

a) 振幅

$$S_0, N, (R)$$

b) 振動のピーク的位置

$$R, \Phi$$

c) 振動の個々のピークの高さ

$$f, \sigma, \lambda, (R)$$

# 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

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

「標準」試料( $N$ 、 $R$ : 既知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 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

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ が決まる。(ポータブルな量が決まった!)

# 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

$S_0$ 、 $N$ 、 $f$ 、 $R$ 、 $\Phi$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$

「未知」試料( $N$ 、 $R$ 、 $\sigma$ : 未知、 $\lambda$ : 適当に仮定)を測定。  
( $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ 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

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $N$ 、 $R$ 、 $\sigma$ 、 $f$  (組成、距離、乱れ、原子種)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、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 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  $R$ 、 $\Phi$
  - c) 振動の個々のピークの高さ  $f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )
- $S_0$ 、 $\Phi$ 、 $f$ が決まる。

### 第2ステップ

「未知」試料( $N$ 、 $R$ : 未知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 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  $R$ 、 $\Phi$
  - c) 振動の個々のピークの高さ  $f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )
- $N$ 、 $R$ 、 $\sigma$ 、 $f$  (組成、距離、乱れ、原子種)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。

# XAFSスペクトル計算プログラム FeFFの入力ファイルが生成される

Artemis で cif ファイルを読み

「Run Atoms」すると

Artemis [Feff] Atoms and Feff

Rename  Discard  Feff in Demeter  Feff doc

Atoms  Feff  Paths  Path-like  Console

Open file  Save data  Export  Clear all  Run Atoms  Aggregate

Titles

Generated by pymatgen  
GaAs

Name: GaAs-1811399

Space Group: P 1

Edge: K Style: Feff6 - elem

Self-consistency Rscf: 5.0

Aggregate degeneracy margins  
Margin: 0.03 Beta: 3

Polarization vector  
0 0 0

Lattice constants  
A: 4.06599313 B: 4.06599313 C: 4.06599313  
 $\alpha$ : 59.9999999  $\beta$ : 59.9999999  $\gamma$ : 59.9999999

Radial distances  
Cluster size: 6.0989896 Longest path: 5.0

Shift vector  
0 0 0 insert

	Core	EL	x	y	z	Tag
1	<input type="checkbox"/>	Ga	0.000000	0.000000	0.000000	Ga1
2	<input checked="" type="checkbox"/>	As	0.250000	0.250000	0.250000	As2
3	<input type="checkbox"/>					
4	<input type="checkbox"/>					
5	<input type="checkbox"/>					
6	<input type="checkbox"/>					

Add a site

Imported crystal data from GaAs-1811399.cif

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save file Clear all Template Run Feff

Name: GaAs-1811399 Margin: 0.03 Beta: 3 nlegs: 4 6

Feff input file

```

* This feff6 file was generated by Demeter 0.9.26
* Demeter written by and copyright (c) Bruce Ravel, 2006-2018

* -----
* total mu*x=1: 11.874 microns, unit edge step: 25.789 microns
* specific gravity: 5.053
* -----
* normalization correction: 0.00039 ang^2
* -----

TITLE Generated by pymatgen
TITLE GaAs

HOLE      1  1.0  * FYI: (As K edge @ 11867 eV, 2nd number is S0^2)
*          mphase,mpath,mfeff,mchi
CONTROL   1  1  1  1
PRINT     1  0  0  0

RMAX      5.0
* POLARIZATION 0.0  0.0  0.0

POTENTIALS
* ipot  Z      tag
0      33      As
1      31      Ga
2      33      As

ATOMS
* this list contains 35 atoms
* x      y      z      ipot tag      distance
0.00000  0.00000  0.00000  0  As2      0.00000
-0.82997 -0.00000  2.34750  1  Ga1.1    2.48990
2.48990  0.00000  -0.00000  1  Ga1.1    2.48990
    
```

# XAFSスペクトル計算プログラム FeFFの入力ファイルが生成される

この状態で「Run Feff」すると...

```
Feff input file
* This feff8 file was generated by Demeter 0.9.26
* Demeter written by and copyright (c) Bruce Ravel,
* -----
* total mu*x=1: 11.874 microns, unit edge step:
* specific gravity: 5.053
* -----
* normalization correction: 0.00039 ang^2
* -----

TITLE Generated by pymatgen
TITLE GaAs

HOLE      1  1.0  * FYI: (As K edge @ 11867 eV, 2r
*      mphase,mpath,mfeff,mchi
CONTROL   1  1  1  1
PRINT     1  0  0  0

RMAX      5.0
* POLARIZATION 0.0  0.0  0.0

POTENTIALS
* ipot  Z      tag
  0     33     As
  1     31     Ga
  2     33     As

ATOMS      * this list contains 35 atoms
* x      y      z      ipot tag      distance
  0.00000  0.00000  0.00000  0  As2      0.00000
 -0.82997 -0.00000  2.34750  1  Ga1.1    2.48990
  2.48990  0.00000 -0.00000  1  Ga1.1    2.48990
 -0.82997  2.03300 -1.17375  1  Ga1.1    2.48990
 -0.82997 -2.03300 -1.17375  1  Ga1.1    2.48990
  0.00000  4.06599  0.00000  2  As2.1    4.06599
  0.00000 -4.06599  0.00000  2  As2.1    4.06599
  3.31987  2.03300  1.17375  2  As2.1    4.06599
  3.31987 -2.03300  1.17375  2  As2.1    4.06599
 -3.31987 -0.00000  2.34750  2  As2.1    4.06599
  0.00000  2.03300  3.52125  2  As2.1    4.06599
  0.00000 -2.03300  3.52125  2  As2.1    4.06599
 -3.31987  2.03300 -1.17375  2  As2.1    4.06599
 -3.31987 -2.03300 -1.17375  2  As2.1    4.06599
  3.31987  0.00000 -2.34750  2  As2.1    4.06599
  0.00000  2.03300 -3.52125  2  As2.1    4.06599
  0.00000  0.00000  0.00000  25 2  As2.1    4.06599
  75 1  Ga1.2    4.76780
  75 1  Ga1.2    4.76780
  50 1  Ga1.2    4.76780
```

この下をスクロールしていきなが〜い原子座標リスト



Artemis [Feff] Atoms and Feff

Rename Discard Feff in Demeter Feff doc

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save file Clear all Template Run Feff

Name: GaAs-1811399 Margin: 0.03

この状態で「Run Feff」とすると...

```

Feff input file
RMAX      5.0
* POLARIZATION  0.0  0.0  0.0

POTENTIALS
* ipot  Z      tag
  0     33     As
  1     31     Ga
  2     33     As

ATOMS
* this list contains 35 atoms
* x      y      z      ipot tag      d
0.00000  0.00000  0.00000  0  As2      0.
-0.82997 -0.00000  2.34750  1  Ga1.1    2.
 2.48990  0.00000 -0.00000  1  Ga1.1    2.
-0.82997  2.03300 -1.17375  1  Ga1.1    2.
-0.82997 -2.03300 -1.17375  1  Ga1.1    2.
 0.00000  4.06599  0.00000  2  As2.1    4.
 0.00000 -4.06599  0.00000  2  As2.1    4.
 3.31987  2.03300  1.17375  2  As2.1    4.
 3.31987 -2.03300  1.17375  2  As2.1    4.
-3.31987 -0.00000  2.34750  2  As2.1    4.
 0.00000  2.03300  3.52125  2  As2.1    4.
 0.00000 -2.03300  3.52125  2  As2.1    4.
-3.31987  2.03300 -1.17375  2  As2.1    4.
-3.31987 -2.03300 -1.17375  2  As2.1    4.
 3.31987  0.00000 -2.34750  2  As2.1    4.
 0.00000  2.03300 -3.52125  2  As2.1    4.
 0.00000 -2.03300 -3.52125  2  As2.1    4.
-4.14984  2.03300  1.17375  1  Ga1.2    4.
-4.14984 -2.03300  1.17375  1  Ga1.2    4.
-0.82997  4.06599  2.34750  1  Ga1.2    4.

```

```

Description
# TITLE Generated by pymatgen
# TITLE GaAs
# The central atom is denoted by this token: @
# Cluster size = 5.00 A, containing 34 atoms
# 8 paths were found within 5.000 A
# Forward scattering cutoff 20.00
# This paths.dat file was written by Demeter 0.9.26
# Distance fuzz = 0.030 A

```

Scattering Paths

	Degen	Reff	Scattering path	Rank	L	Type
1	4.00	2.490	@ Ga1.1 @	100.00	2	single scattering
2	12.00	4.066	@ As2.1 @	93.22	2	single scattering
3	24.00	4.523	@ Ga1.1 As2.1 @	18.75	3	other double scatt
4	12.00	4.523	@ Ga1.1 Ga1.1 @	5.31	3	other double scatt
5	12.00	4.768	@ Ga1.2 @	57.34	2	single scattering
6	4.00	4.980	@ Ga1.1 @ Ga1.1 @	4.06	4	rattle

様々な原子対に対する計算結果が現れる!!  
「ここから第1近接のAs-Gaを選んだので、  
『特定の構造の第1近接の解析をしている』  
ことになる」などと思いがち。

XAFSスペクトルは中心原子, 散乱原子, 原子間距離だけで決まる

Rename Discard Feff in Demeter Feff doc

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save file Clear all Template Run Feff

Name: GaAs-1811399 Margin: 0.03

Feff input file

```
RMAX      5.0
* POLARIZATION  0.0  0.0  0.0
```

```
POTENTIALS
* ipot  Z   tag
  0     33  As
  1     31  Ga
  2     33  As
```

```
ATOMS      * this list contains 35 atoms
*  x      y      z      ipot tag  d
0.00000  0.00000  0.00000  0  As2  0.
-0.82997 -0.00000  2.34750  1  Ga1.1  2.
 2.48990  0.00000 -0.00000  1  Ga1.1  2.
-0.82997  2.03300 -1.17375  1  Ga1.1  2.
-0.82997 -2.03300 -1.17375  1  Ga1.1  2.
0.00000  4.06599  0.00000  2  As2.1  4.
0.00000 -4.06599  0.00000  2  As2.1  4.
 3.31987  2.03300  1.17375  2  As2.1  4.
 3.31987 -2.03300  1.17375  2  As2.1  4.
-3.31987 -0.00000  2.34750  2  As2.1  4.
0.00000  2.03300 -3.52125  2  As2.1  4.
0.00000 -2.03300  3.52125  2  As2.1  4.
-3.31987  2.03300 -1.17375  2  As2.1  4.
-3.31987 -2.03300 -1.17375  2  As2.1  4.
 3.31987  0.00000 -2.34750  2  As2.1  4.
0.00000  2.03300 -3.52125  2  As2.1  4.
0.00000 -2.03300 -3.52125  2  As2.1  4.
-4.14964  2.03300  1.17375  1  Ga1.2  4.
-4.14964 -2.03300  1.17375  1  Ga1.2  4.
-0.82997  4.06599  2.34750  1  Ga1.2  4.
```

Feff input file

```
* -----
* total mu*x=1: 11.874 microns, unit edge step: 25.789 microns
* specific gravity: 5.059
* -----
* normalization correction: 0.00039 ang^2
* -----
```

```
TITLE Generated by pymatgen
TITLE GaAs
```

```
HOLE      1  1.0  * FYI: (As K edge @ 11867 eV, 2nd number is S0^2)
*          mphase,mpath,mfeff,mchi
CONTROL   1    1    1    1
PRINT     1    0    0    0
```

```
RMAX      5.0
* POLARIZATION  0.0  0.0  0.0
```

```
POTENTIALS
* ipot  Z   tag
  0     33  As
  1     31  Ga
  2     33  As
```

```
ATOMS      * this list contains 35 atoms
*  x      y      z      ipot tag  distance
0.00000  0.00000  0.00000  0  As2  0.00000
-0.82997 -0.00000  2.34750  1  Ga1.1  2.48990
```

END

座標

距離

この2行だけで 中心  
散乱  
距離はok!

中心座標はなんでもいい

```
POTENTIALS
* ipot Z tag
  0 33 As
  1 31 Ga
  2 33 As
```

これは As(33) => Ga(31) の計算だが

```
ATOMS
* x y z ipot tag distance
  0.00000 0.00000 0.00000 0 As2 0.00000
-0.82997 -0.00000 2.34750 1 Ga1.1 2.48990
```

END

```
POTENTIALS
* ipot Z tag
  0 33 As
  1 49 Ga
  2 33 As
```

ここを変える(In(49))だけで  
As(33) => In(49) の計算になる

```
ATOMS
* x y z ipot tag distance
  0.00000 0.00000 0.00000 0 As2 0.00000
-0.82997 -0.00000 2.34750 1 Ga1.1 2.48990
```

END

```
POTENTIALS
* ipot Z tag
  0 33 As
  1 49 Ga
  2 33 As
```

距離も変えたければ座標をいじればいい。  
座標の向きも「原子間の方向をx軸に」とればいい

```
ATOMS
* x y z ipot tag distance
  0.00000 0.00000 0.00000 0 As2 0.00000
2.62000 0.00000 0.00000 1 Ga1.1 2.48990
```

END

```
POTENTIALS
* ipot Z tag
  0 33 As
  1 49 In
```

このあたりの文字や数字も書き換えると  
人間の目には優しいが、計算には無関係

```
ATOMS
* x y z ipot tag distance
  0.00000 0.00000 0.00000 0 As2 0.00000
  2.62000 0.00000 0.00000 1 In1.1 2.48990
```

END



## EXAFS解析できるパラメータ(未知数)の数

---

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

一つのシェルを解析するだけでも、  
N, R,  $\sigma$ , E0 という4つのパラメータが出てくる。

例えばもし、  
「第一近接に一種類の原子、第二配圏に二種類の原子を  
考えてフィッティングしよう」と思うと、12個ものパラメータが  
出てきてしまう。いいのか？

# EXAFS解析できるパラメータ(未知数)の数

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

解析に使える

パラメータの数は**最大**

$$\frac{2\Delta R \Delta K}{\pi} + 0,1,2 \text{ 個まで !! (重要!!!)}$$

$\Delta K$  : フーリエ変換した、 $k$ 空間の範囲

$\Delta R$  : 解析対象にする  $r$ 空間の範囲

例えばもし、 $\Delta K = 15 - 3 = 12$ ,  $\Delta R = 3 - 2 = 1$  だったら

$$(2 \times 12 \times 1) / 3.14 = 7.64\dots$$

パラメータ8個がギリギリ、12個は無理。

$\frac{2\Delta R \Delta K}{\pi} + 0,1,2$  個まで使えることを保証されてるわけではない。

これを越えてはダメ、という限界。