

# XAFSの基礎

名古屋大学シンクロトロン光研究センター  
田渕雅夫

第6回 SPring-8 秋の学校  
2022/9/4～2022/9/7

基礎講義7. XAFSの基礎  
9/5 16:50～18:20

# 講義内容の概略

## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方

# 講義内容の概略

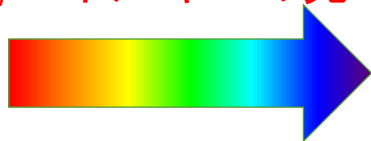
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方

# 光/X線を使った計測/評価

## 1. 分光測定

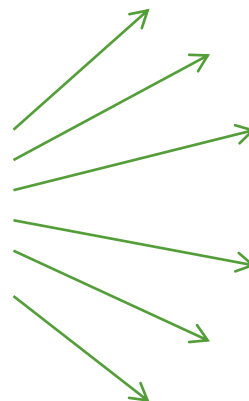
様々な色/波長/エネルギーの光



反応を見る  
透過/吸収  
蛍光  
二次電子....

## 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

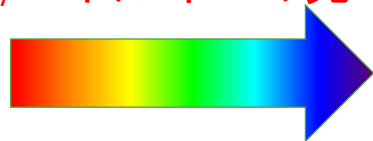
## 3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

# 光/X線を使った計測/評価

## 1. 分光測定

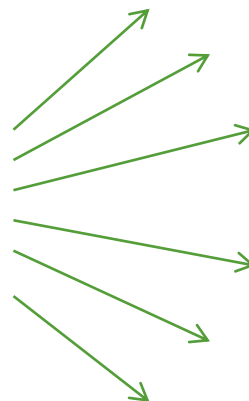
様々な色/波長/エネルギーの光



反応を見る  
透過/吸収  
蛍光  
二次電子....

## 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



どんな方向に  
どんな強さで  
回折・散乱されるか

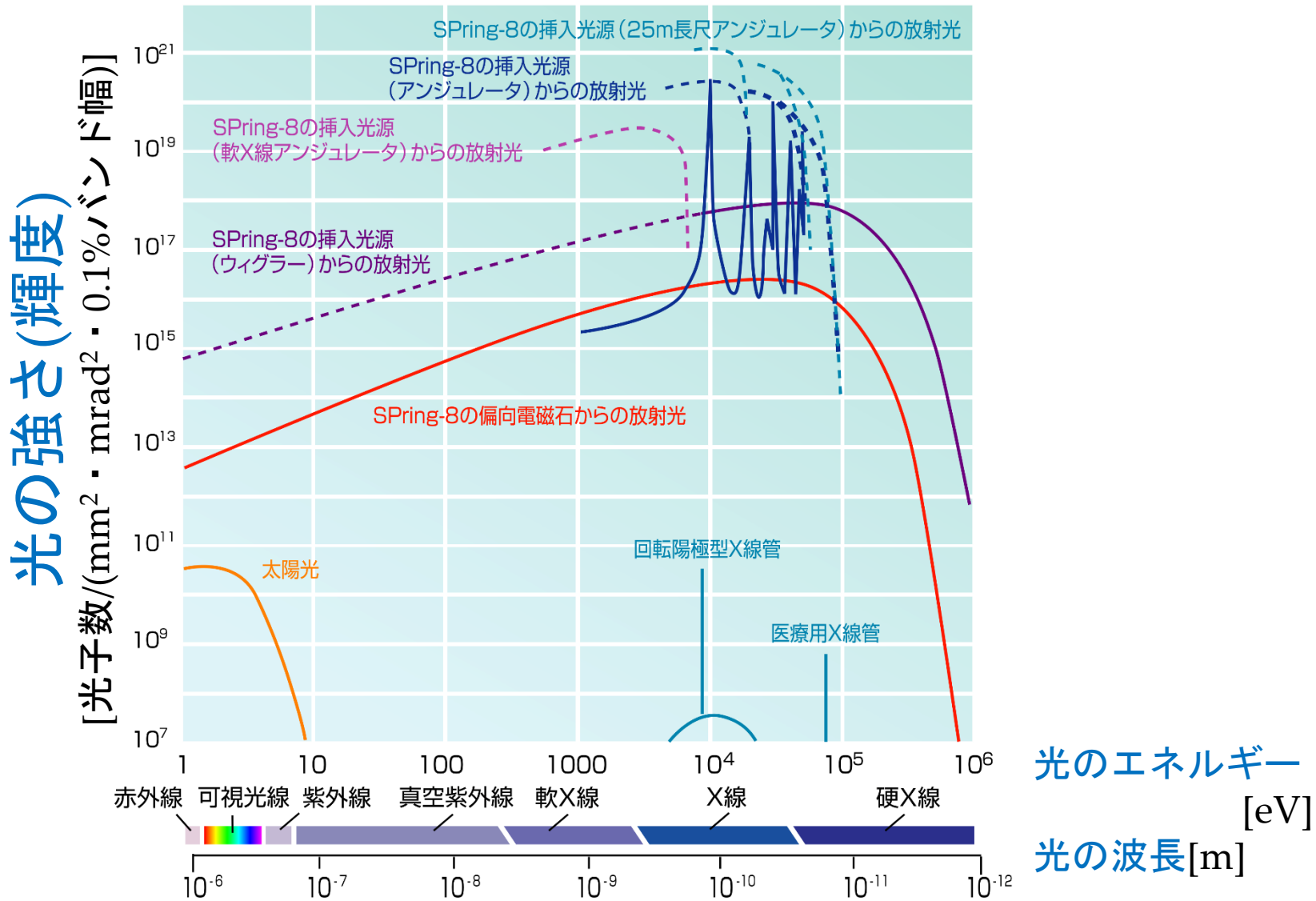
## 3. イメージング

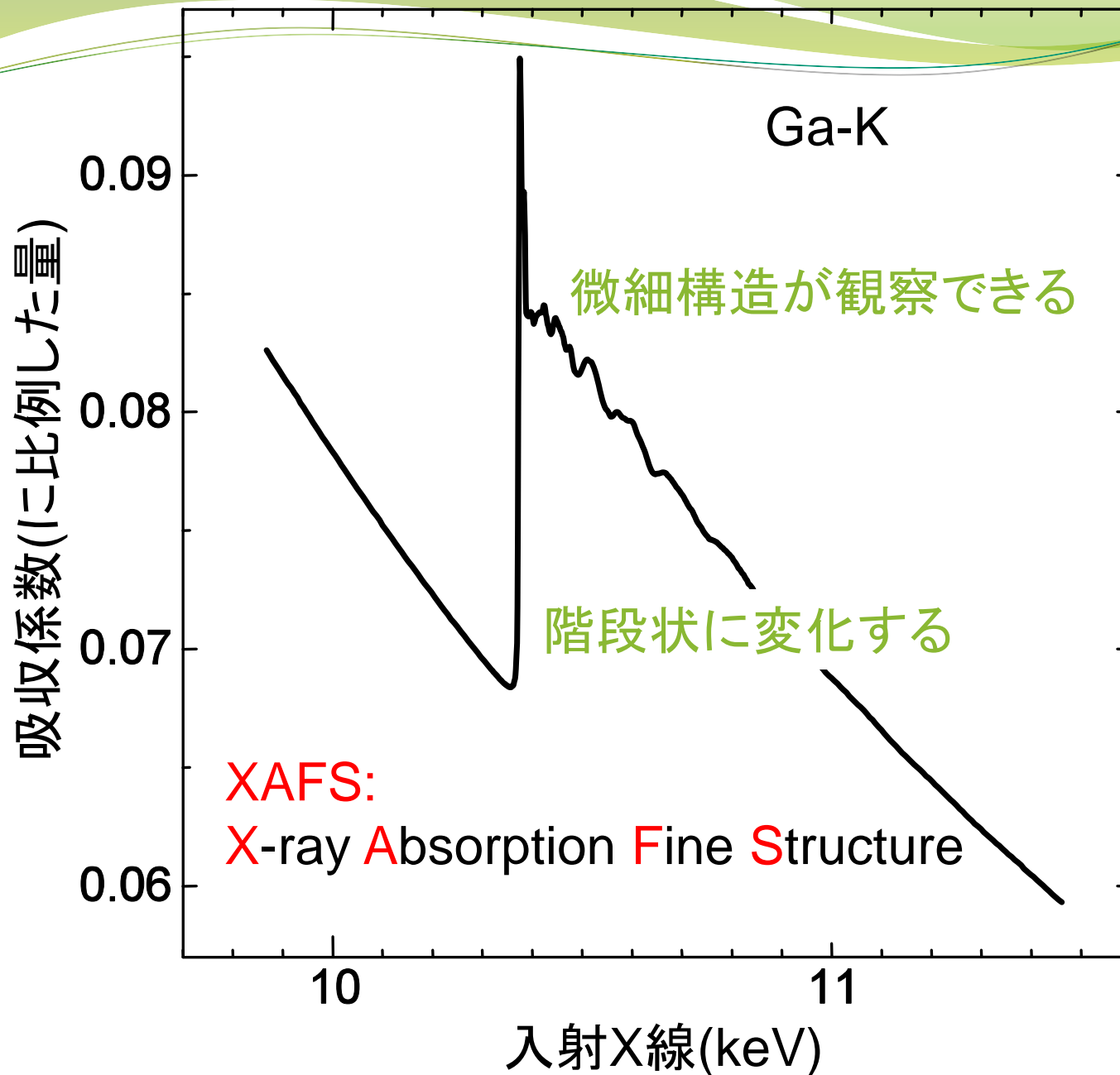
透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

# 放射光の特徴

- 非常に広いエネルギー範囲に渡る光
- 非常に強い光
- 指向性の強い光
- 強く偏光(直線偏光)した光
- パルス光

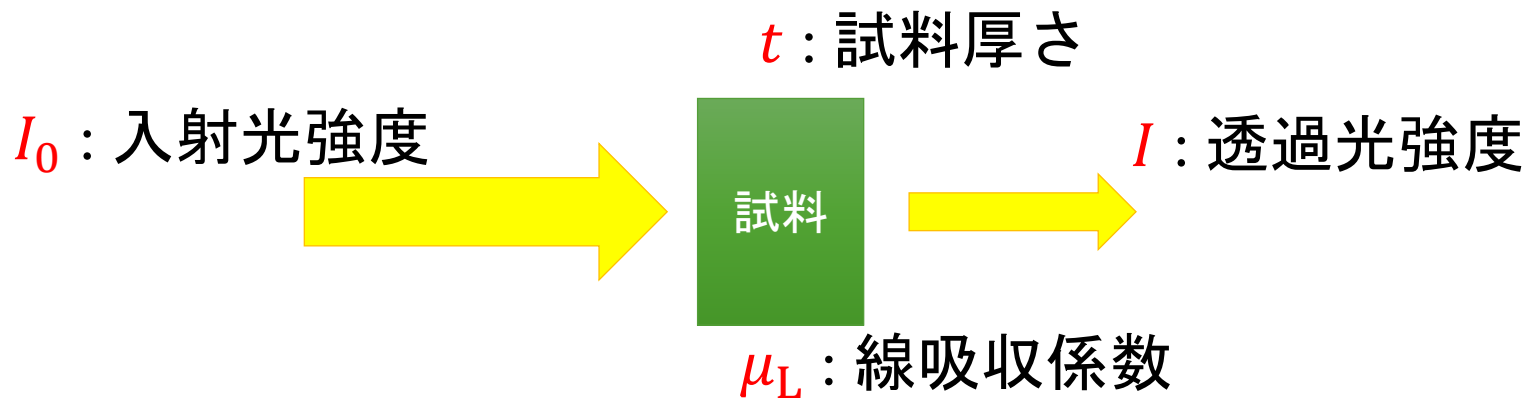
# 放射光のスペクトル







# 吸収係数: $\mu$ , 吸光度: $\mu t$



$$I = I_0 \exp -\mu_L t$$

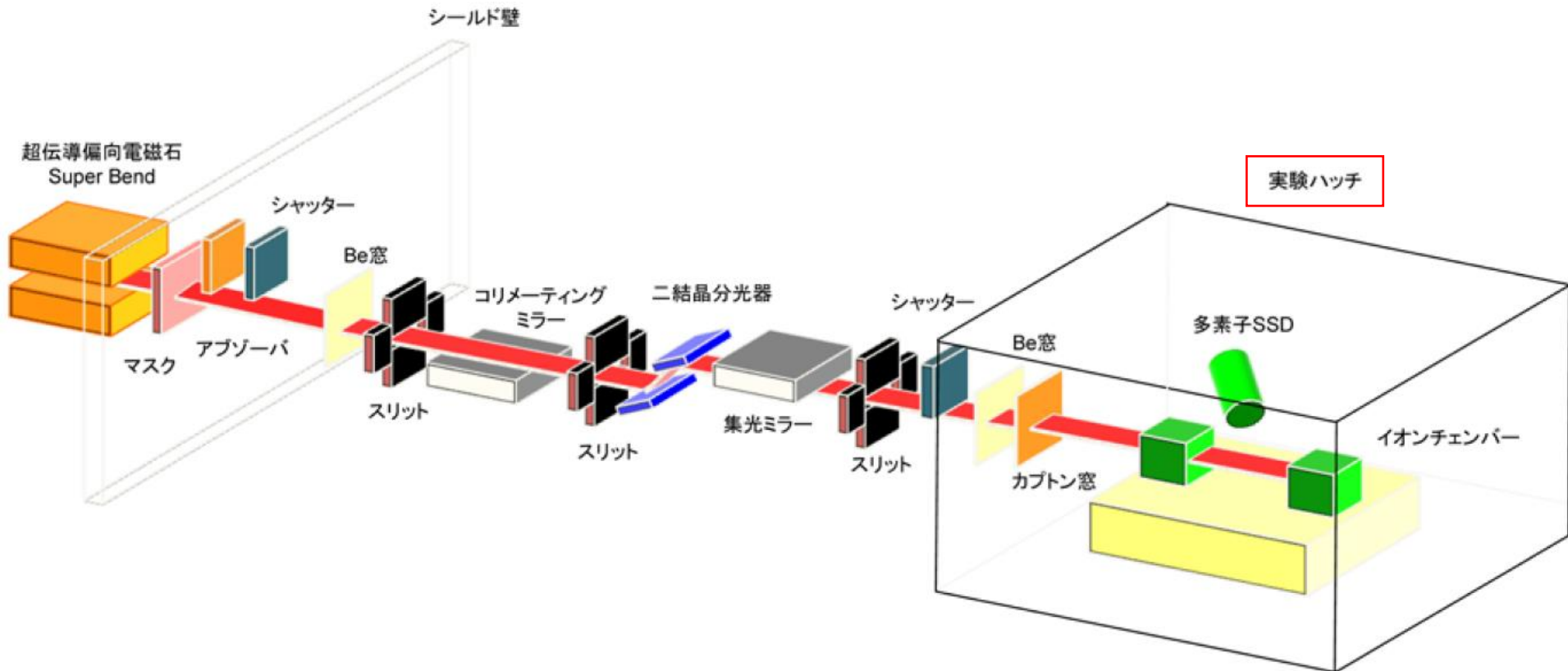
$I_0$ 、 $I$  を測定して、吸光度

$$\mu_L t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

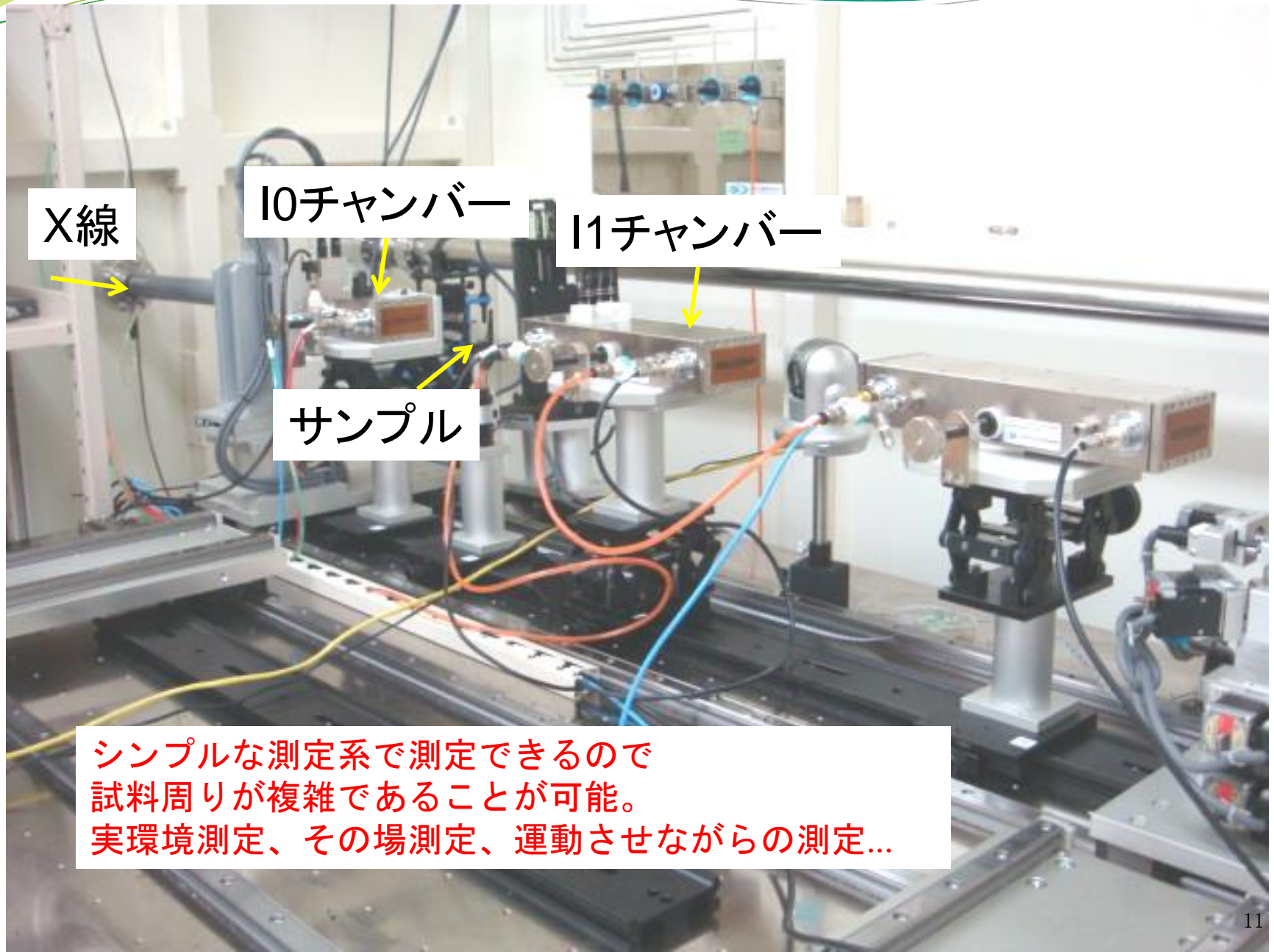
を議論するのが吸収分光の基本。(  $t$  が未知でも通常はOK)

# ビームライン概略図

分光測定、特に吸収分光測定の大事な特徴は  $I_0$  と  $I$  が測定できれば十分なので 極めてシンプルな測定系で測定できること。



# 実験ハッチ内の様子



X線

10チャンバー

11チャンバー

サンプル

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...

# Ga-K

2. エッジジャンプ: 立ち上がること  
エッジジャンプ量: 段差の大きさ

3. ホワイトライン:  
吸収端直後にしばしば観察される  
鋭いピーク状の吸収

5. キंक:  
立ち上がりの途中に  
現れる小さな構造  
プリエッジピーク的一种とも言える

4. プリエッジピーク:  
時々吸収端より前に見られる  
(小さな)ピーク

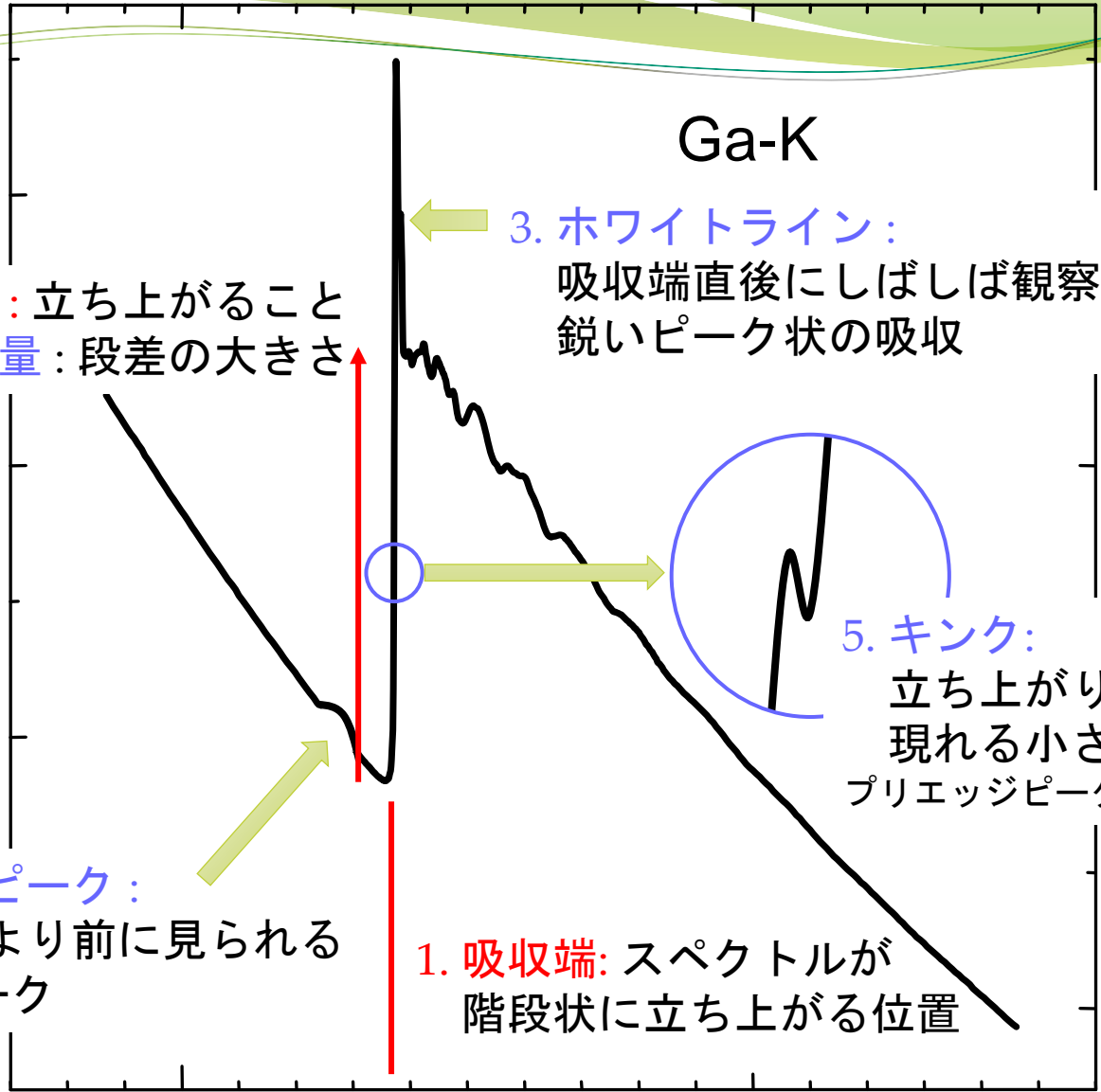
1. 吸収端: スペクトルが  
階段状に立ち上がる位置

吸収係数  
(に比例した量)

0.09  
0.08  
0.07

10 11

入射X線(keV)



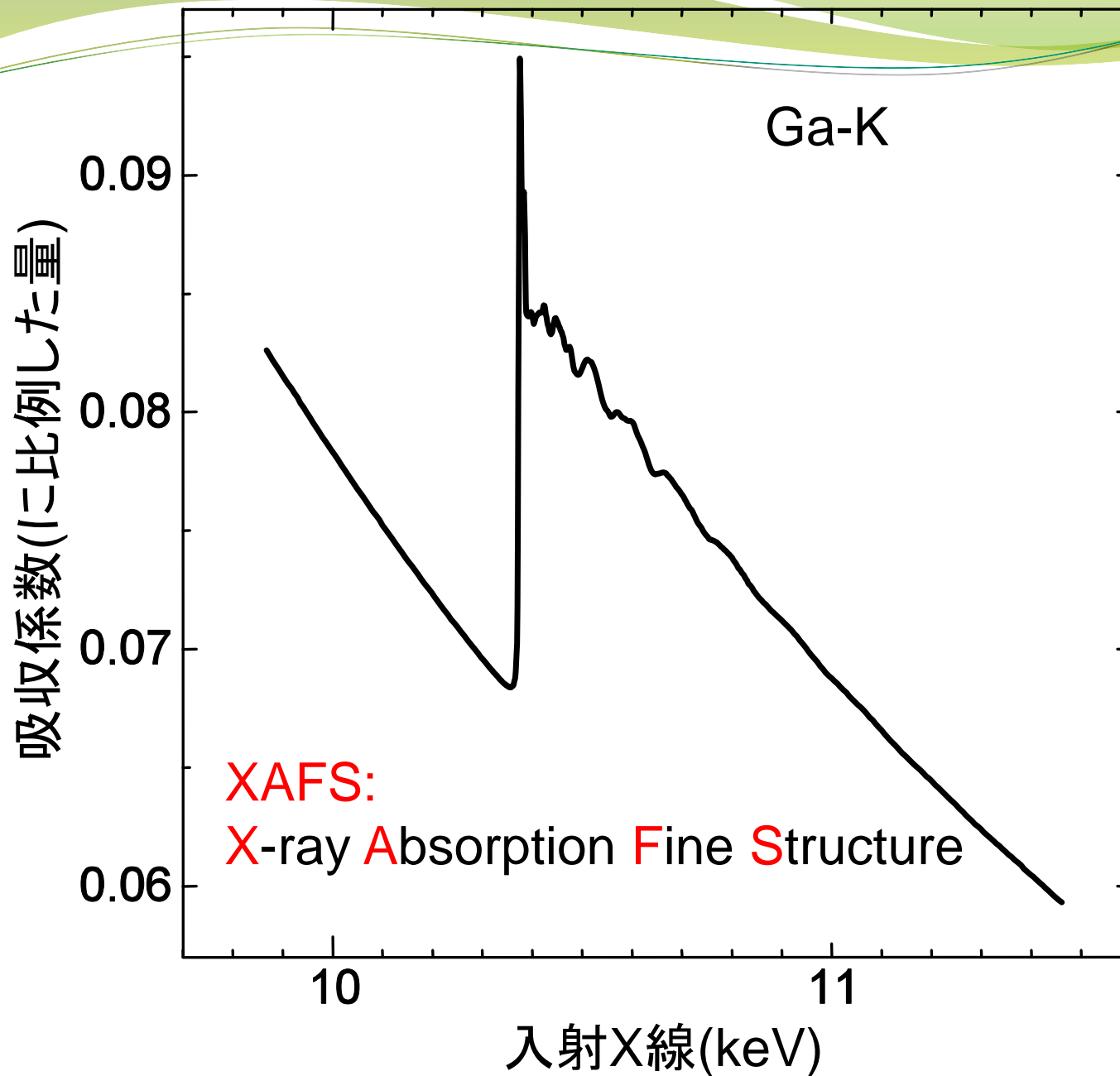
# 講義内容の概略

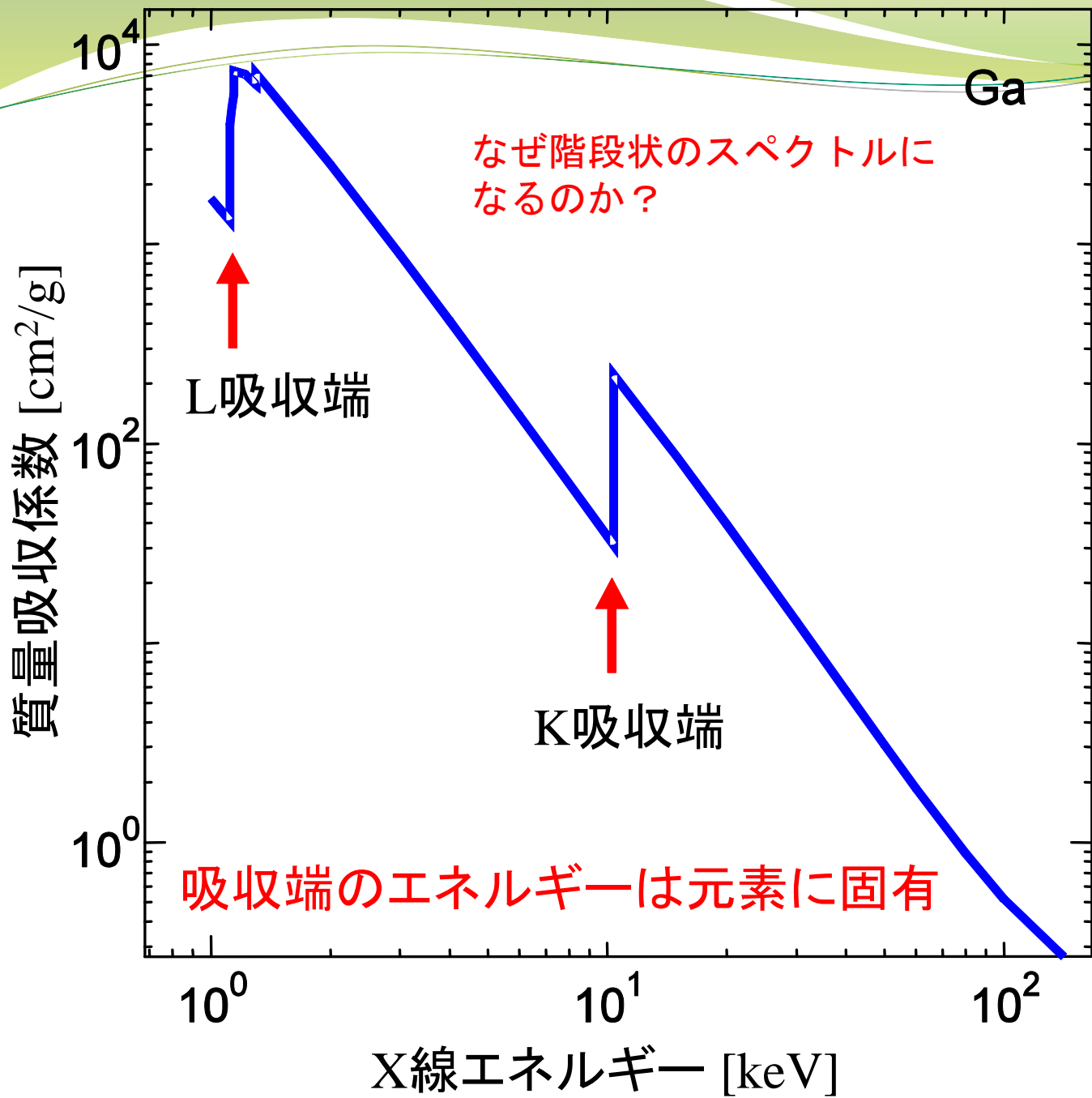
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

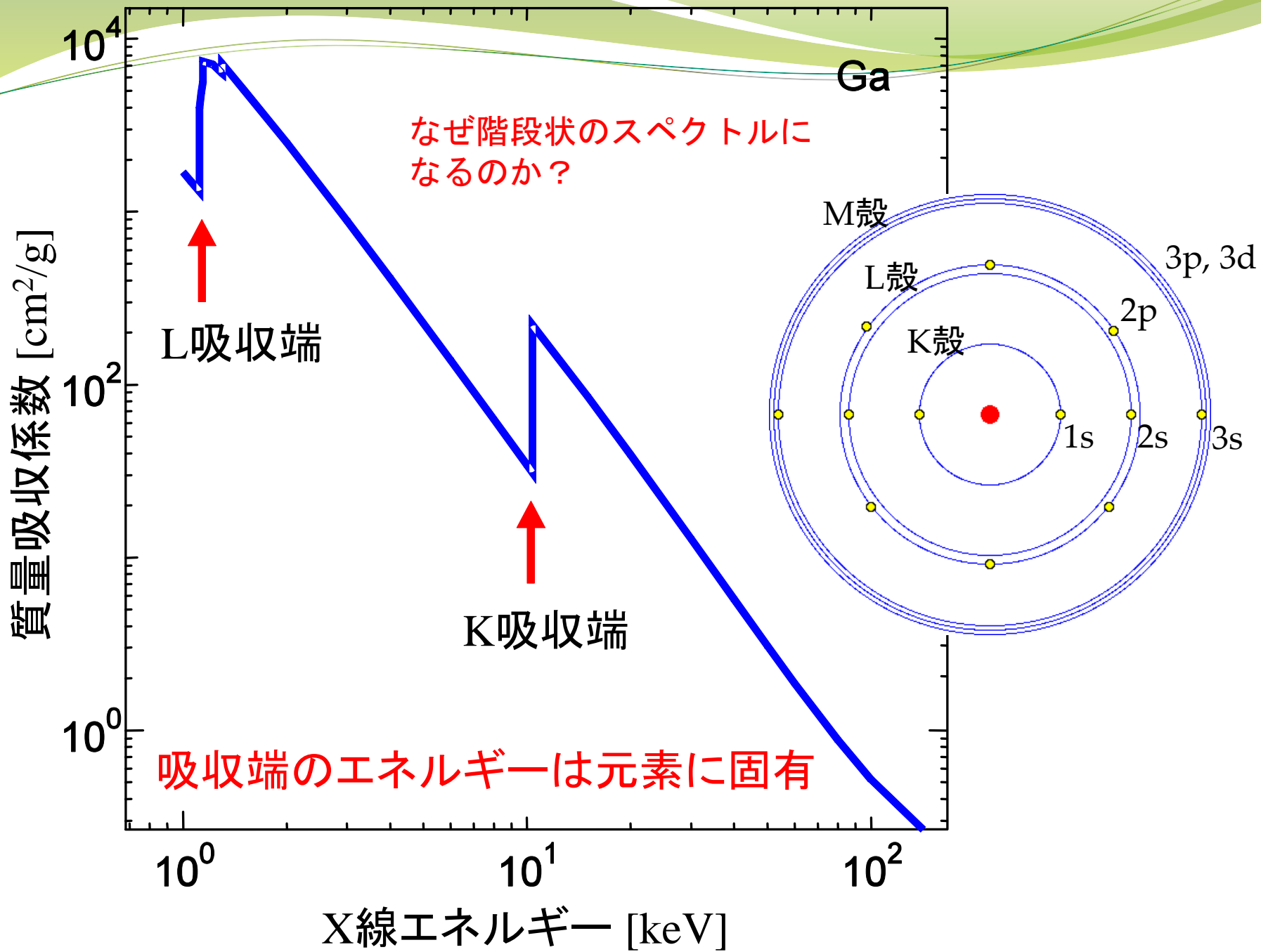
1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定の変種
4. 解析の考え方

何がわかる?  
どうやってわかる?











# 「吸収」で起こっていること

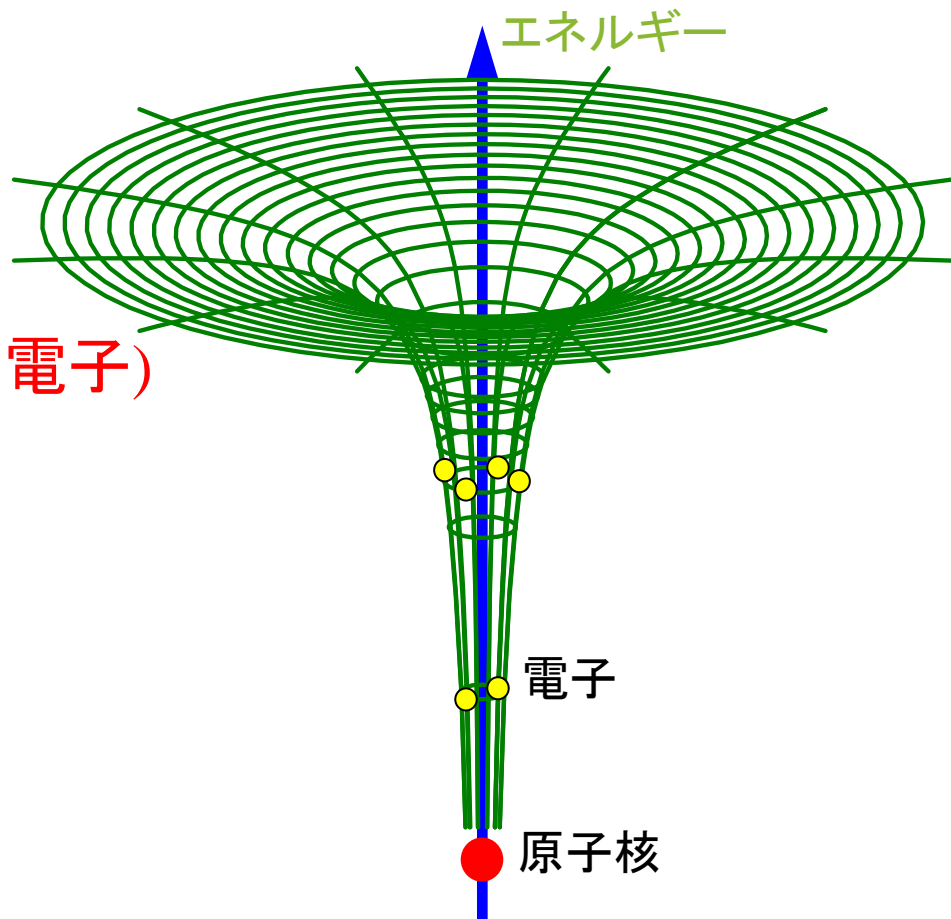


X線(光)の吸収

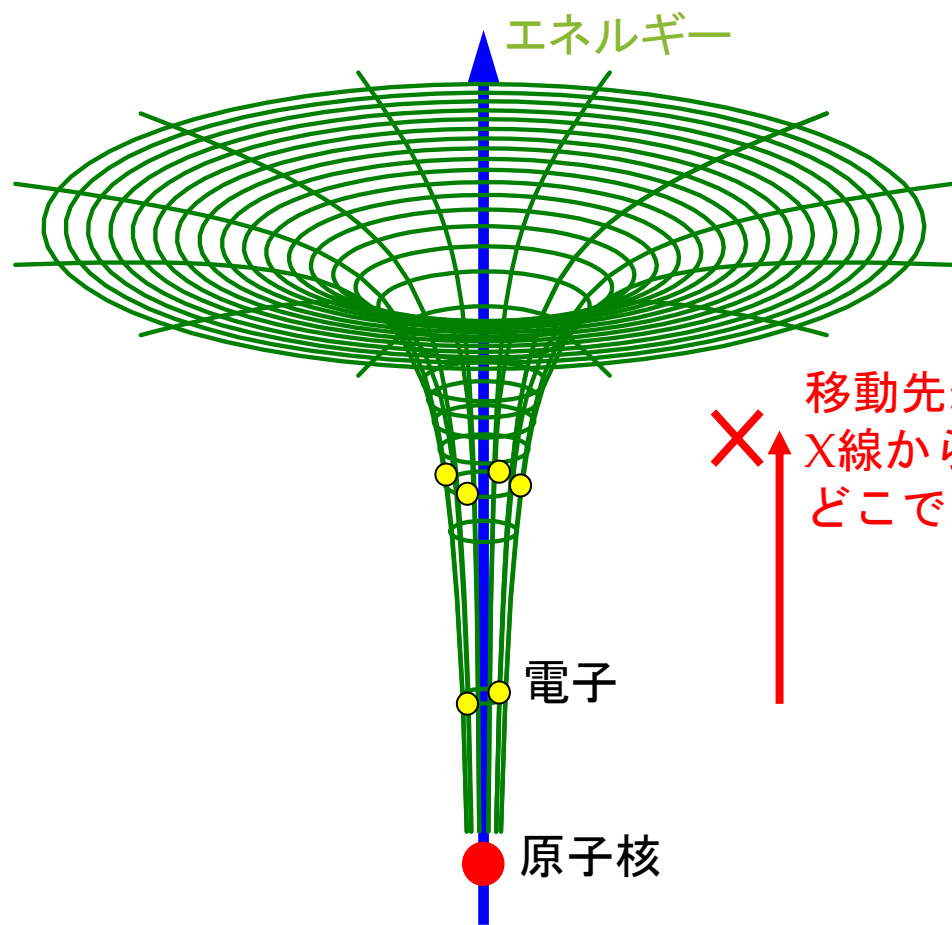
➡ 光エネルギーの消滅

➡ 何かのエネルギーが変化

電子(物質・原子を構成する電子)

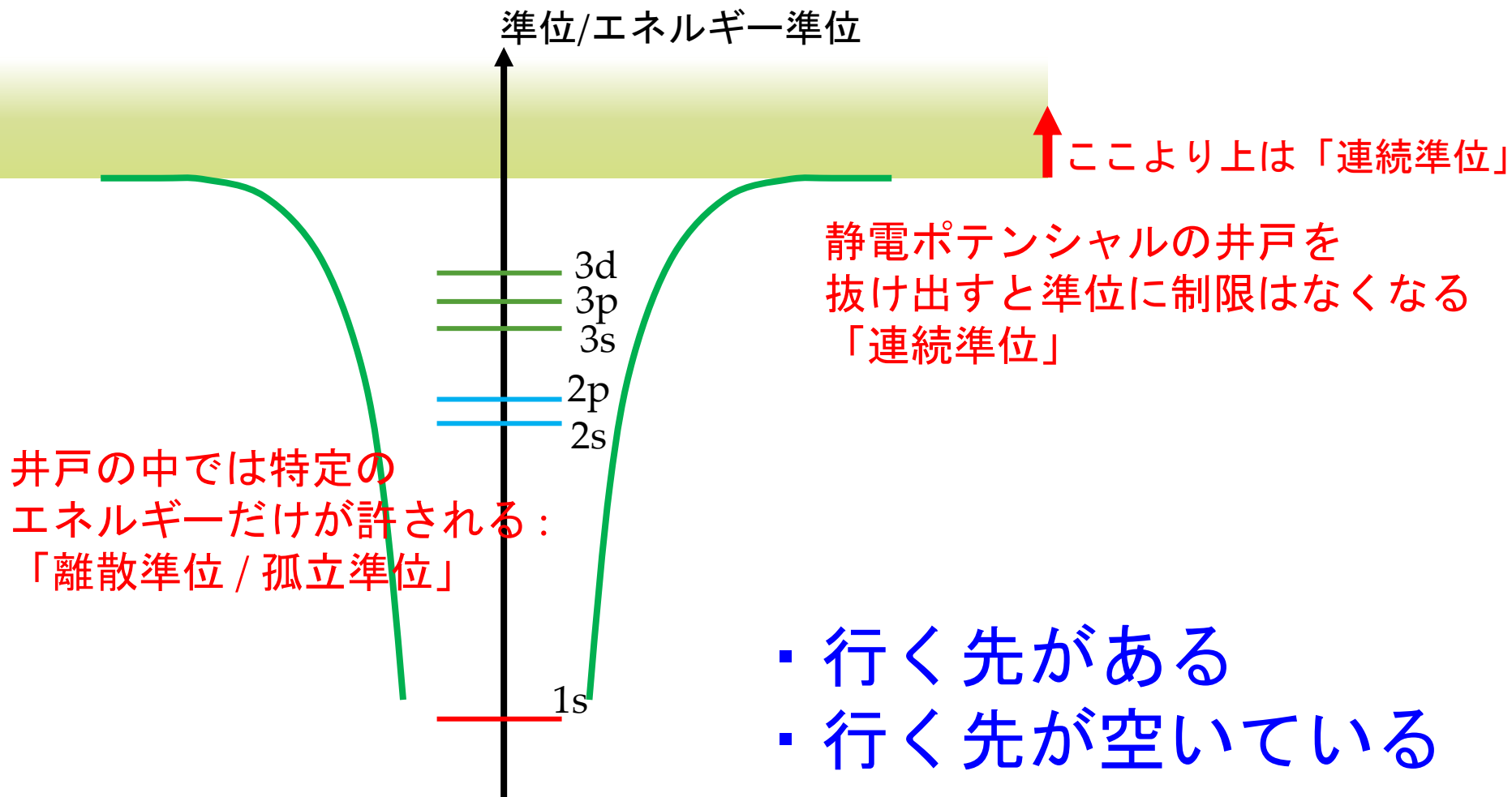


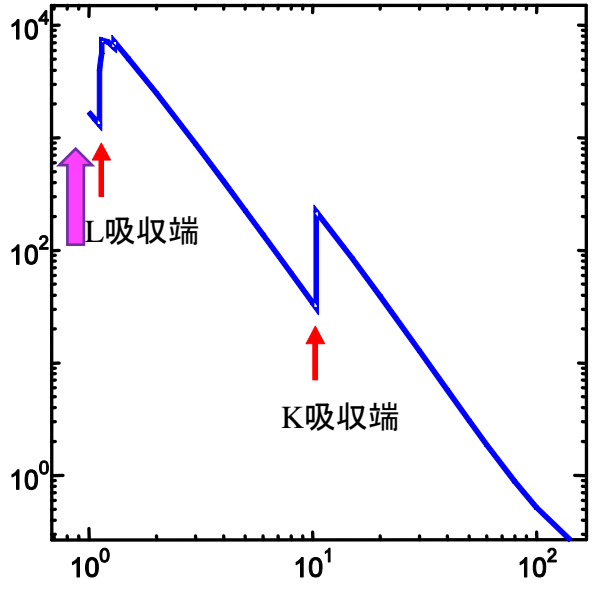
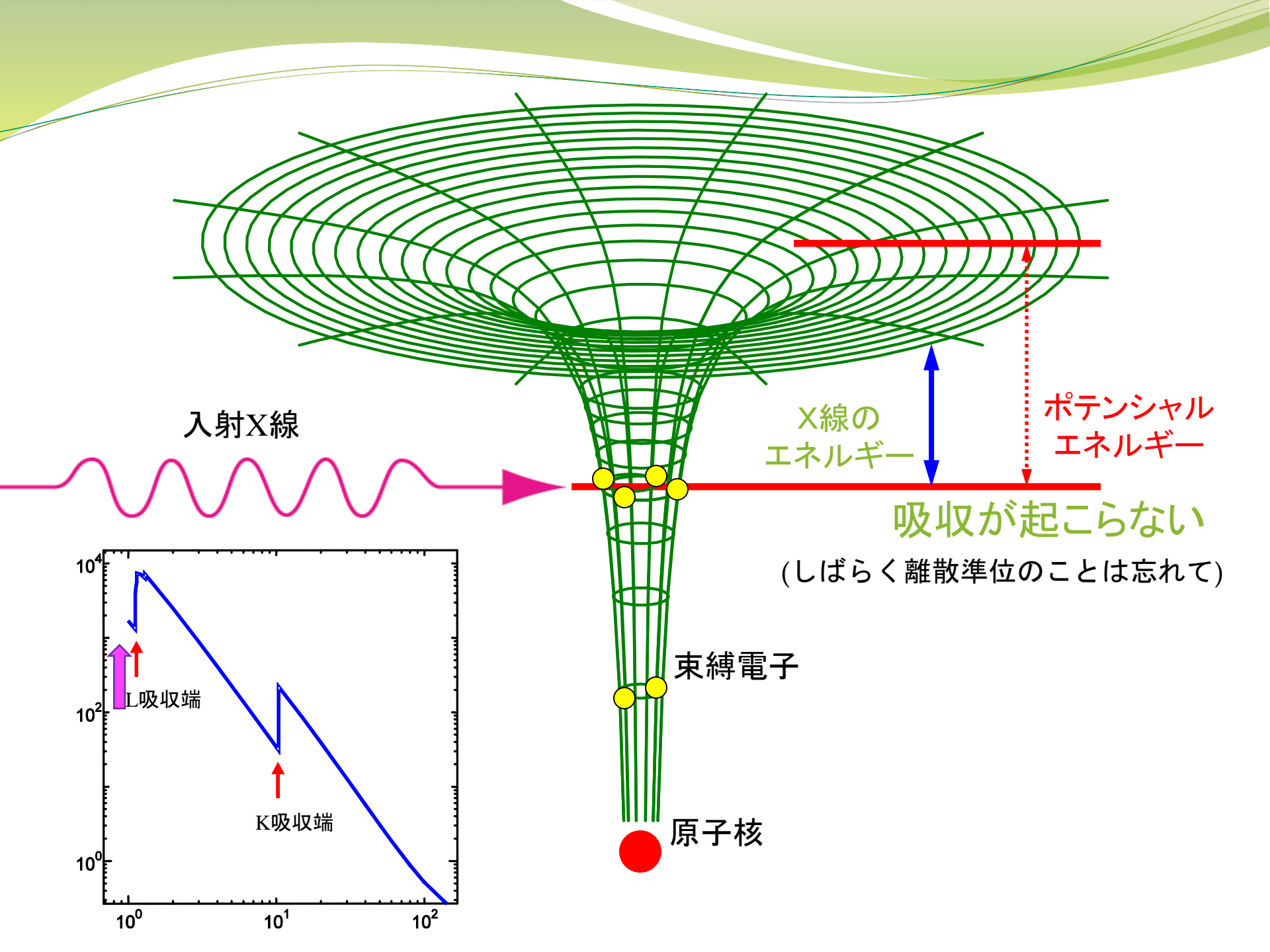
# 電子のエネルギーに対する制限

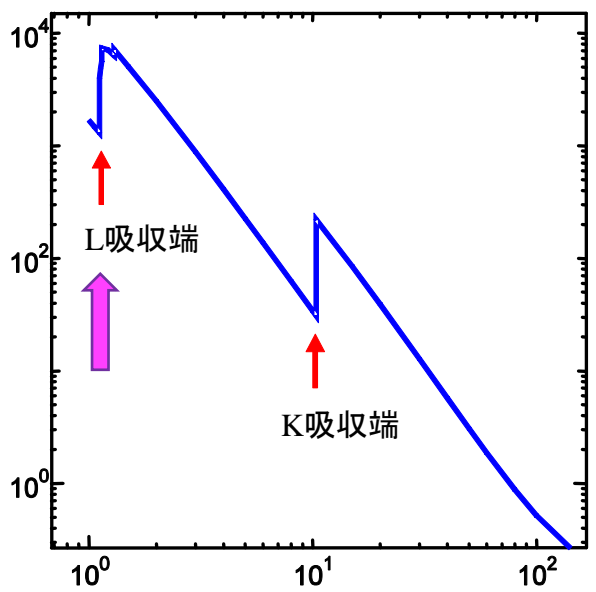
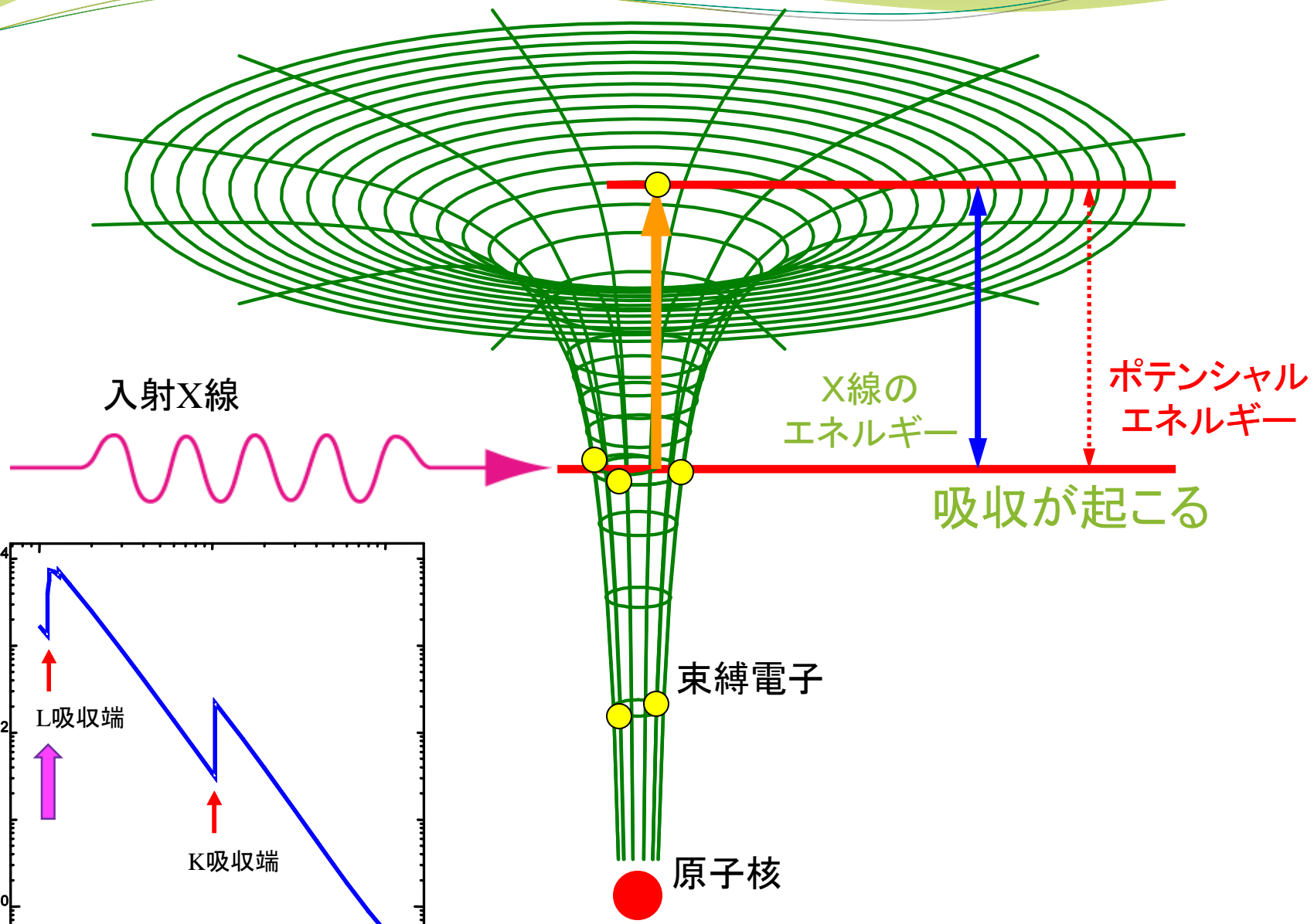


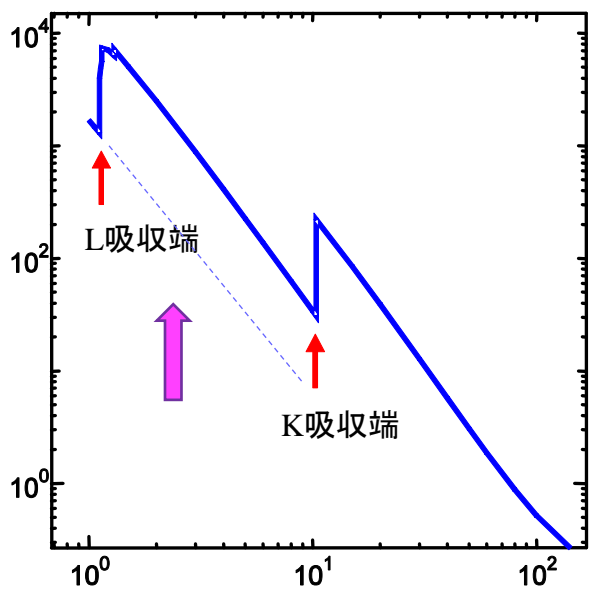
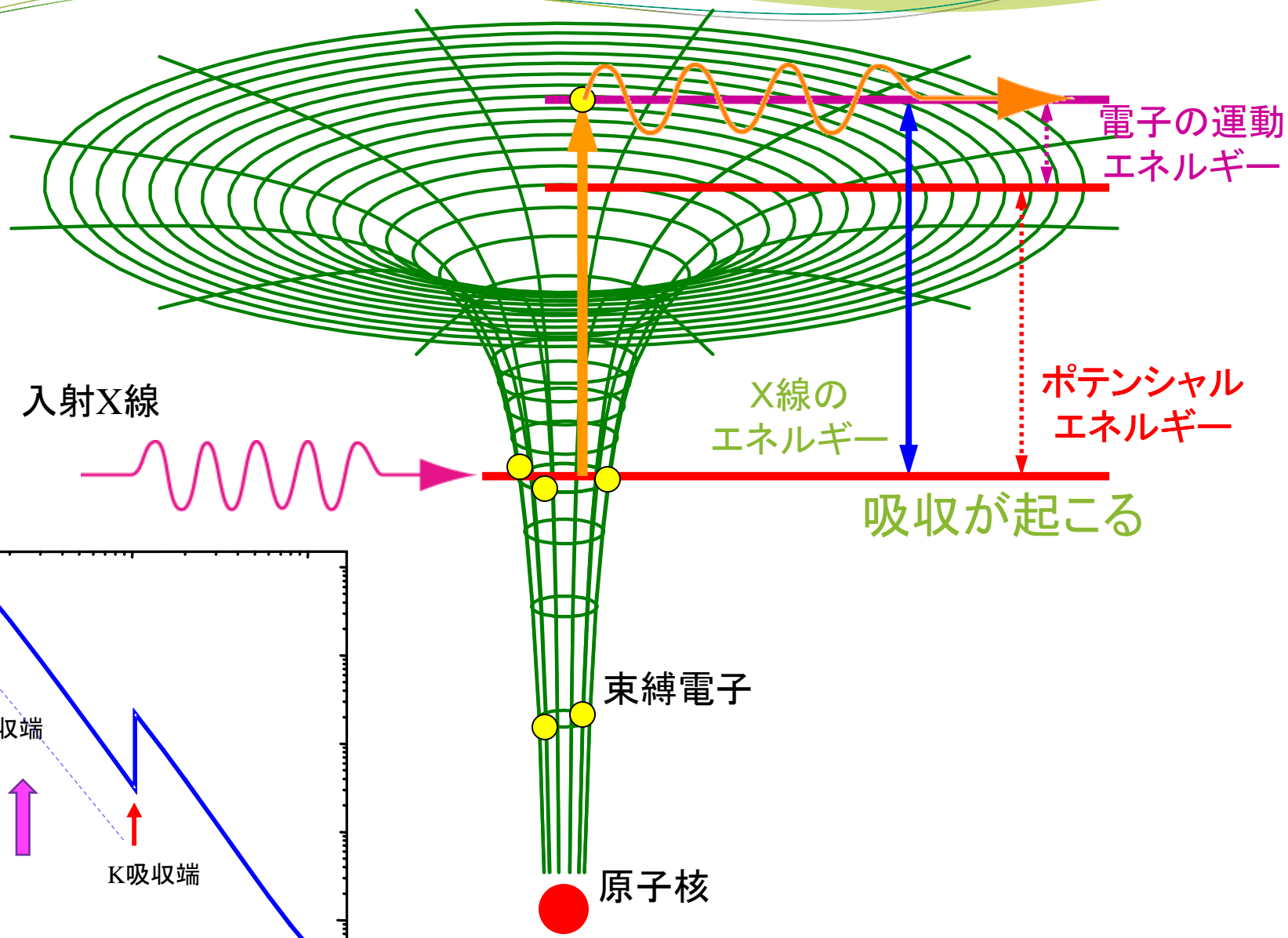
移動先:  
X線からエネルギーをもらっても  
どこでも自由に移動できるわけではない

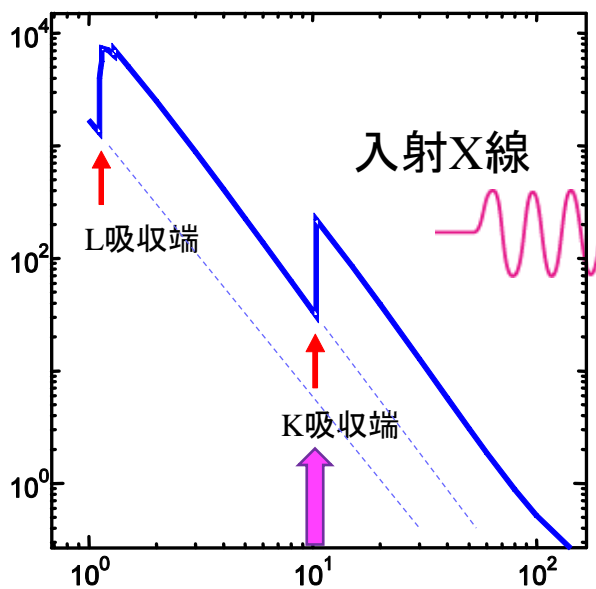
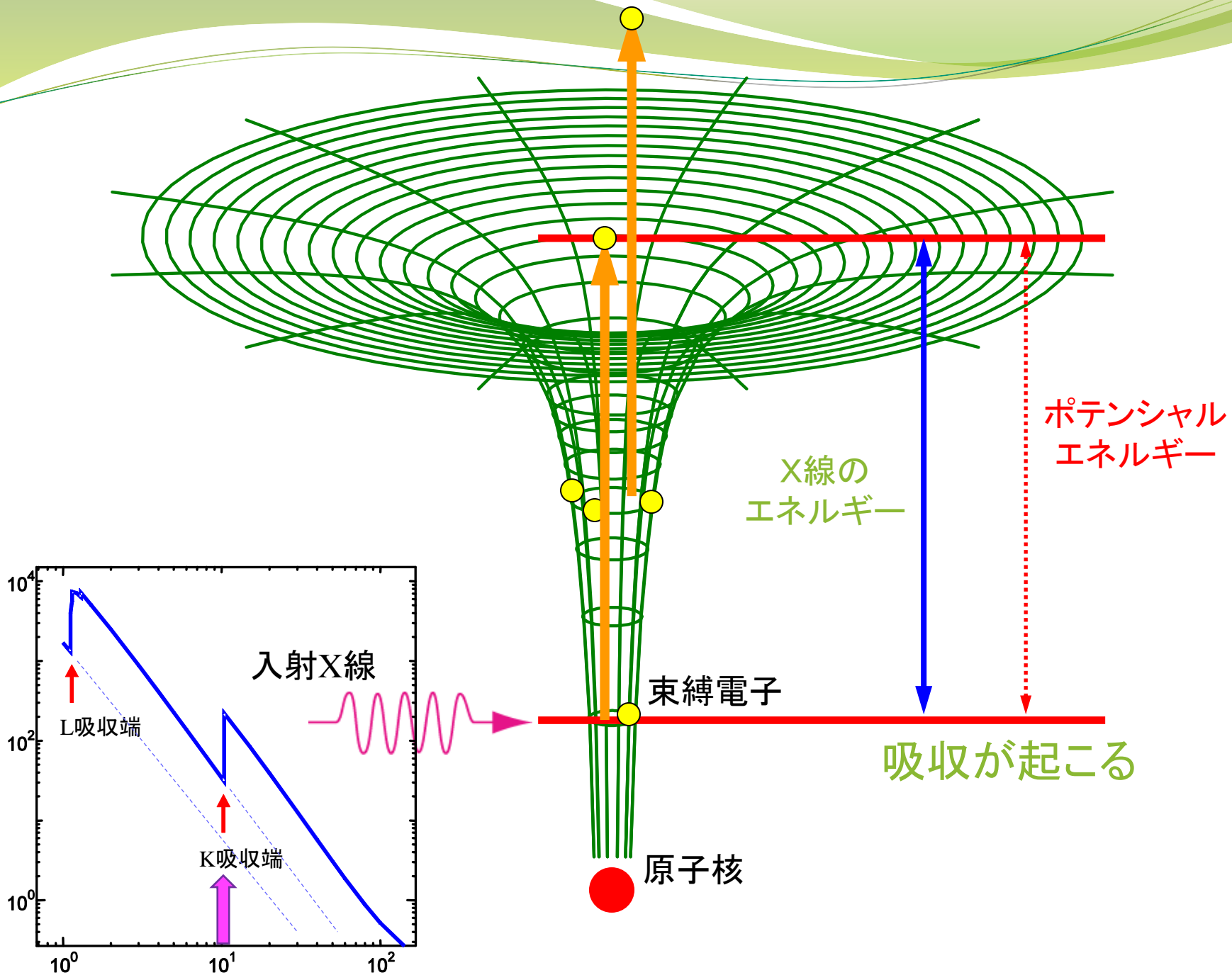
# どんな状態に制限される？

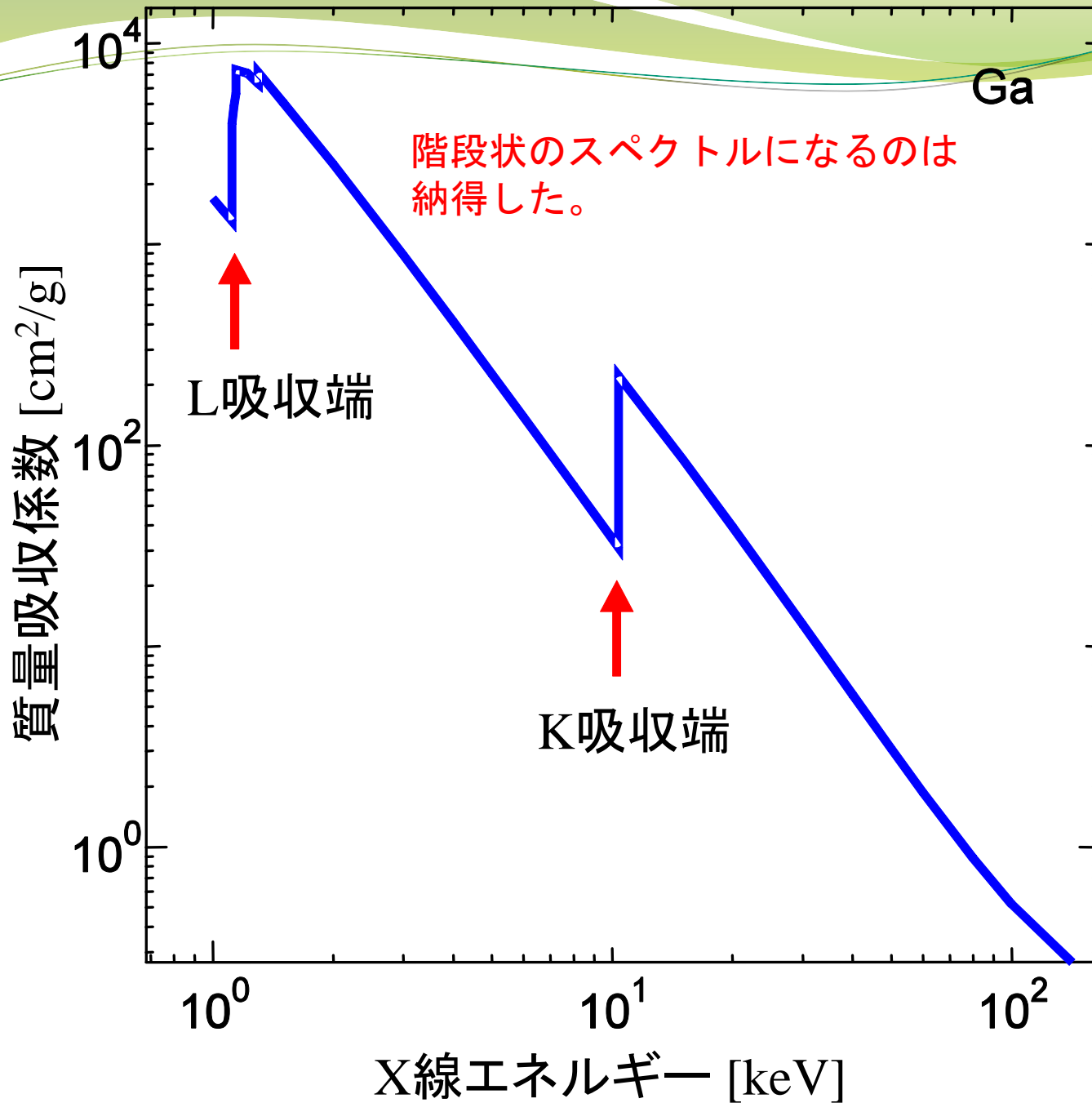




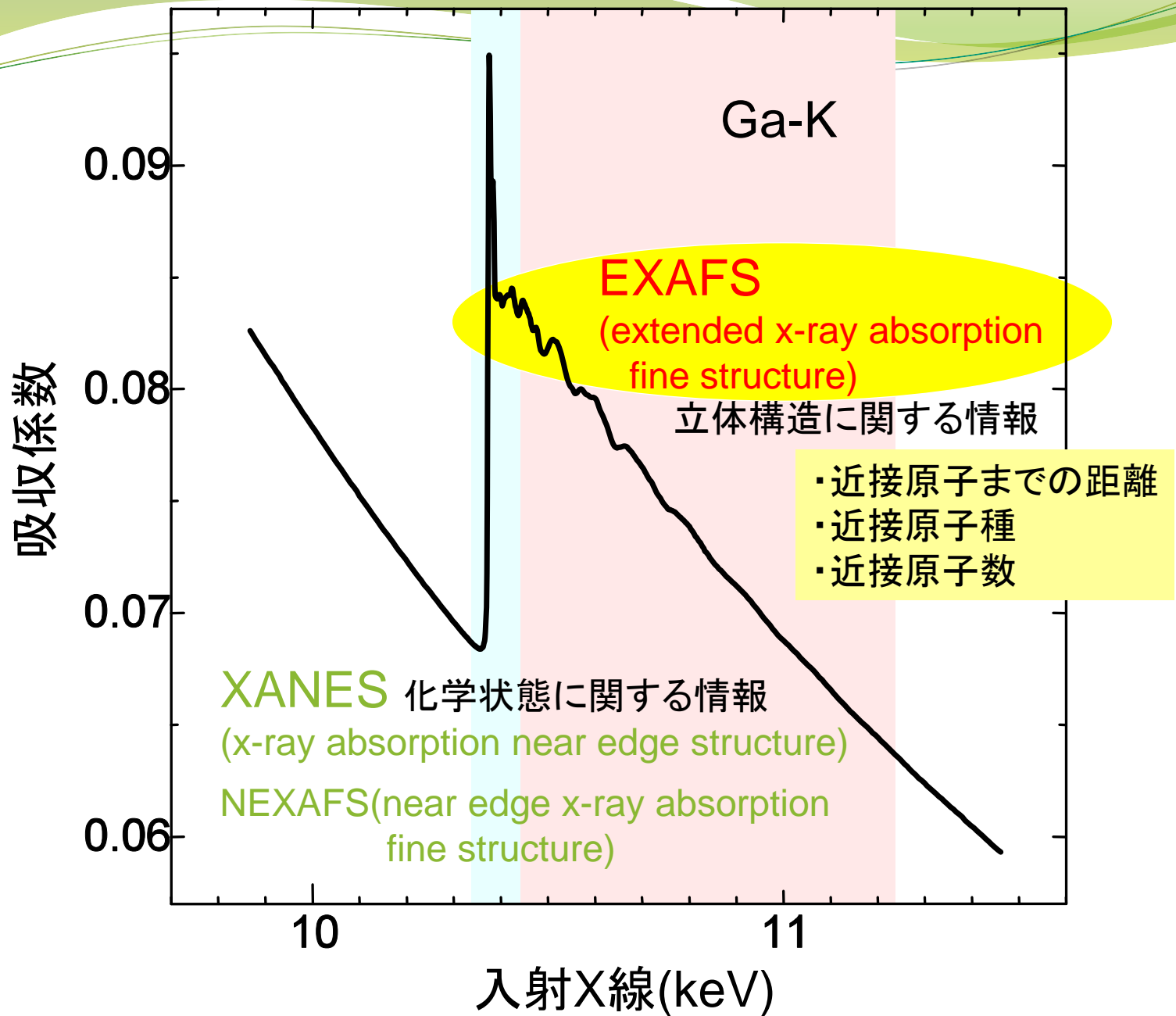






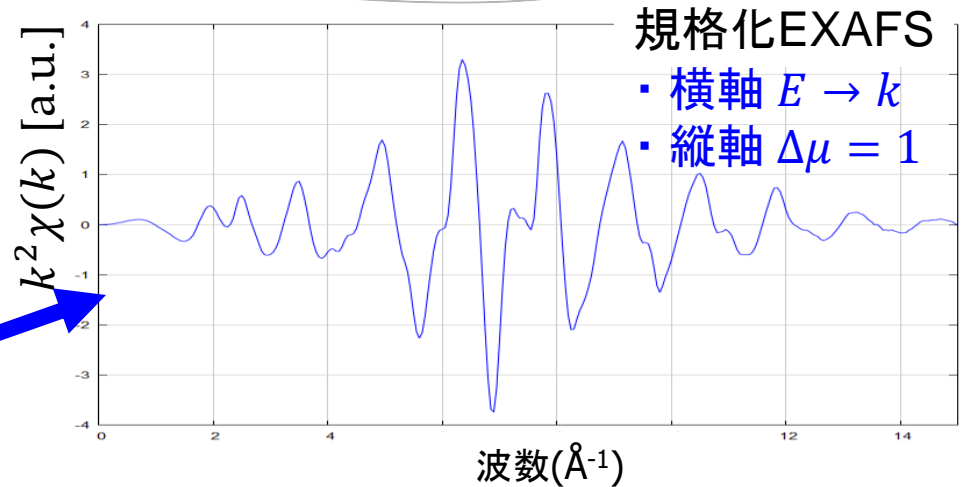
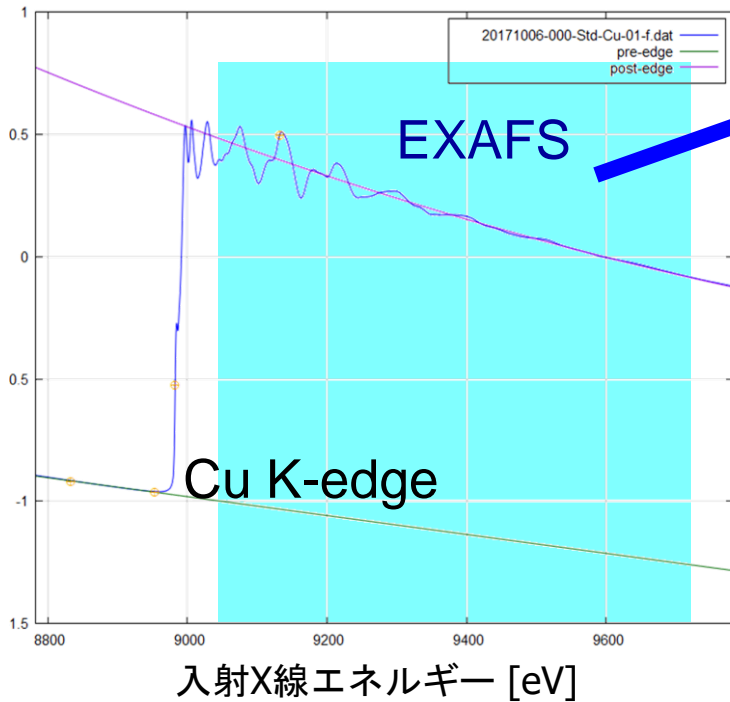




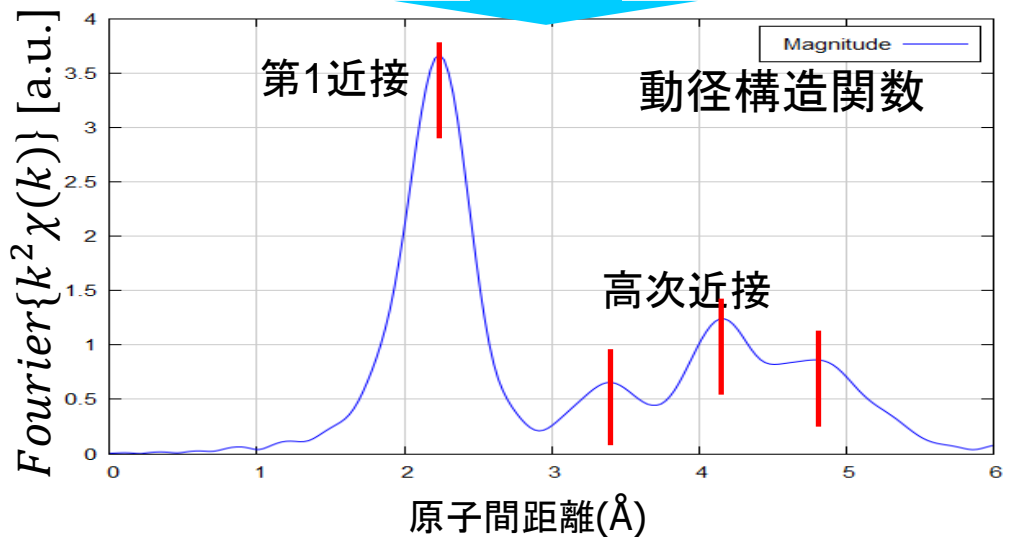


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



フーリエ変換

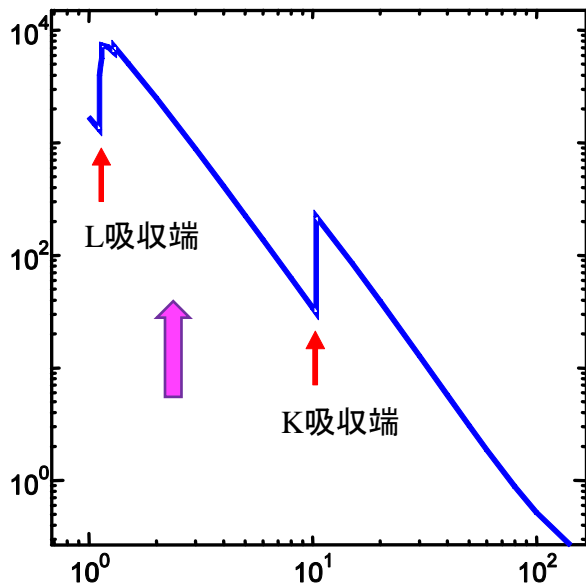
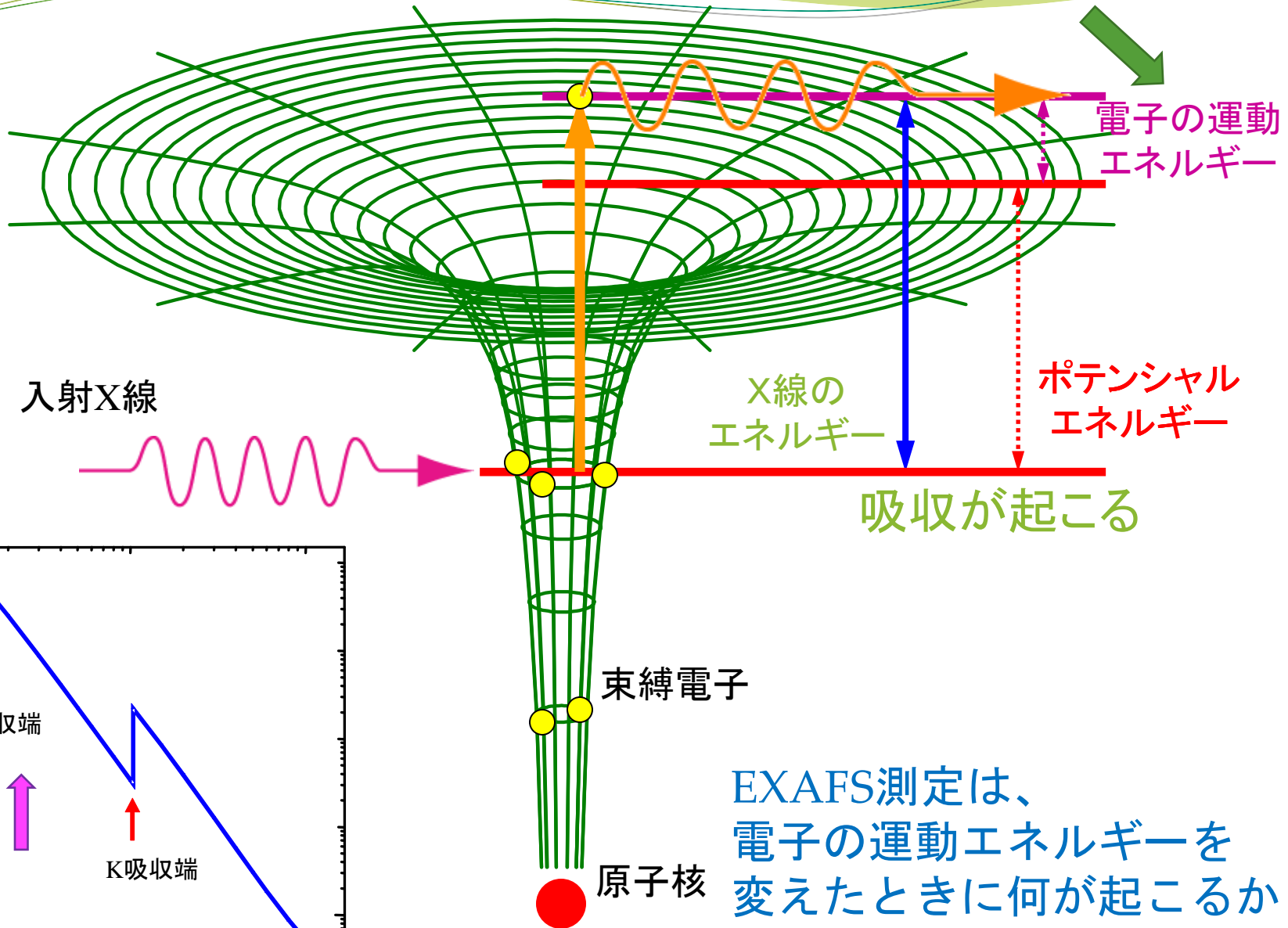


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。



これはなぜかを納得したい!

これが大事!



EXAFS測定は、  
電子の運動エネルギーを  
変えたときに何が起るか  
を見る測定

# 電子は粒子であると同時に波動でもある!!

(光も同じ!!)

## 粒子性：

- 電荷、質量、運動量、エネルギー等を電子1個分、2個分と数えられる。
- 「測定」してしまおうと電子1個をつまみ出せる。

## 波動性：

- 「どこにあるか」は普段はわからない。
- 「測定」すると波の振幅に対応する確率に従ってどこかで発見される。
- 「干渉」に起因した現象が起こる。

電子は粒子であると同時に波動でもある!!

電子の状態、特徴に 波長:  $\lambda$ 、波数:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  が加わる

	粒子	波
運動量: $p$	$mv$	$\hbar k$
運動エネルギー: $E$	$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

エネルギーと波長/波数は一対一の関係にある

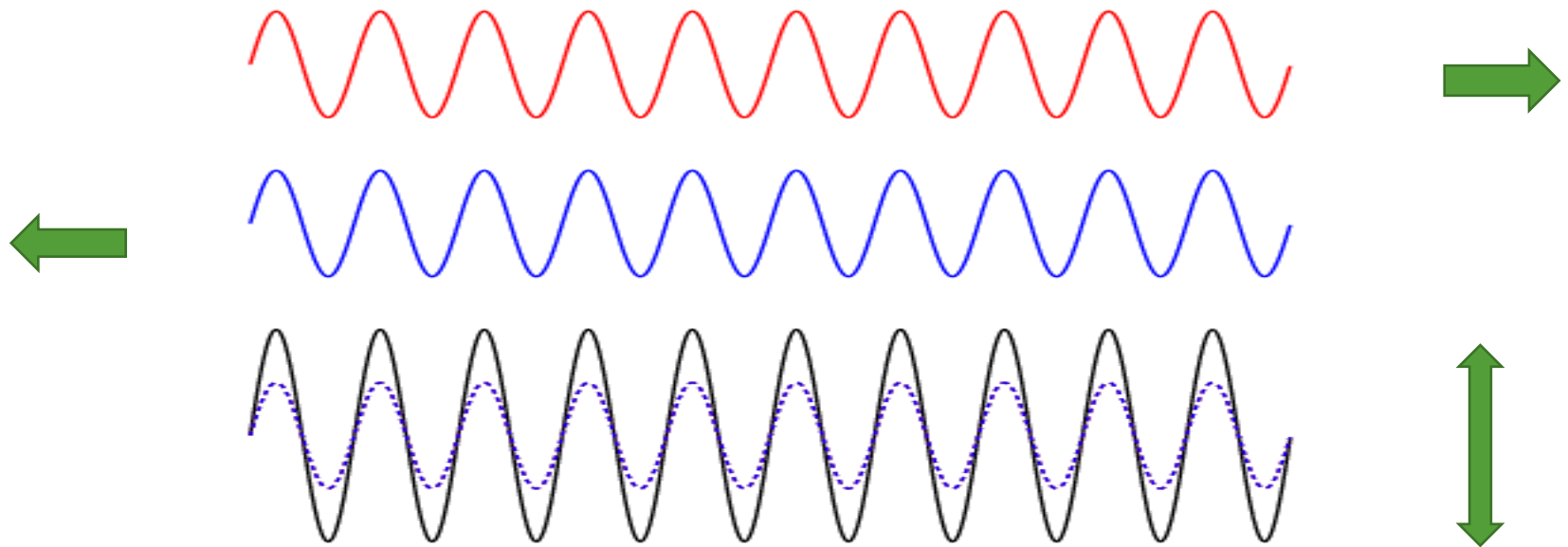
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される

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
- 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



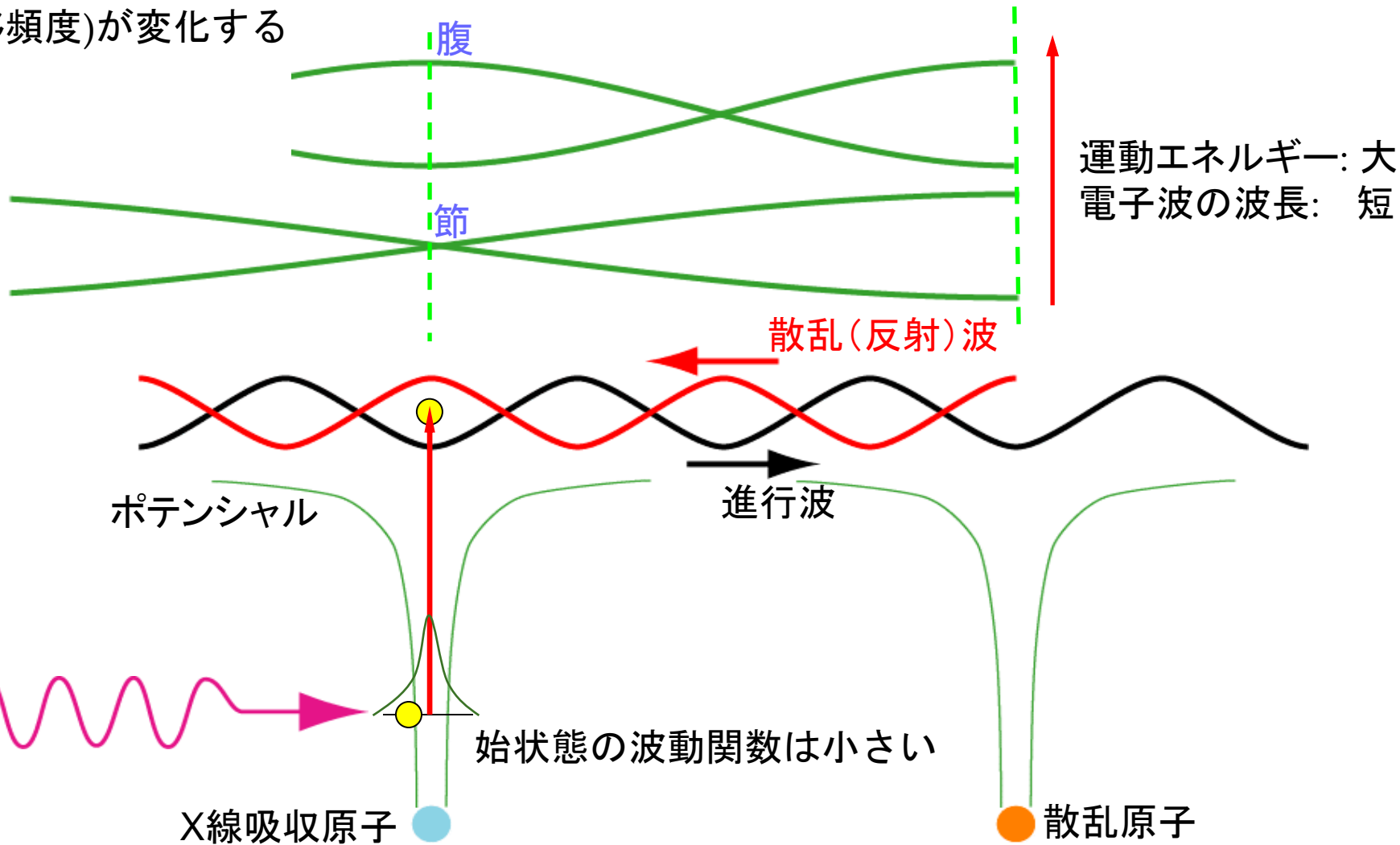
進行波と後退波が干渉すると、動かずに振幅が変動する波になる = 定在波

EXAFS測定は、  
原子間の電子波の山谷の形を変えて何が起こるかを見る

定在波の節や腹が  
交互に通過する = 波の形が変わる



電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する





# 吸収の変化はどこから？

- ・ 行き先が無いと遷移できない
- ・ 行き先が空いてないと遷移できない
- **行先の波の形で  
遷移しやすさは変わる**

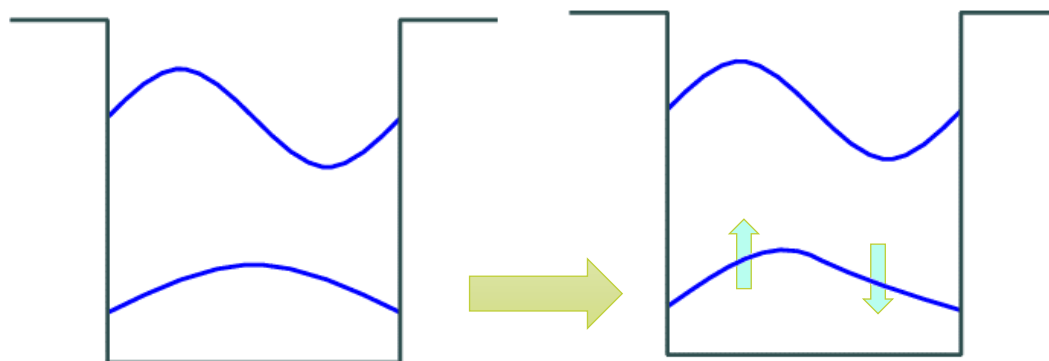


行き先があって  
空いてる  
OK ???

考え方：

- 1) 励起の元になる外乱がある  
(例えば電磁波)
- 2) 外乱が励起前の電子を揺さぶる
- 3) 揺さぶられて波の形が少し変わる
- 4) その形が、行先の形と  
「似て」いたら

移動できるかも



# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと... (フェルミの黄金律)

行先の波 外乱 元々の波

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

エネルギーは保存すると書いてるだけ

# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと... (フェルミの黄金律)

行先の波      外乱      元々の波

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

エネルギーは保存すると書いてるだけ



$\delta(x) \neq 0$ なのは  $x = 0$ の時だけ。

$$E_f - E_i - \hbar\omega = 0$$

→  $E_f - E_i = \hbar\omega$

電子のエネルギー変化 ( $E_f - E_i$ ) は、  
光のエネルギー ( $\hbar\omega$ ) に等しい

# 吸収の変化はどこから？

[遷移頻度]を式で書くと... (フェルミの黄金律)

行先の波      外乱      元々の波

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

揺さぶられて変化した波

二つの波の類似度

「外乱」を電磁波(双極子遷移)に限れば...

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \longrightarrow \langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$$

# 吸収の変化はどこから？

「外乱」を電磁波に限れば...

$$\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \longrightarrow \langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$$

例えば  $\psi_i$  が 1s なら、  
 $\psi_i$  は偶、 $x$  は奇。

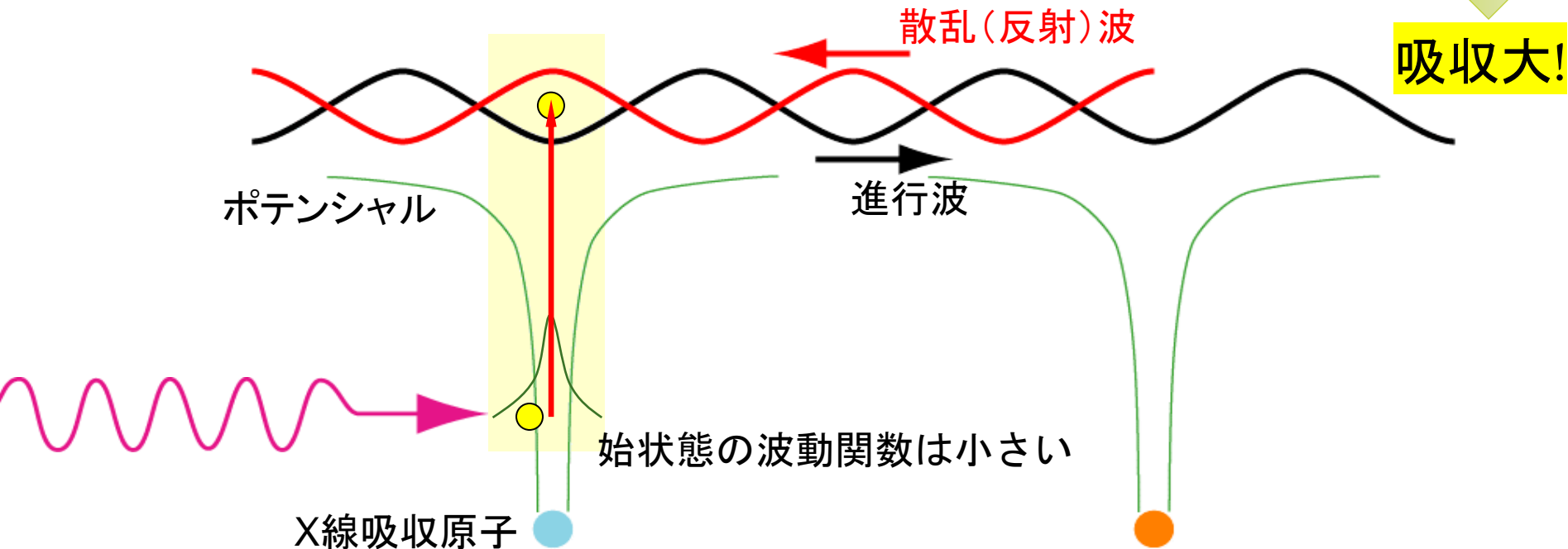
$\psi_f$  が偶 :  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$  は奇

$\psi_f$  が奇 :  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$  は偶

吸収小!



吸収大!



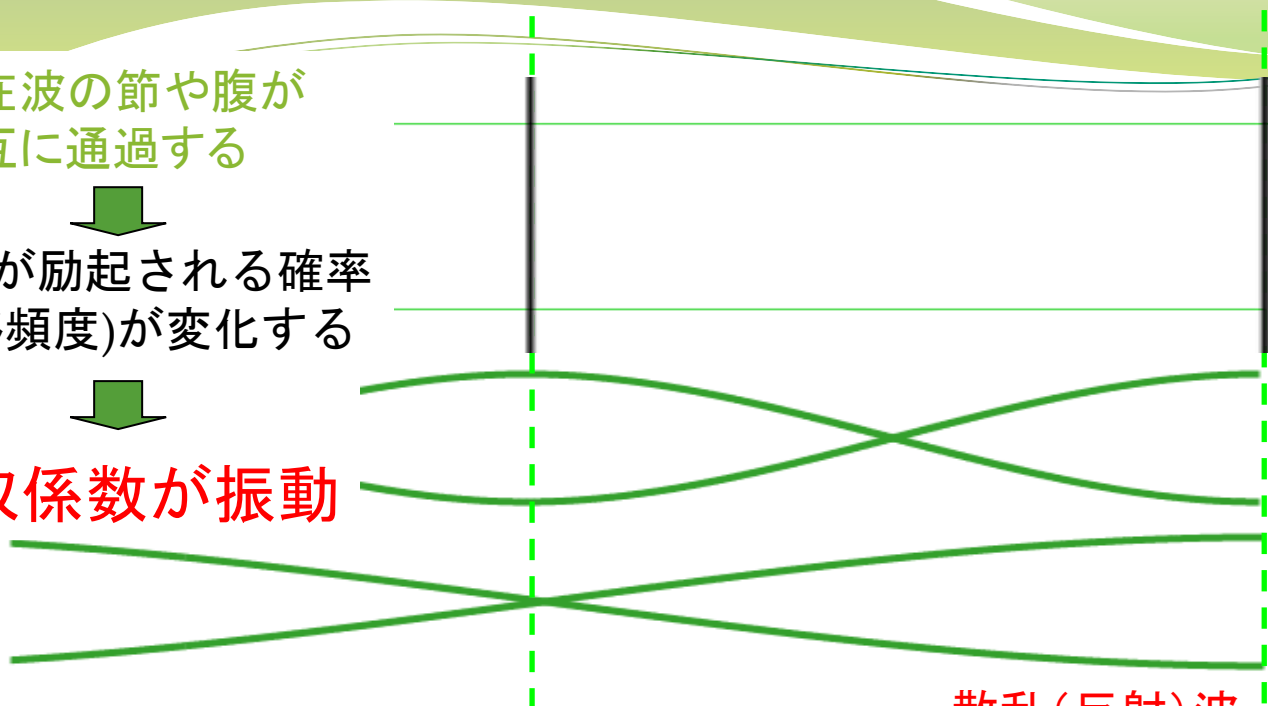
定在波の節や腹が  
交互に通過する



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



ポテンシャル

進行波



始状態の波動関数は小さい

X線吸収原子



散乱原子

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



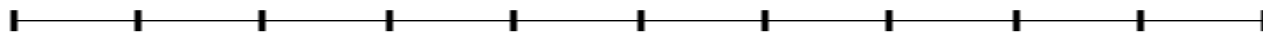
電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する



遷移頻度変化

吸収係数が振動

電子の運動  
エネルギー



散乱(反射)波



ポテンシャル

進行波



始状態の波動関数は小さい

X線吸収原子



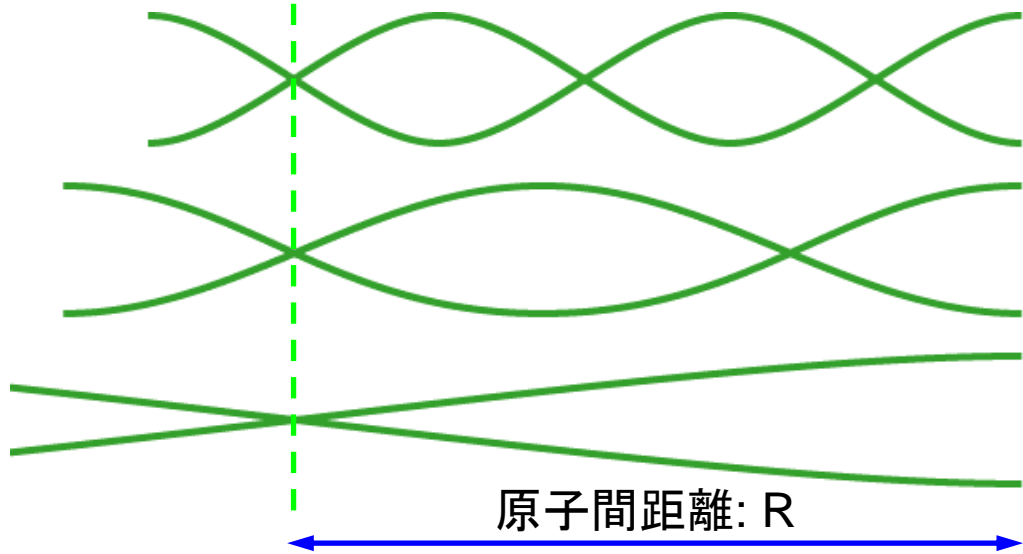
散乱原子



反射で位相が  
180度回ると仮定

吸収原子位置

散乱原子位置



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

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

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

$$\text{全て } \Delta k = \frac{\pi}{R}$$

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

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

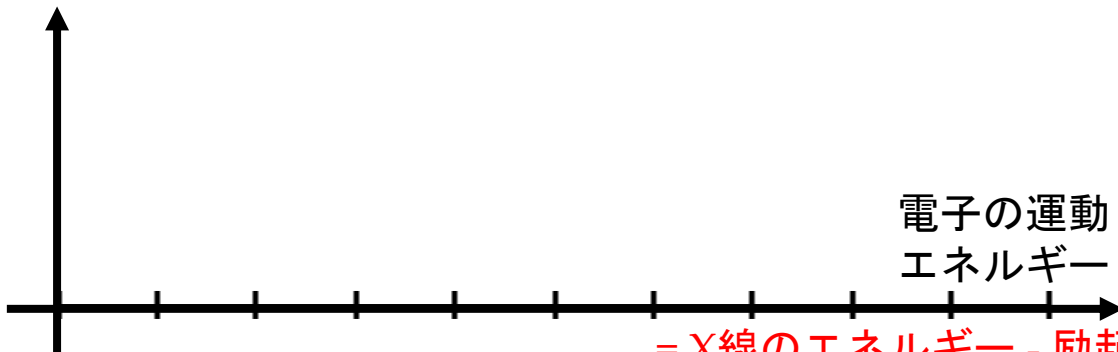
$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$$

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

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

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

吸収の強さ



= X線のエネルギー - 励起エネルギー

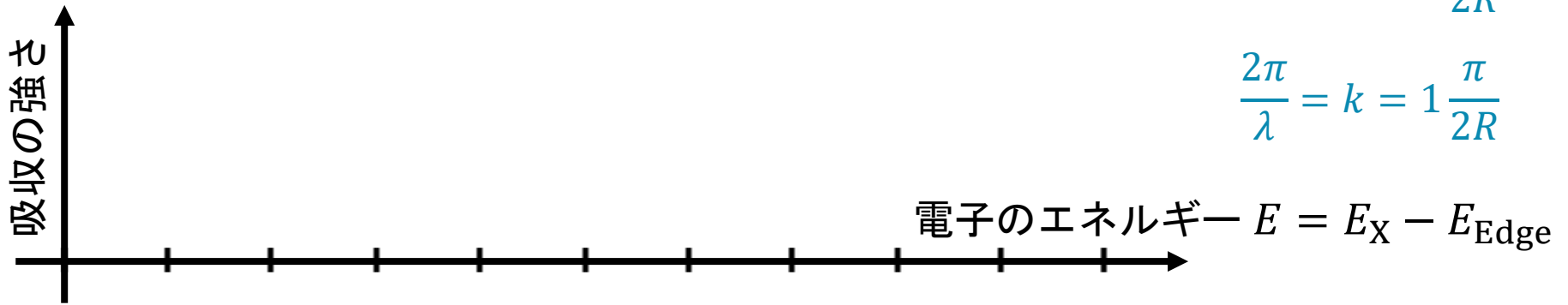
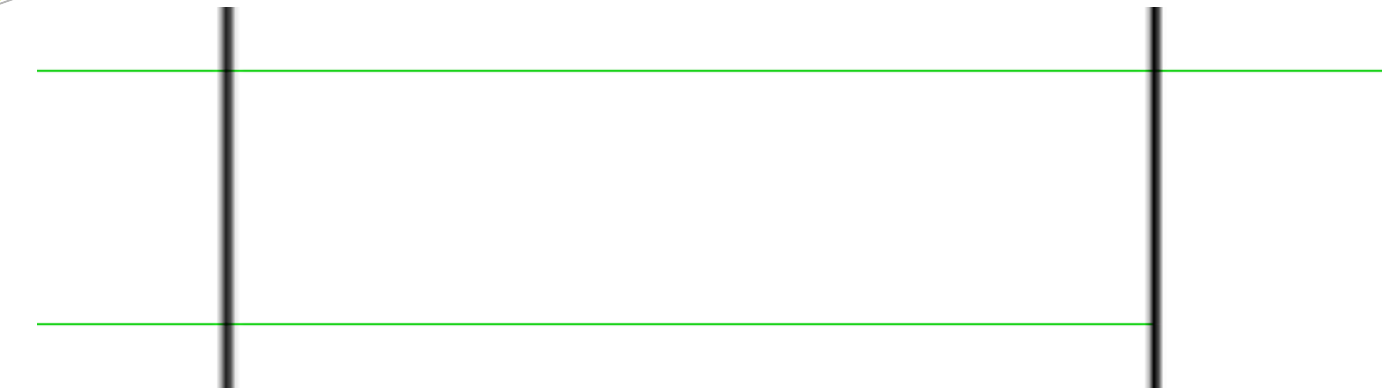


全て  $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

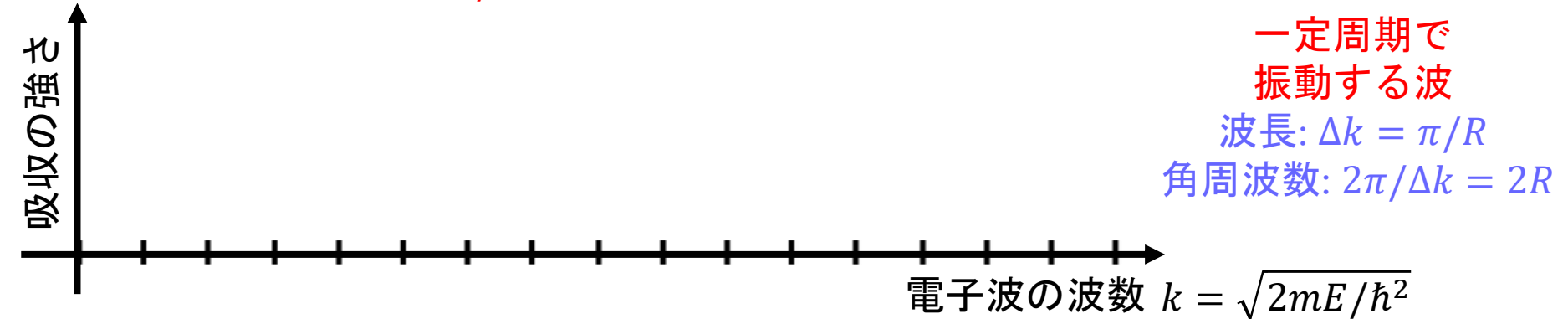
$$k = 5 \frac{\pi}{2R}$$

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

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



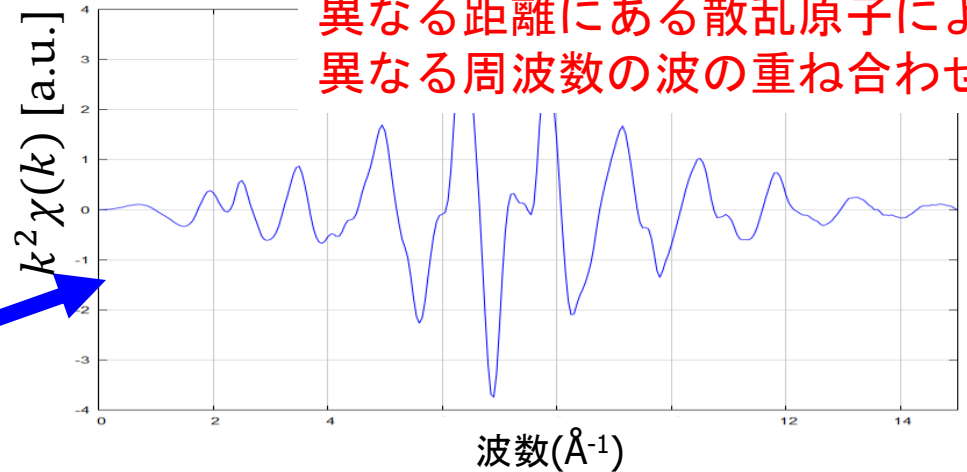
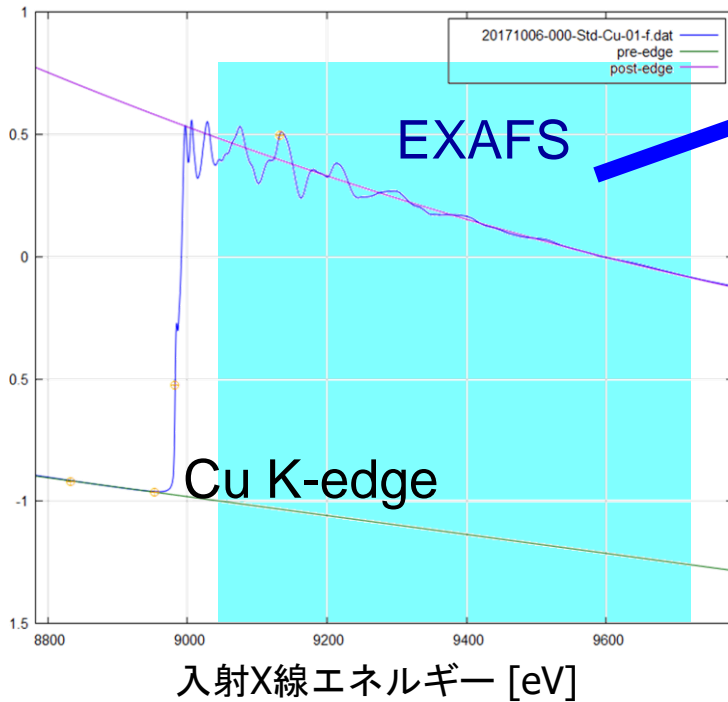
$\longleftrightarrow$  周期  $T = \pi/R$  角周波数  $\omega = 2\pi/T = 2R$



一定周期で  
振動する波  
波長:  $\Delta k = \pi/R$   
角周波数:  $2\pi/\Delta k = 2R$

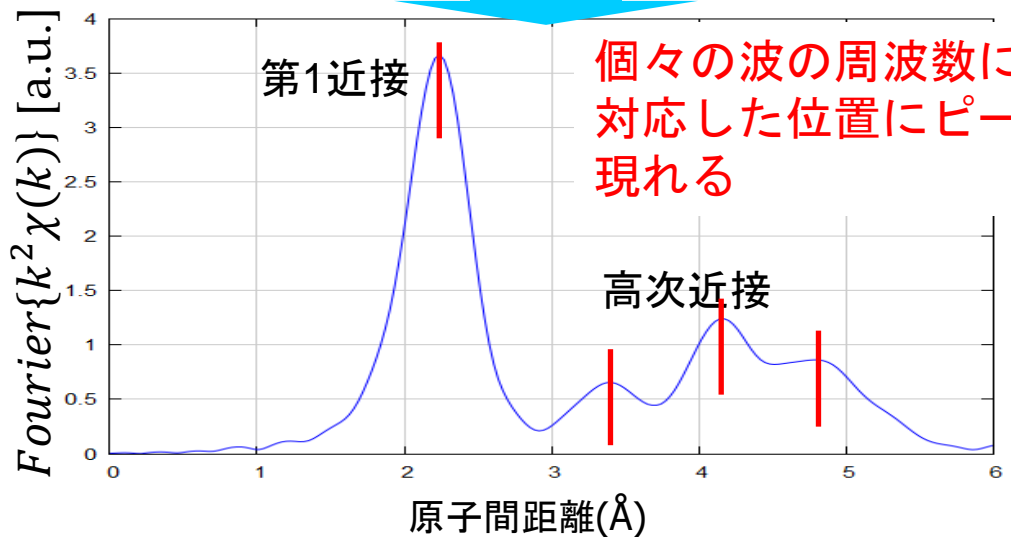
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



異なる距離にある散乱原子による異なる周波数の波の重ね合わせ

フーリエ変換

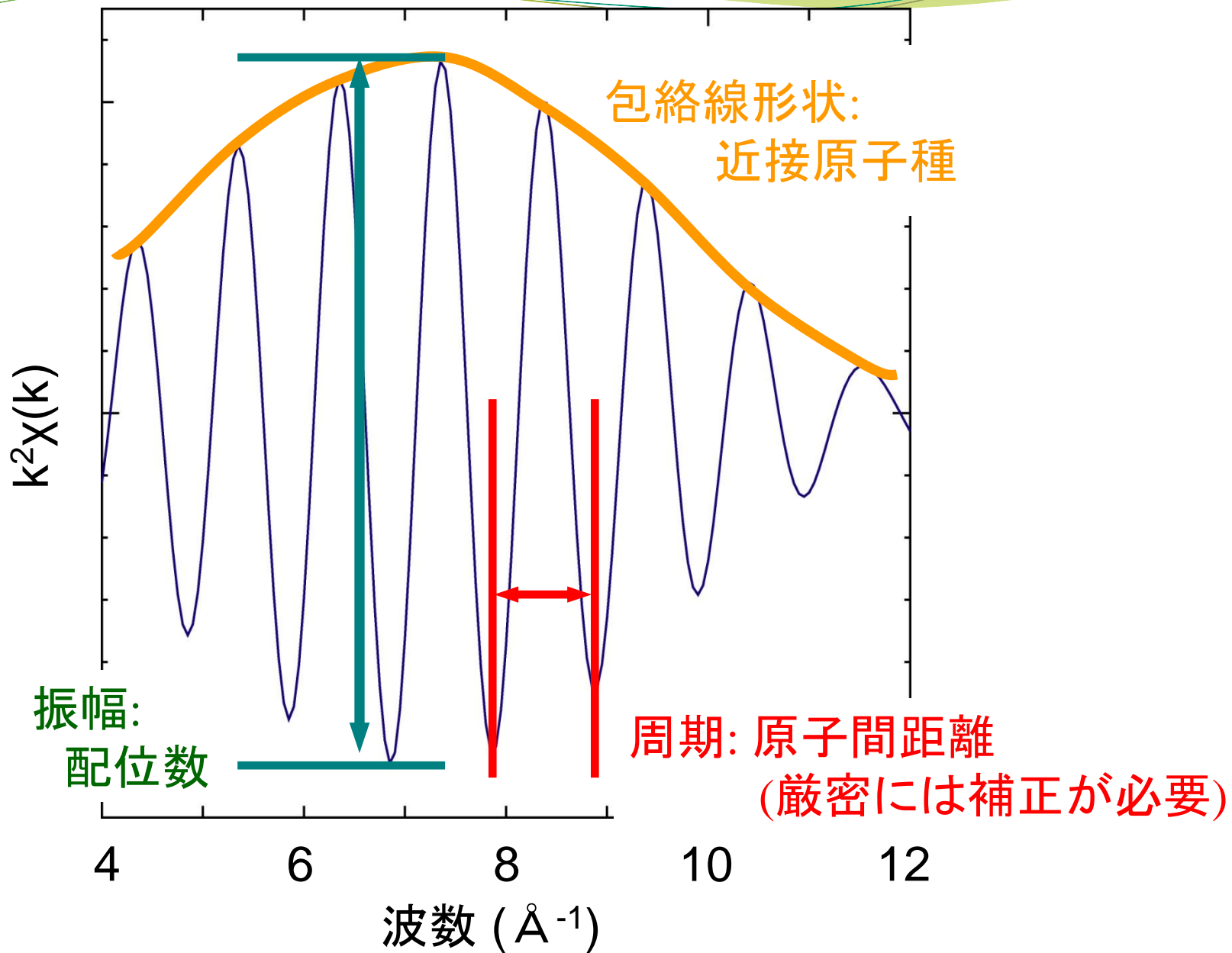


個々の波の周波数に対応した位置にピークが現れる

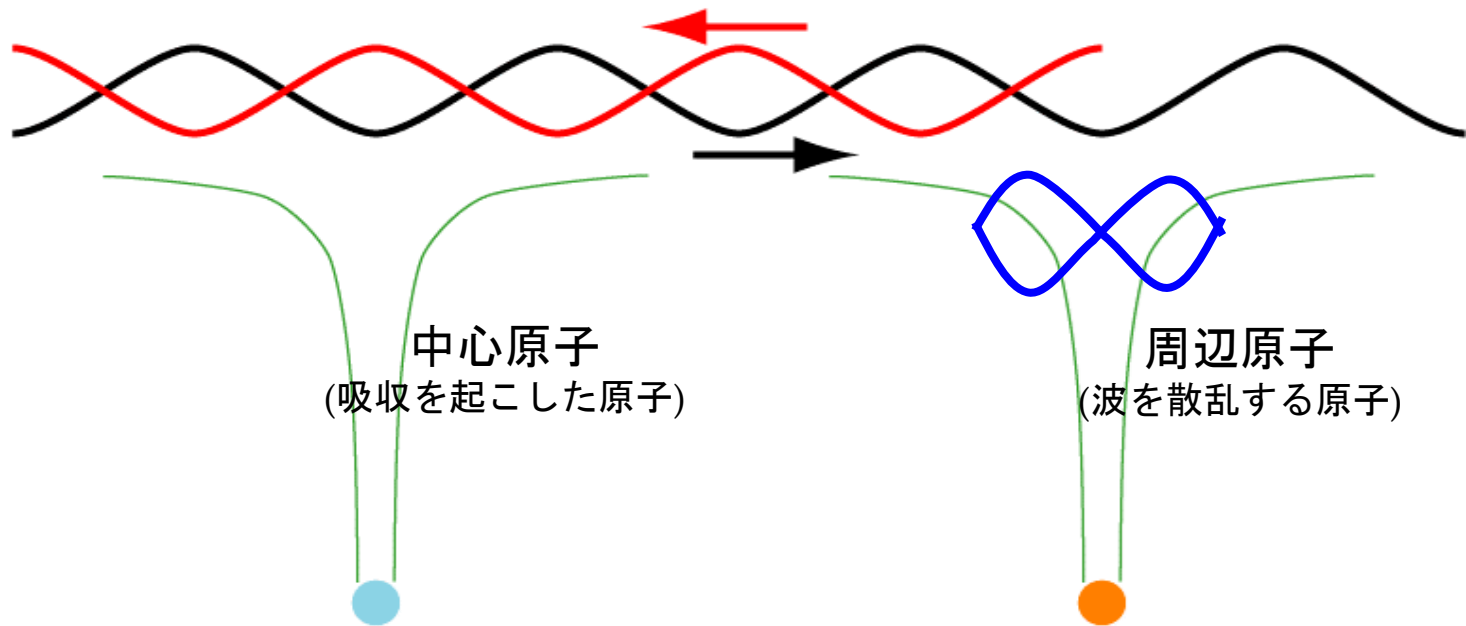
波長 $\sim 1/R$  周波数 $\sim R$

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



# 包絡線形状は近接原子種を反映する



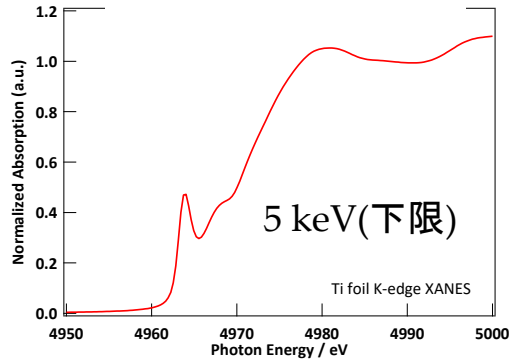
中心原子  
(吸収を起こした原子)

周辺原子  
(波を散乱する原子)

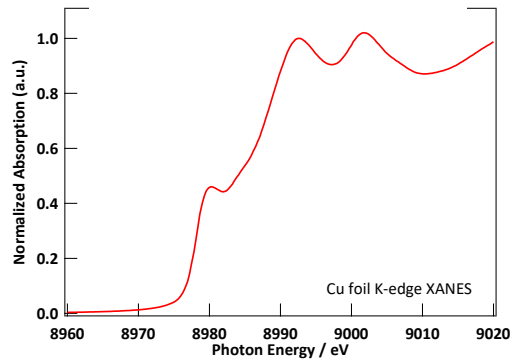
散乱が強くなるのは  
ここで「共鳴」が起こったとき  
= 波の波長とポテンシャルの  
形がマッチした時

# 典型的な金属箔のスペクトル

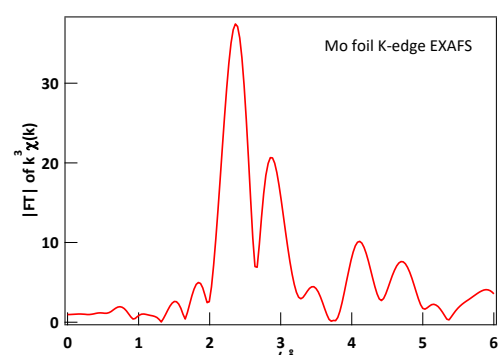
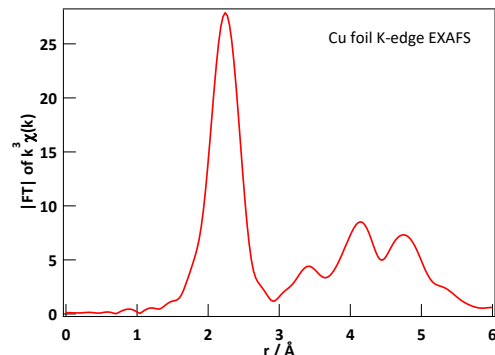
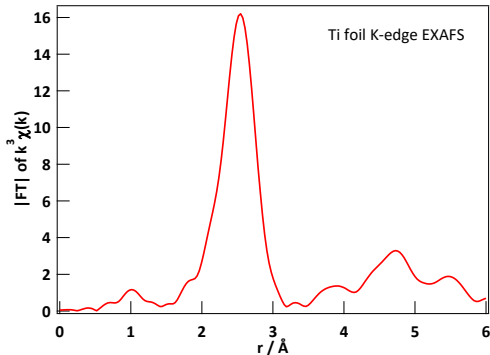
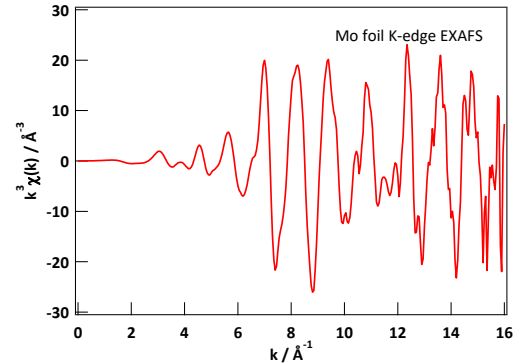
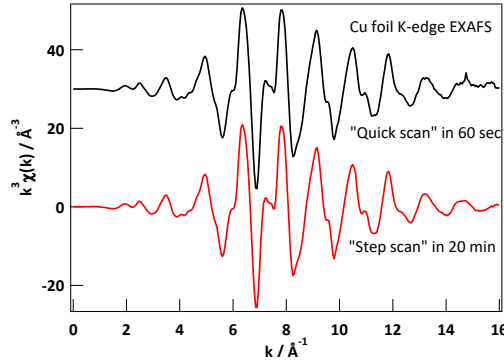
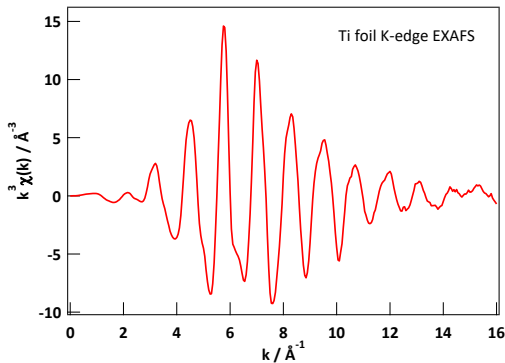
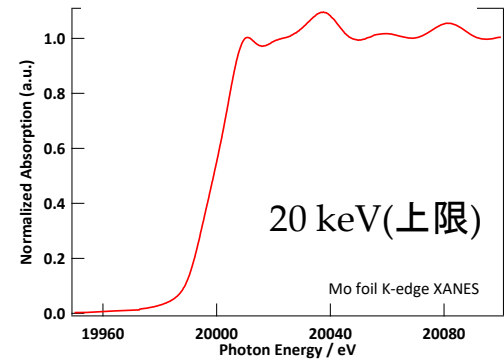
Ti K-edge XAFS



Cu K-edge XAFS



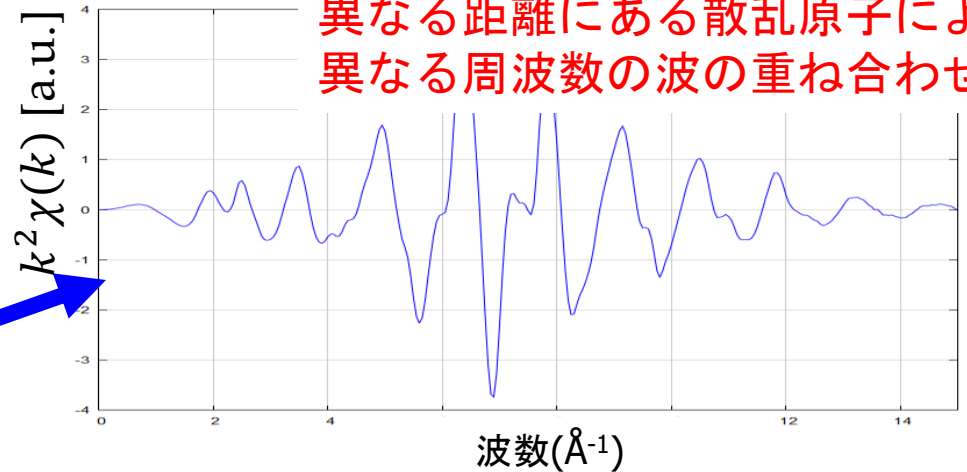
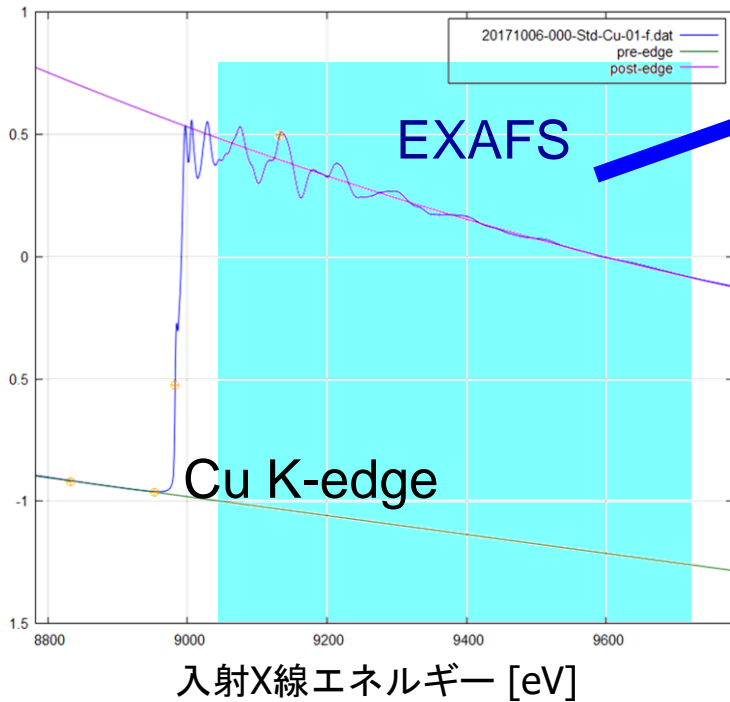
Mo K-edge XAFS



注：純金属なので吸収原子と散乱原子は同じ

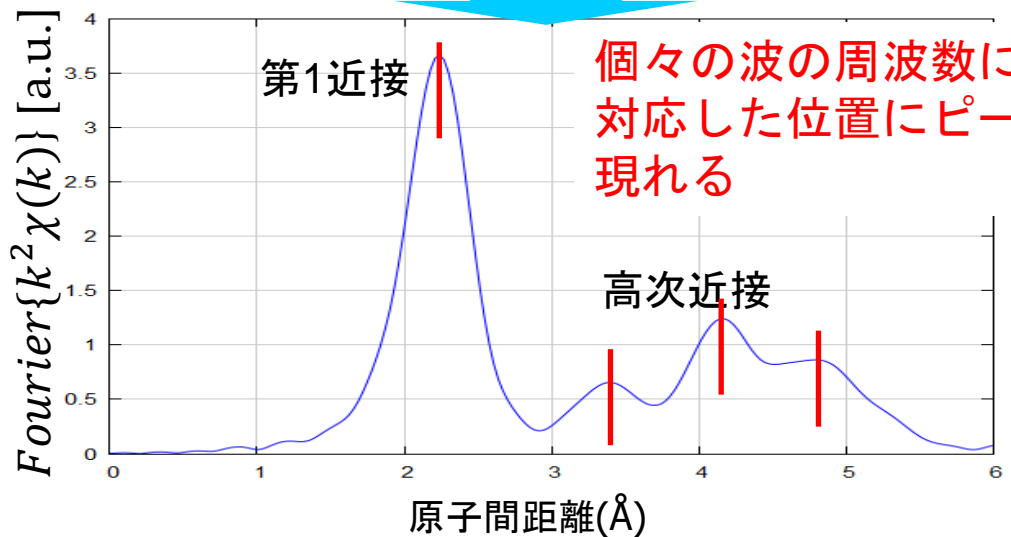
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



異なる距離にある散乱原子による異なる周波数の波の重ね合わせ

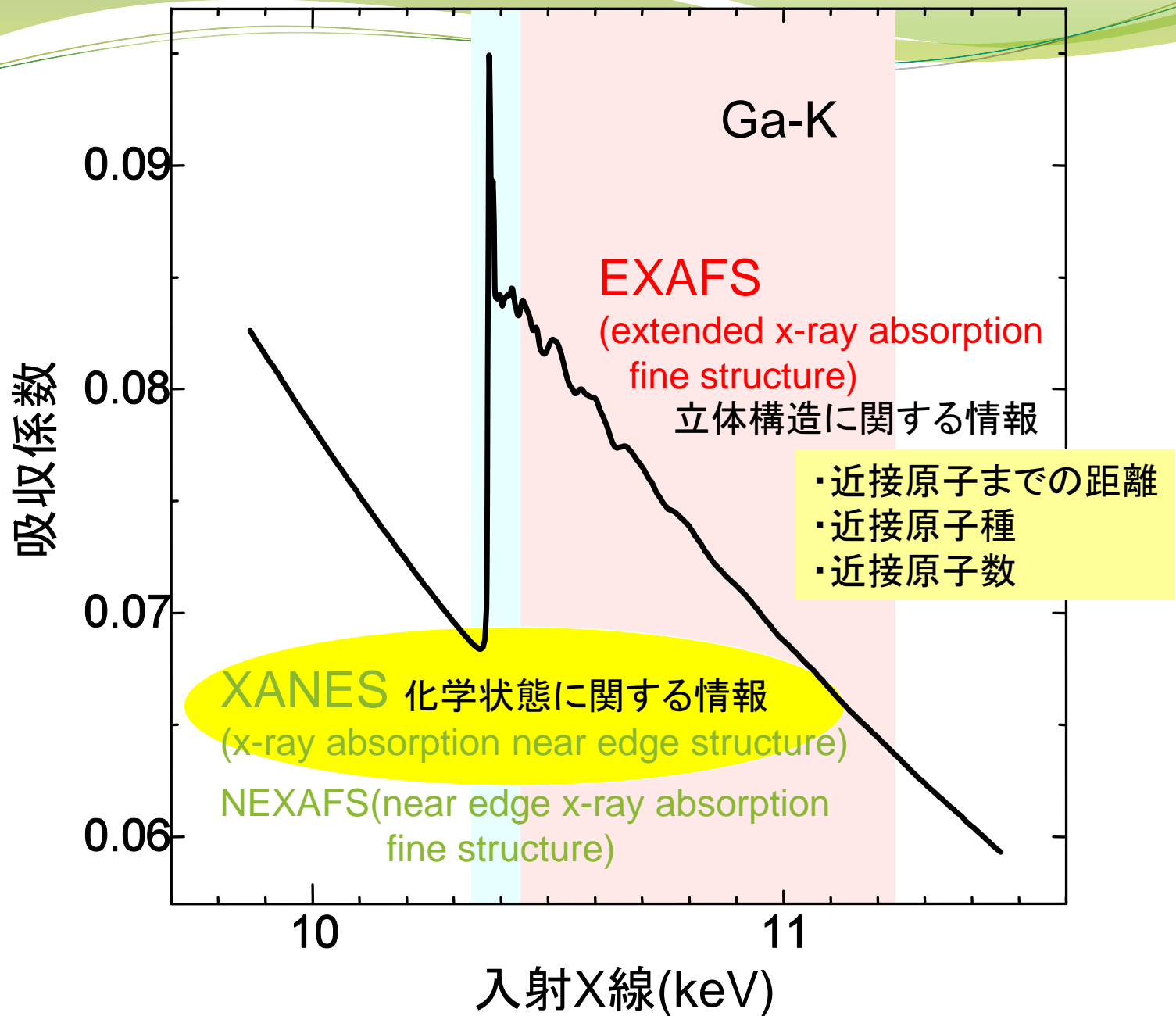
フーリエ変換



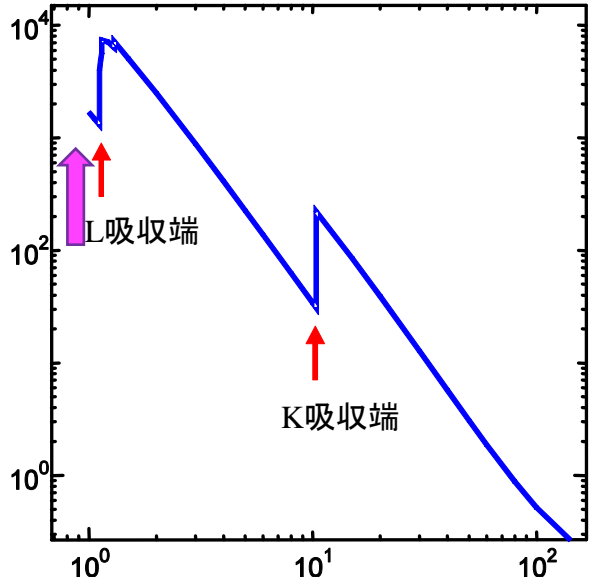
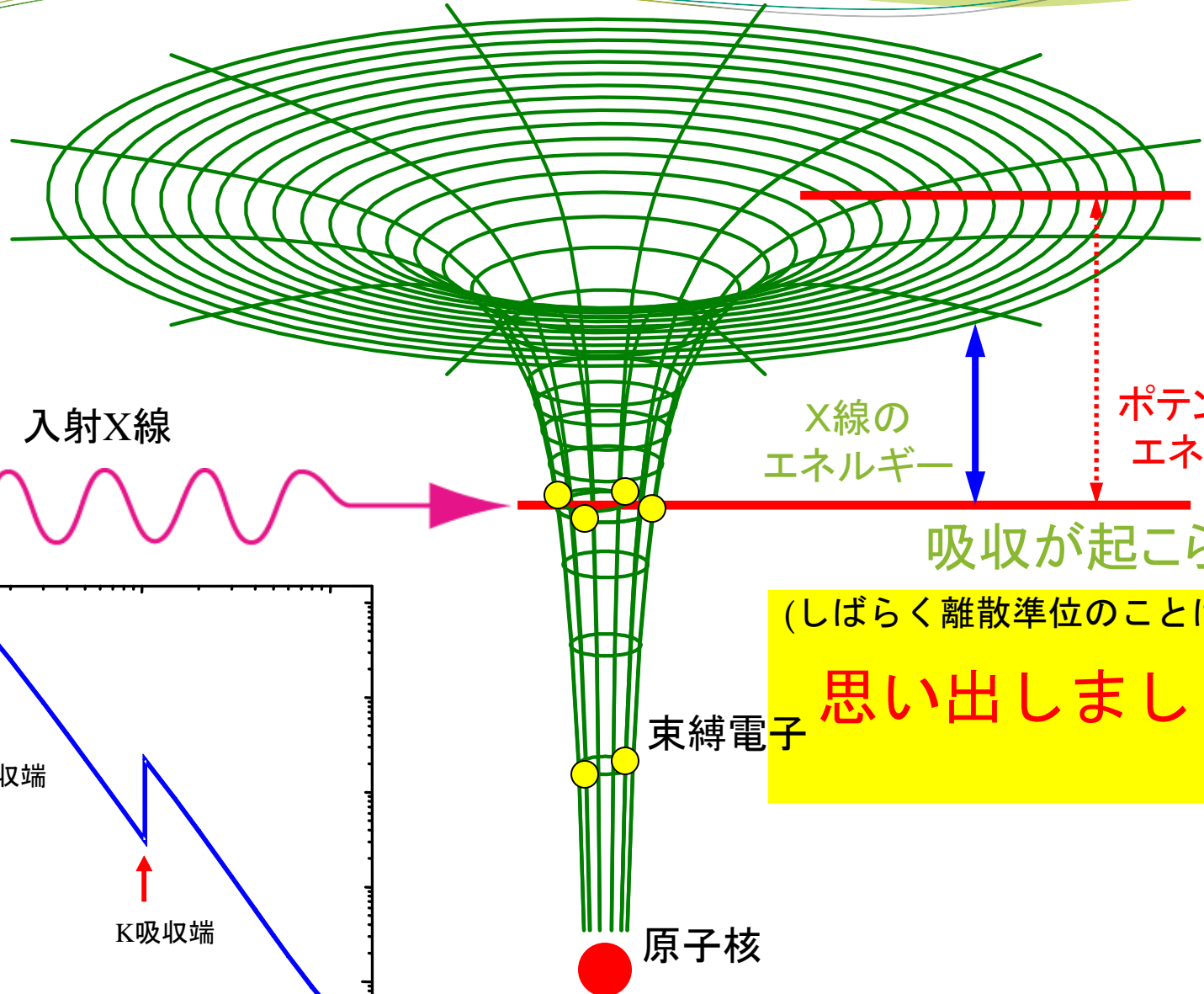
個々の波の周波数に対応した位置にピークが現れる

波長 $\sim 1/R$  周波数 $\sim R$

特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。



# XANESスペクトルの起源



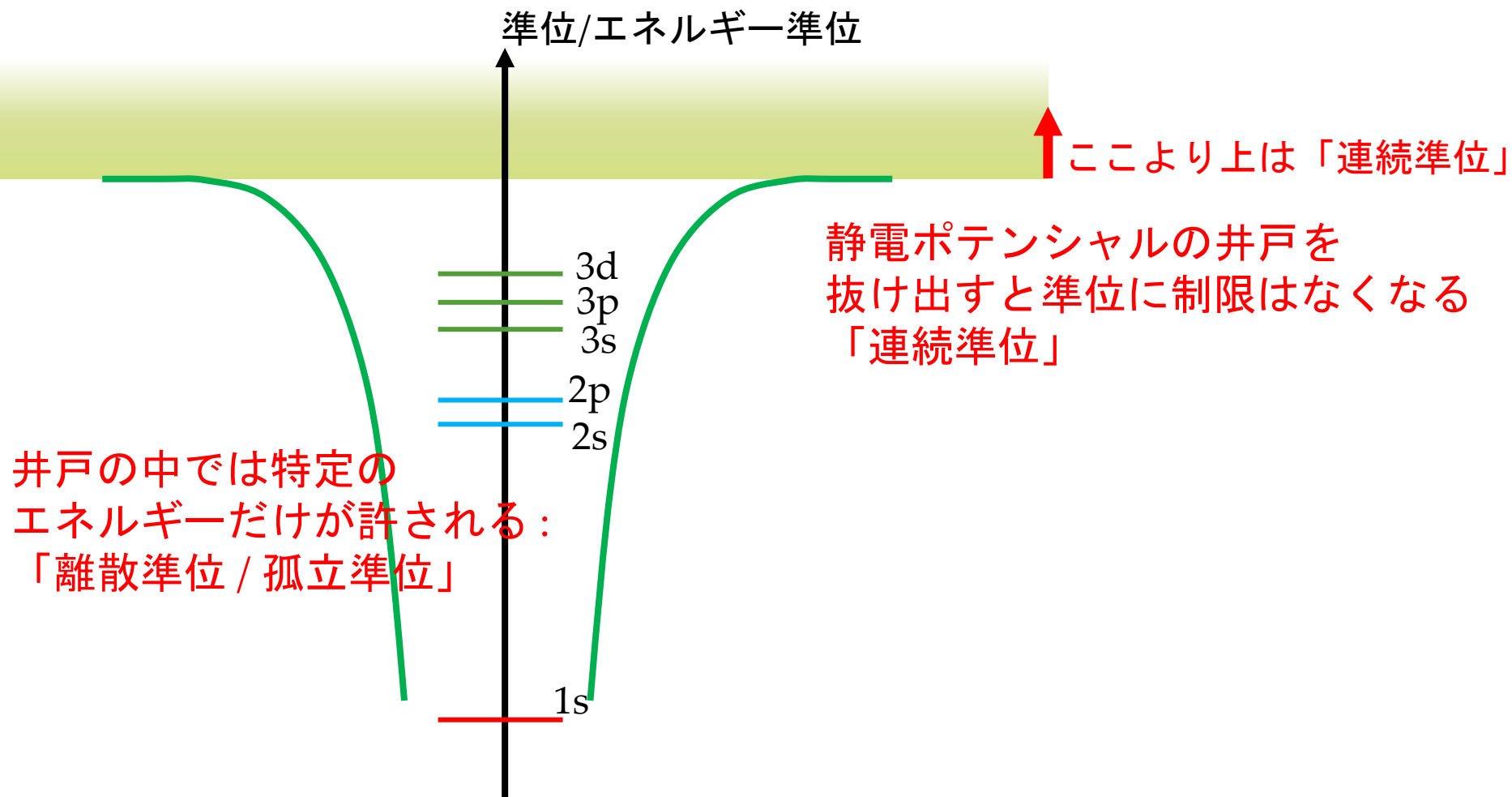
吸収が起こらない  
(しばらく離散準位のこと忘れて)  
**思い出しましょう**

束縛電子

原子核

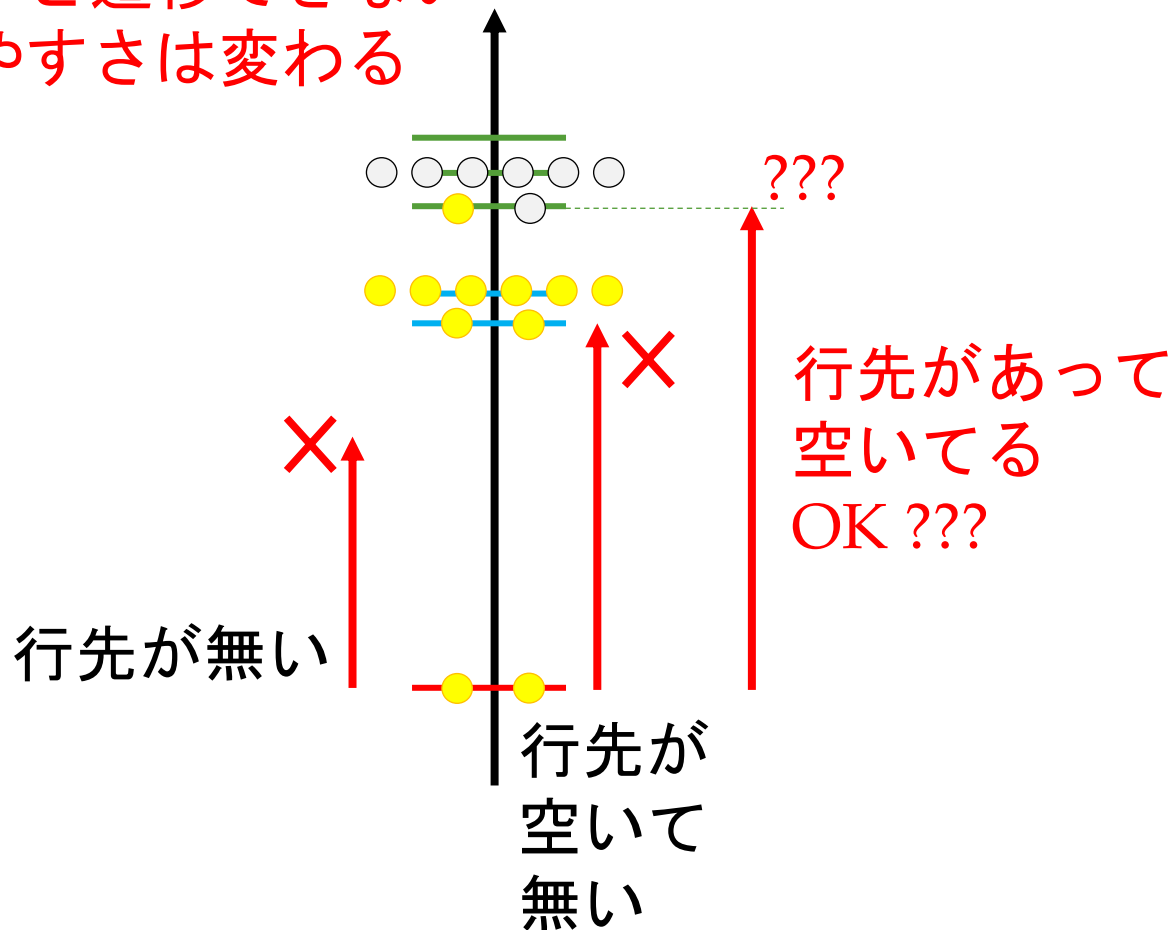


# XANESスペクトルの起源

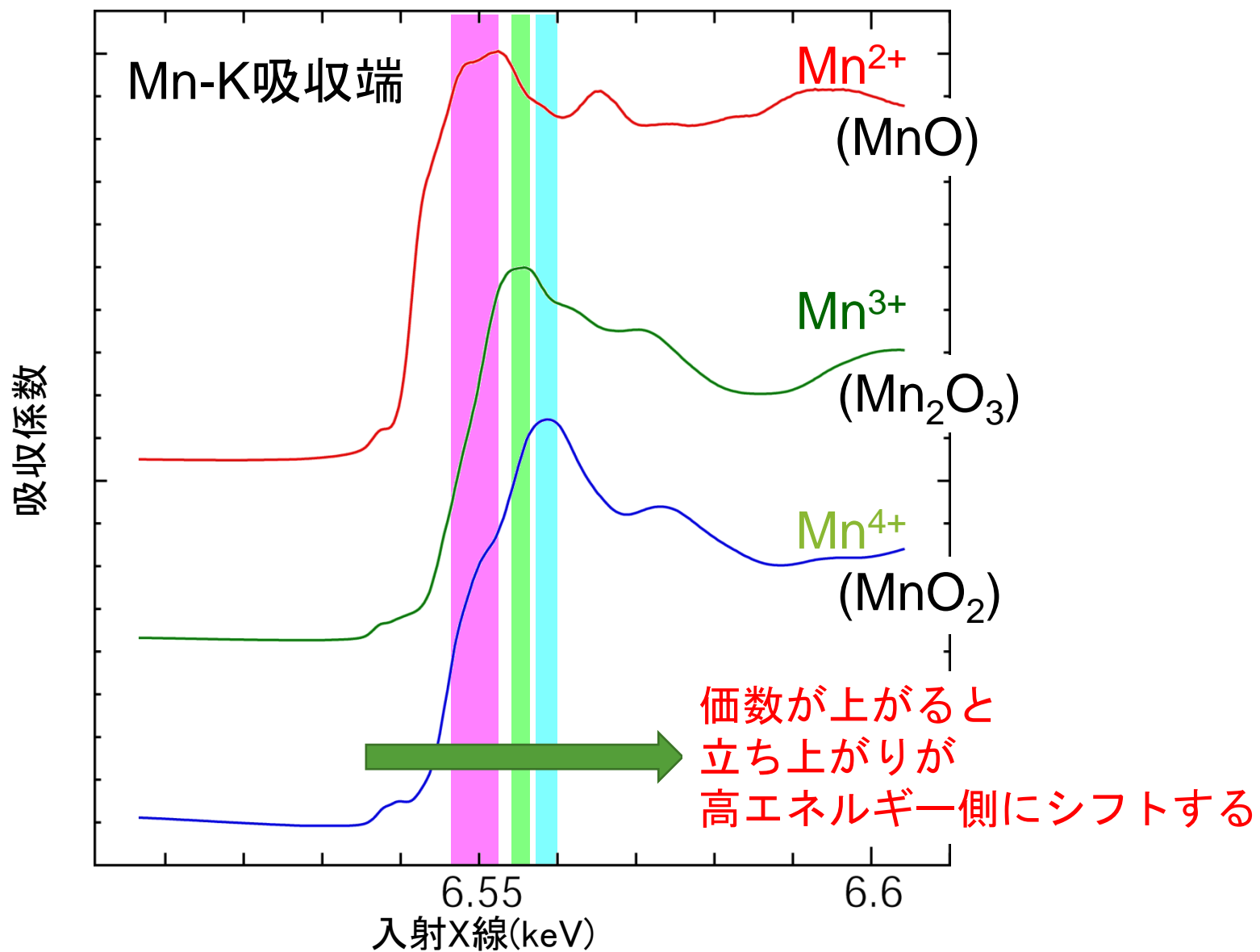


# XANESスペクトルの起源

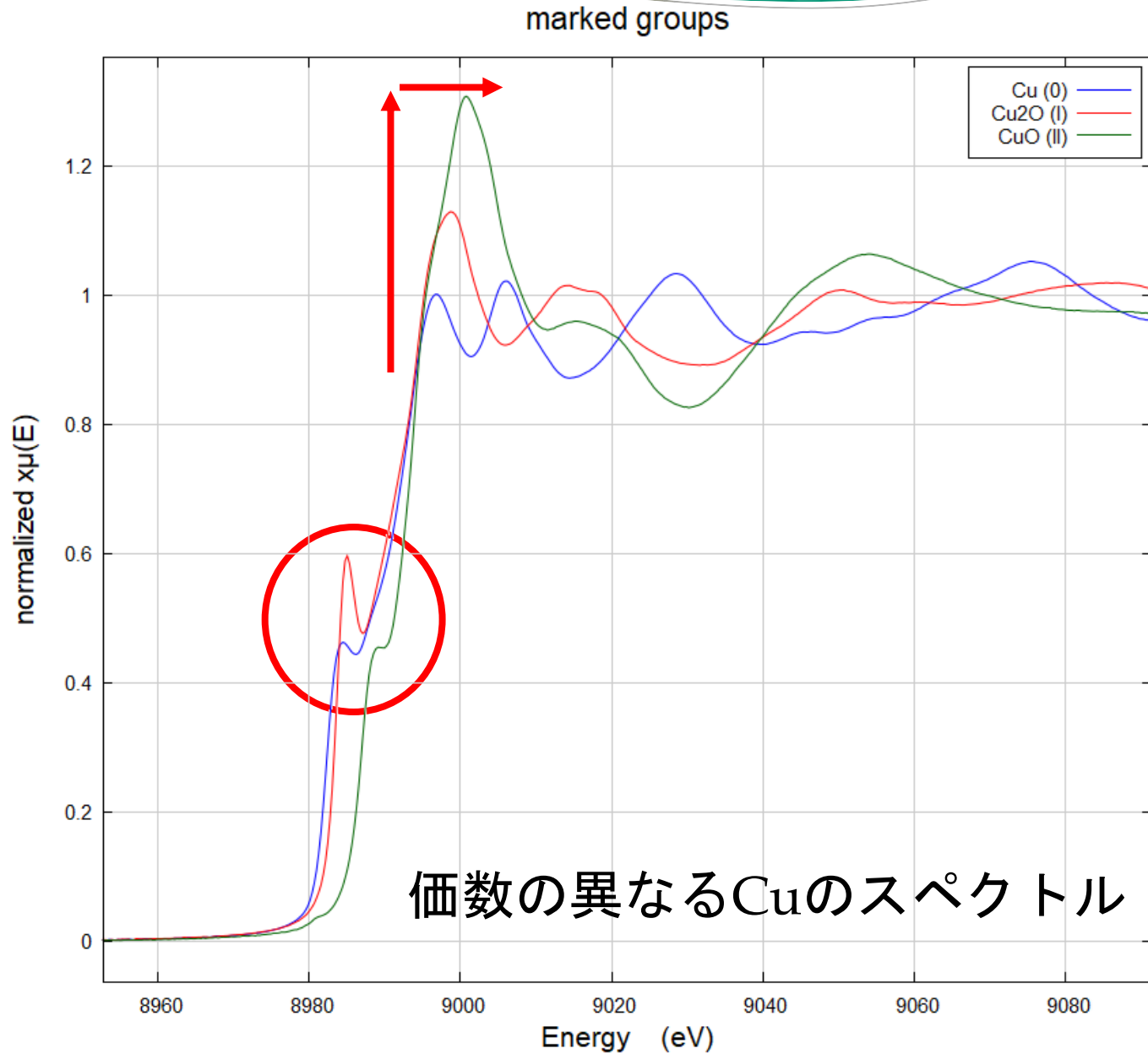
- ・ 行先が無いと遷移できない
- ・ 行先が空いていないと遷移できない
- ・ 行先の波で遷移しやすさは変わる



XANESに見られる変化(1): 価数(行く先の深さ、空き具合)



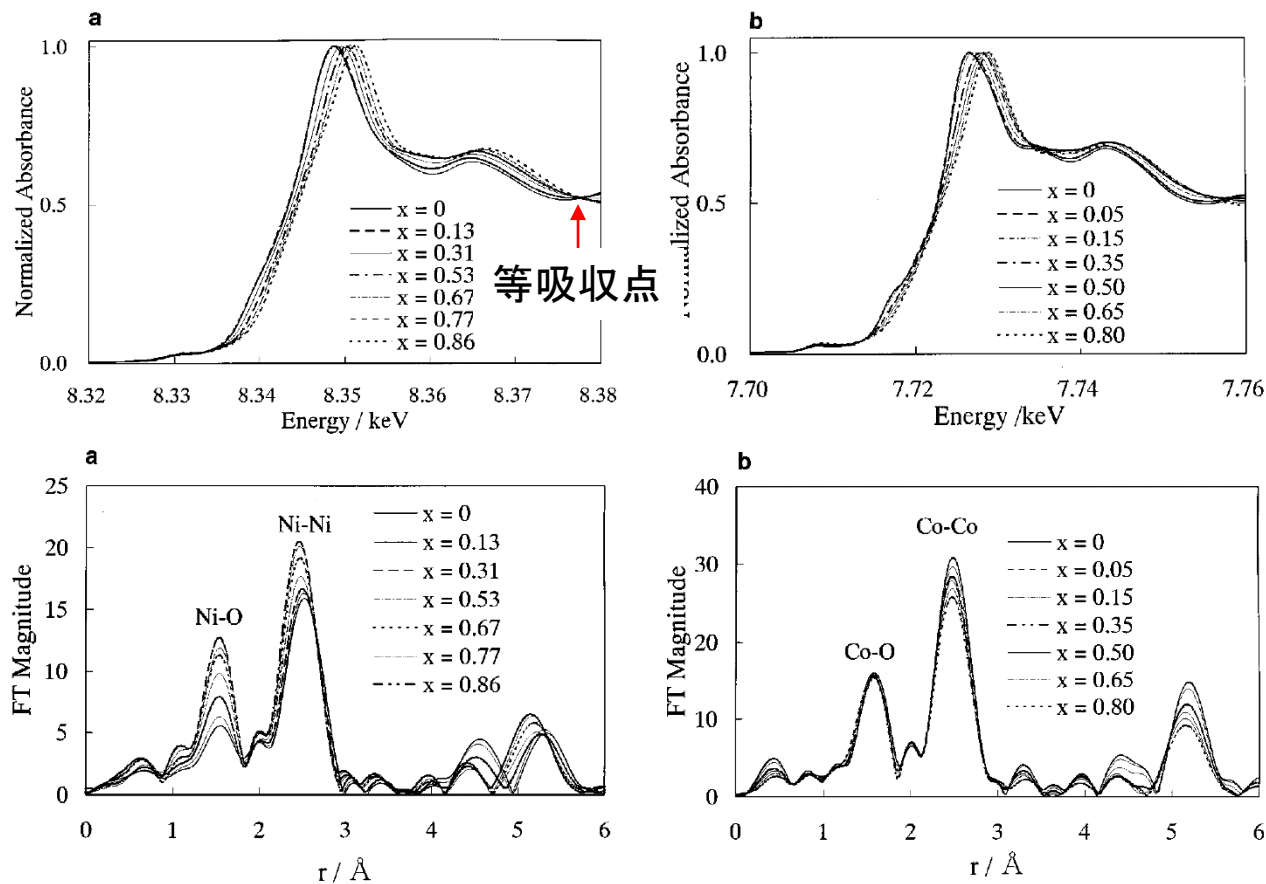
# XANESに見られる変化(1): 価数



# Study of the Jahn–Teller Distortion in $\text{LiNiO}_2$ , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,<sup>1</sup> 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



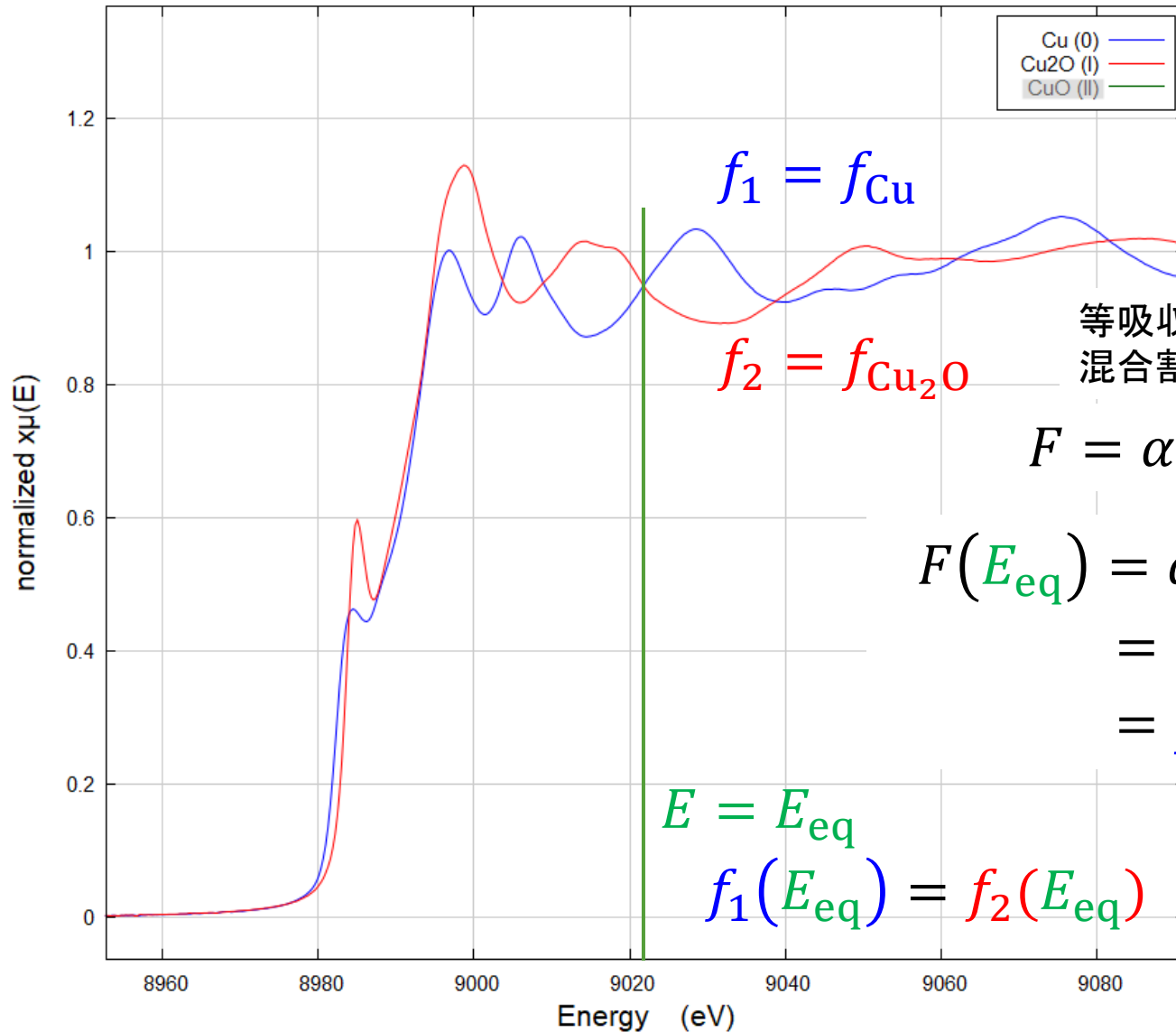
XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

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.

# 等吸収点

marked groups



$$f_1 = f_{\text{Cu}}$$

$$f_2 = f_{\text{Cu}_2\text{O}}$$

等吸収点では2つのスペクトルの  
混合割合が変わっても、値は一定

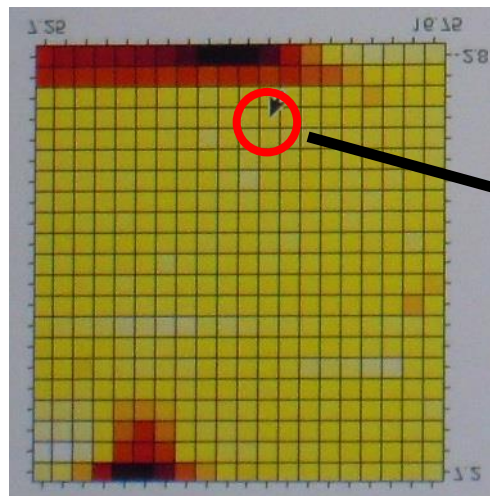
$$F = \alpha f_1 + (1 - \alpha) f_2$$

$$\begin{aligned} F(E_{\text{eq}}) &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_2^{\text{eq}} \\ &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_1^{\text{eq}} \\ &= f_1^{\text{eq}} = f_2^{\text{eq}} \end{aligned}$$

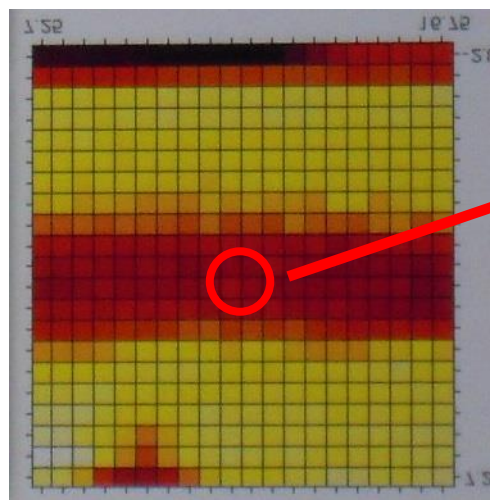
$$E = E_{\text{eq}}$$

$$f_1(E_{\text{eq}}) = f_2(E_{\text{eq}})$$

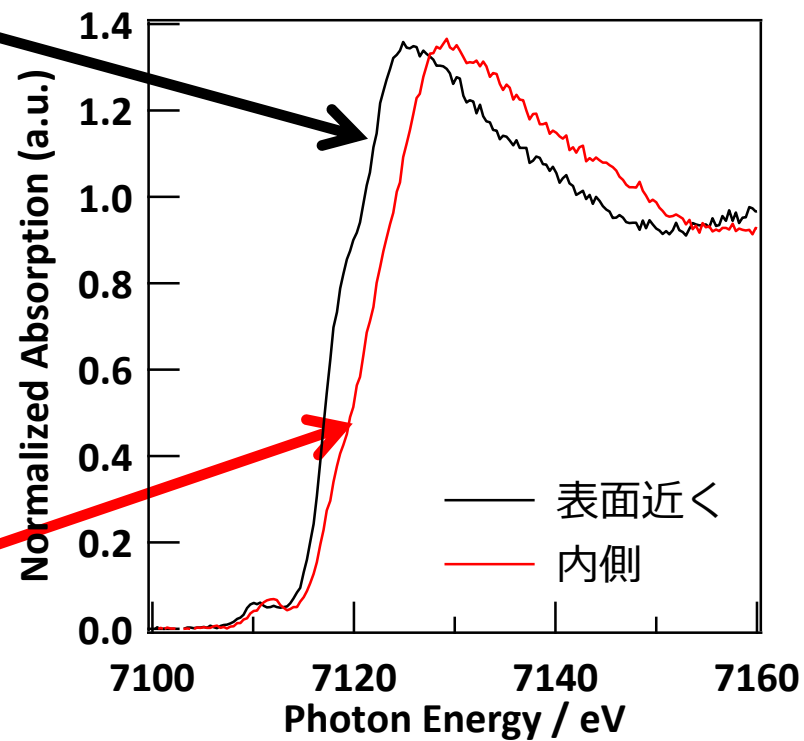
# 陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



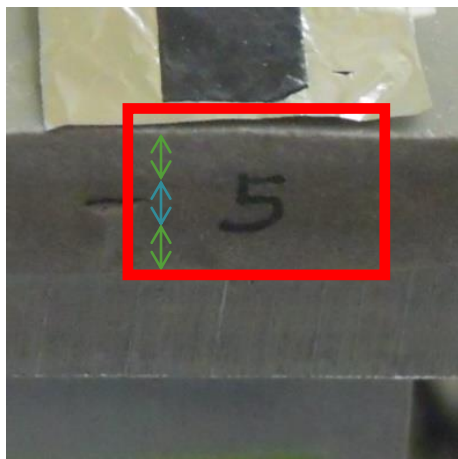
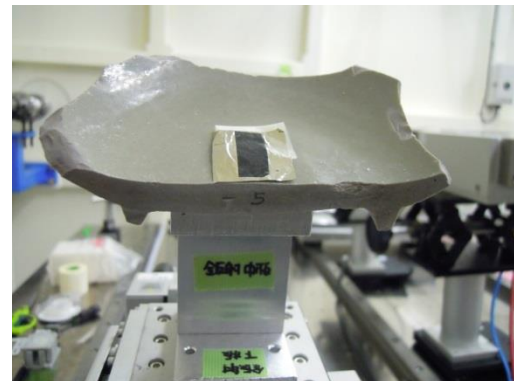
全Fe(8keV励起)



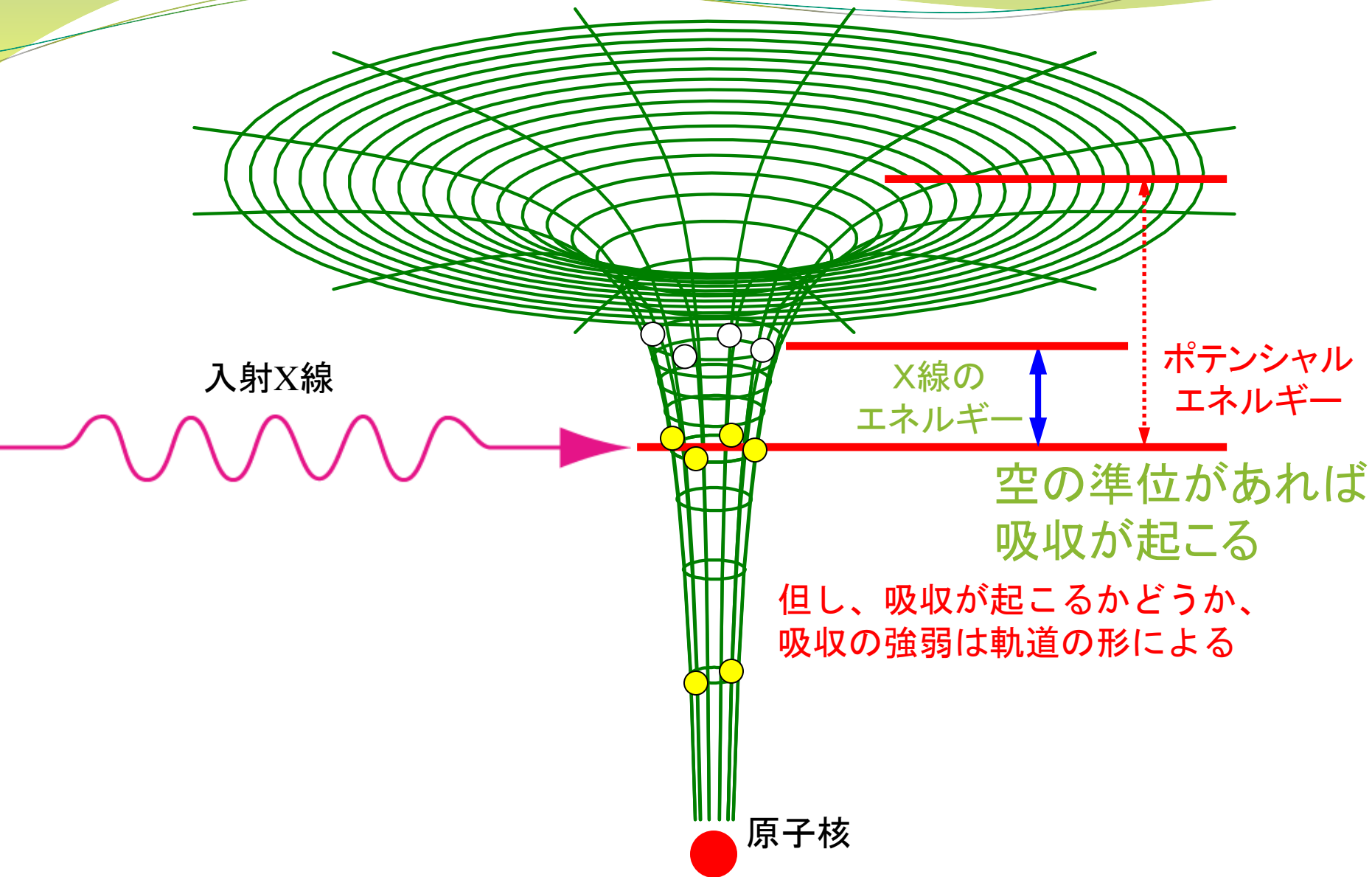
主にFe<sup>2+</sup>(7.12keV励起)



表面から Fe の還元が進行





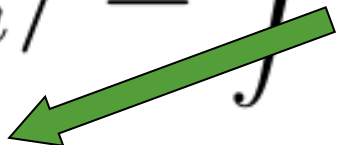
## XANESに見られる変化(2): 軌道形状(結合状態、行く先の波の形状)





## 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。

# XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ ) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,<sup>†</sup> L. Marchese, and A. Zecchina<sup>\*</sup>

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

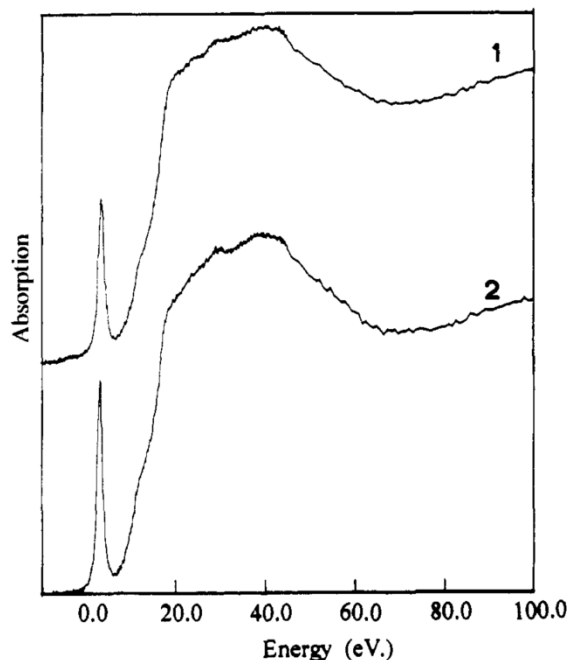


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

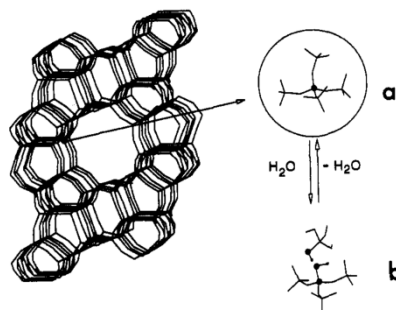


Figure 2. Silicalite framework where  $[\text{TiO}_4]$  is substituting for a  $[\text{SiO}_4]$  building unit. Inset a:  $[\text{TiO}_4]$  unit surrounded by four  $[\text{SiO}_4]$  units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

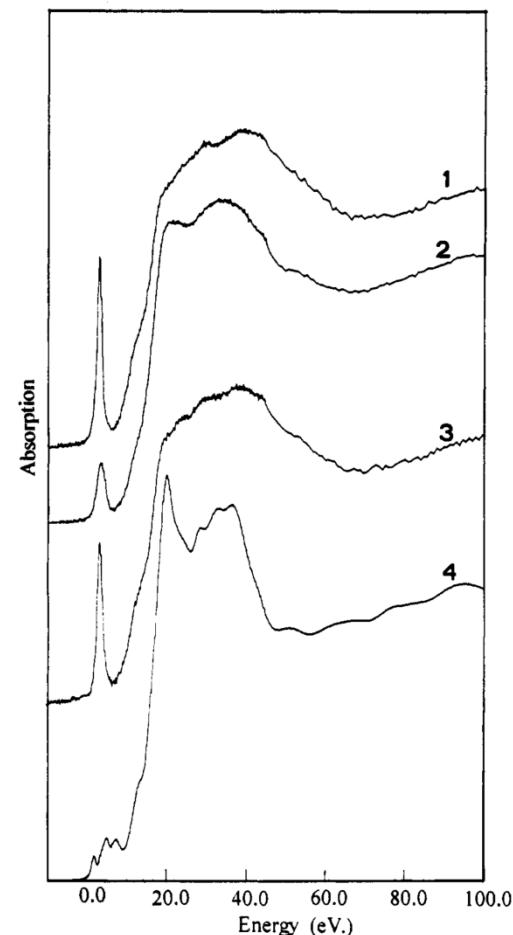


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of  $\text{NH}_3$  adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of  $\text{NH}_3$  (equilibrium pressure of  $10^4$  Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4)  $\text{TiO}_2$  (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。

# 講義内容の概略

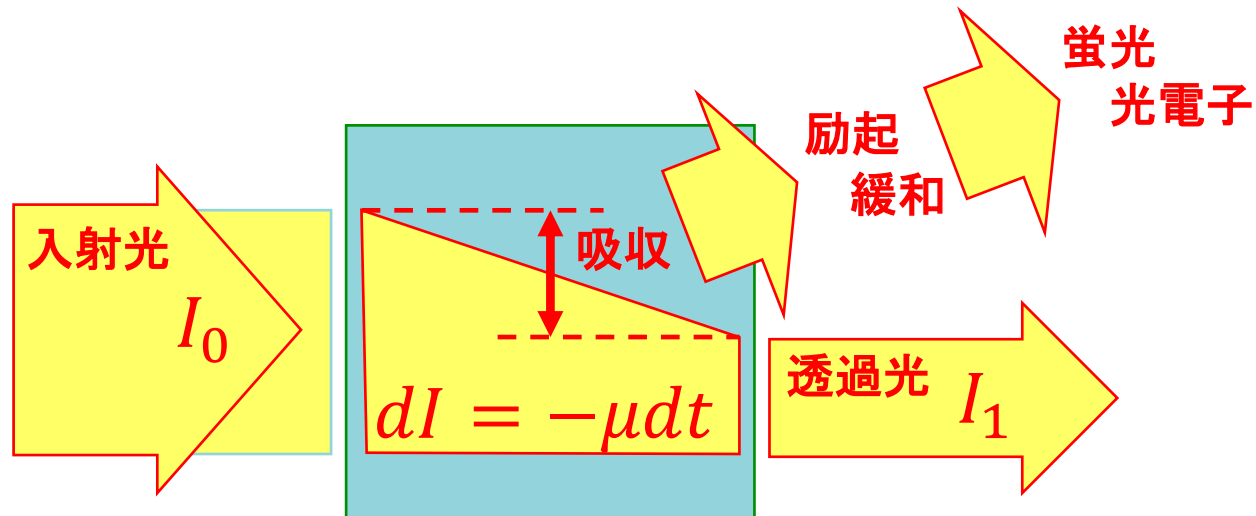
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方

# 測定する量と測定法

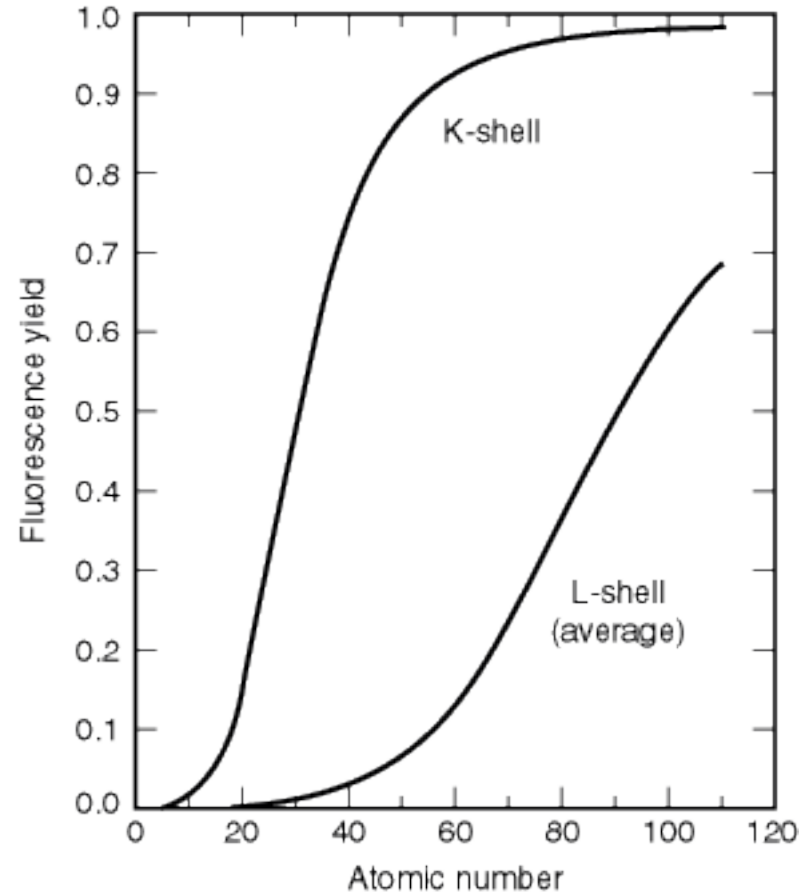
- 入射光： $I_0$ ，透過光： $I_1$ が測定できれば直接的で良い。  
二次的に発生する蛍光や光電子を測定することもある。
- 測定法
  - 透過法 : 透過光を測定 (X線吸収分光の基本)
  - 蛍光収量法 : 蛍光X線を測定
  - 電子収量法 : 二次電子を測定

全電子、部分電子、Auger電子、転換電子



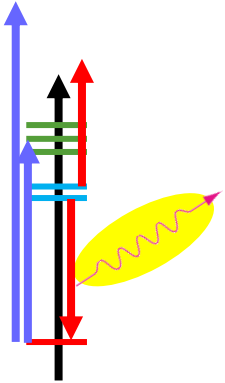
# 分岐比 (緩和エネルギーを誰が使うか)

蛍光分岐比：  
コアホールの緩和時に  
蛍光X線が放出される割合



1. M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307 (1979).
2. M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 329 (1979).

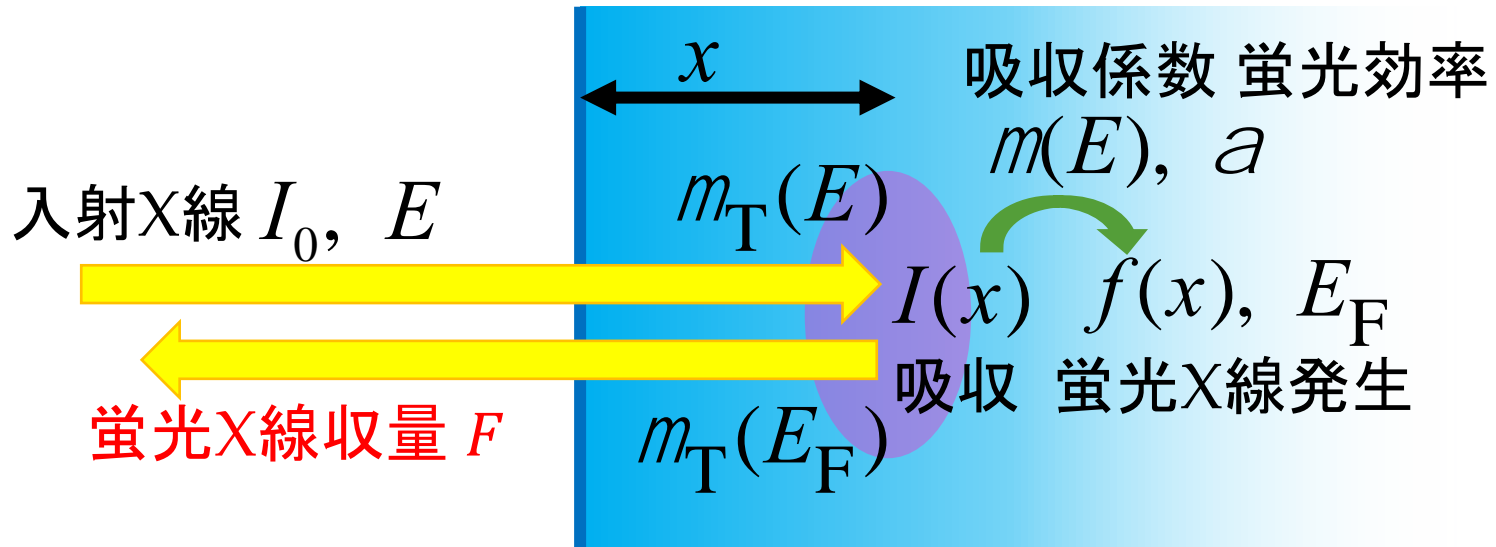
# 蛍光収量法



1. X線が透過しない試料も測れる。
2. 透過では薄すぎて測定できないような希薄 / 薄膜試料の測定に好適。

透過: 大きな吸収のバックグラウンドの上の  
小さな変化を見なければならない

蛍光: (エネルギー分解能があると)  
吸収端前では蛍光は0なので、バックグラウンドがない  
= S/N が良い

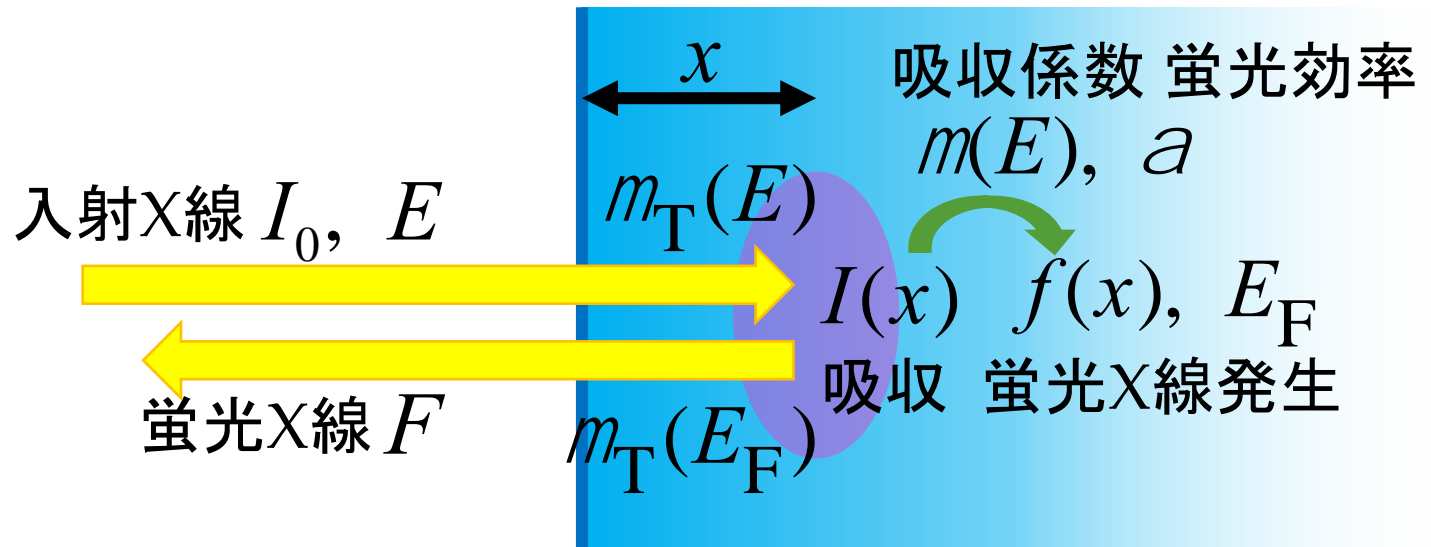


# 蛍光収量法

$$I(x) = I_0 \exp\{-\mu_T(E)x\} \quad f(x)dx = \alpha\mu(E)I(x)dx$$

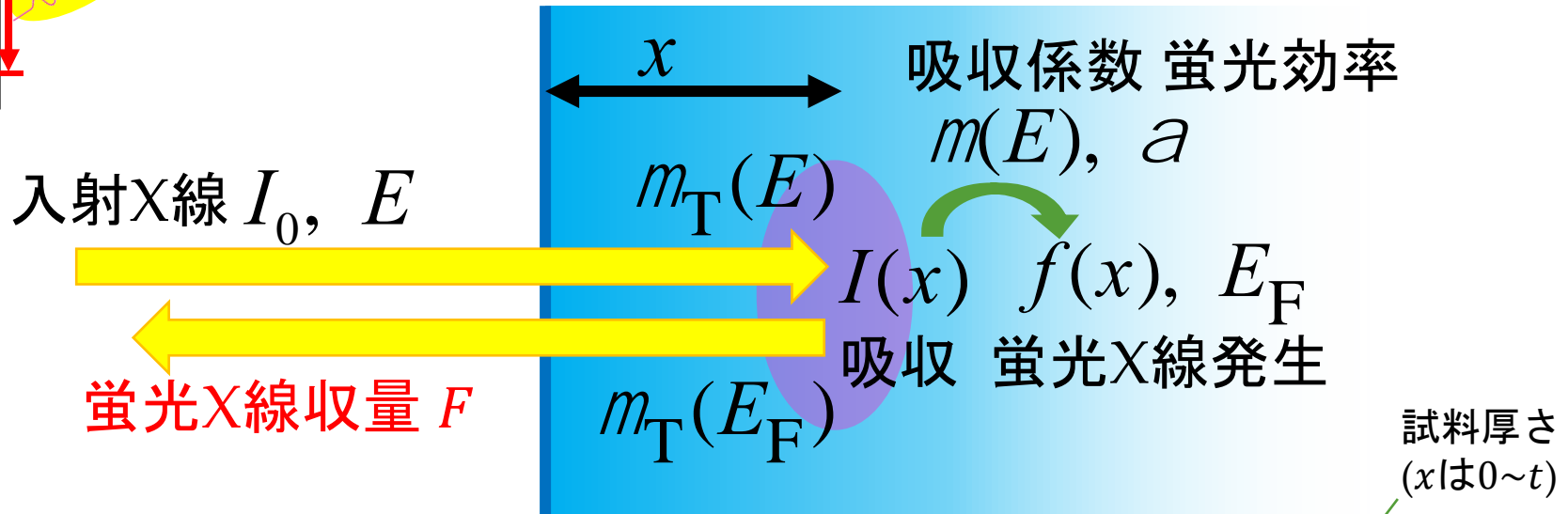
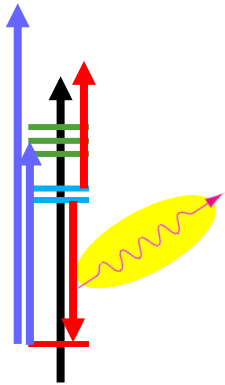
$$F(E) = \int_0^t f(x) \exp\{-\mu_T(E_F)x\} dx$$

$$= I_0 \int_0^t \alpha\mu(E) \exp\{-\mu_T(E)x\} \exp\{-\mu_T(E_F)x\} dx$$



# 蛍光収量法

1. X線が透過しない試料も測れる。
2. 透過では薄すぎて測定できないような希薄 / 薄膜試料の測定に好適。



$$F(E) = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

$F \propto \mu I_0$  とみなせるのは試料が希薄/薄膜の場合



# 蛍光収量法

$$F(E) = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

$F \propto \mu I_0$  とみなせるのは試料が希薄/薄膜の場合

1. 希薄 ( $\mu \ll \mu_T$  かつ  $t \gg 1$ )

$$F(E) = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

無視

定数とみなす

$$F \propto \mu I_0$$

$\mu \propto F/I_0$  になる ( $\log I_0/F$  ではない)

# 蛍光収量法

$$F(E) = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

$F \propto \mu I_0$  とみなせるのは試料が希薄/薄膜の場合

2. 薄膜 ( $t \ll 1$ )

テーラ展開  $e^x = 1 + x + \dots$  **無視**

$$F(E) = \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \exp\{-(\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

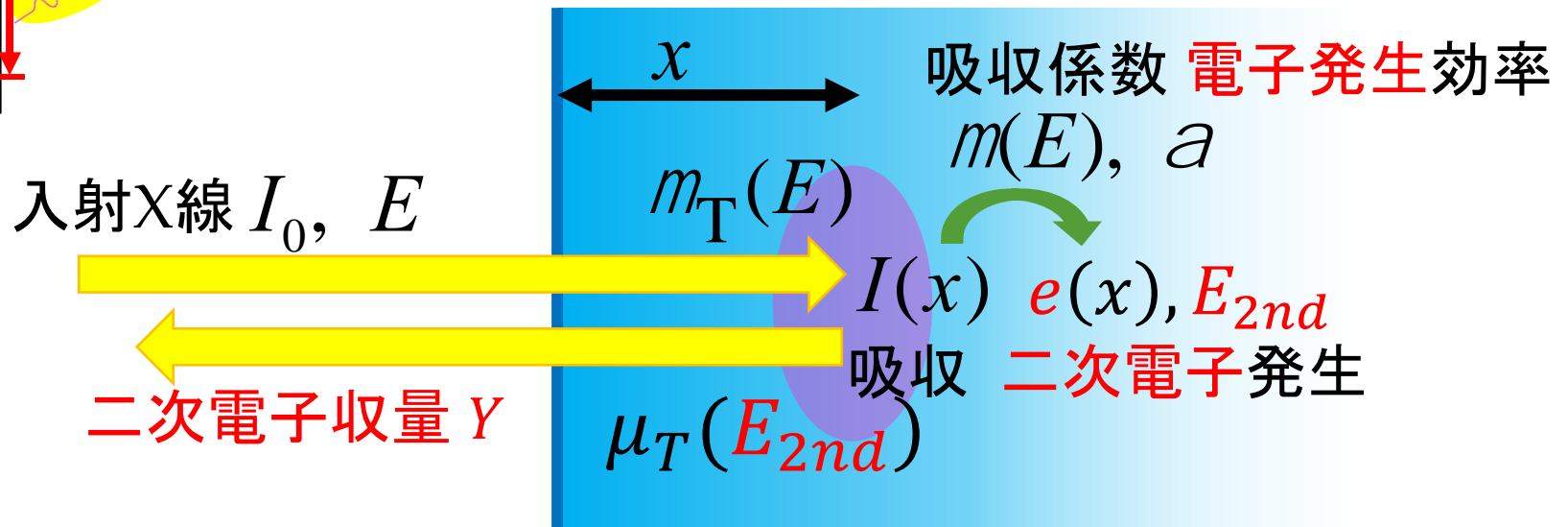
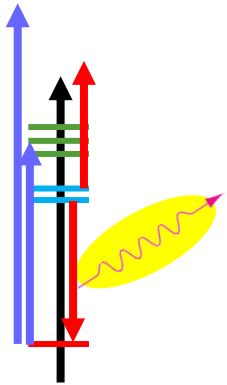
$$= \alpha \frac{\mu}{\mu_T + \mu_T^F} [1 - \{1 - (\mu_T + \mu_T^F)t\}] I_0$$

$$F \propto \mu t I_0$$

$\mu t \propto F/I_0$  になる ( $\log I_0/F$  ではない)

# 電子収量法

1. X線が透過しない試料も測れる。
2. 透過では測れない薄膜試料の測定に好適。
3. 表面を選択的に測定できる(表面敏感)。



$\mu_T(E_{2nd})$ が非常に大きいためほぼ常に  
 $Y \propto \mu I_0$   
の近似が成立する。

# 講義内容の概略

## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方

# 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」

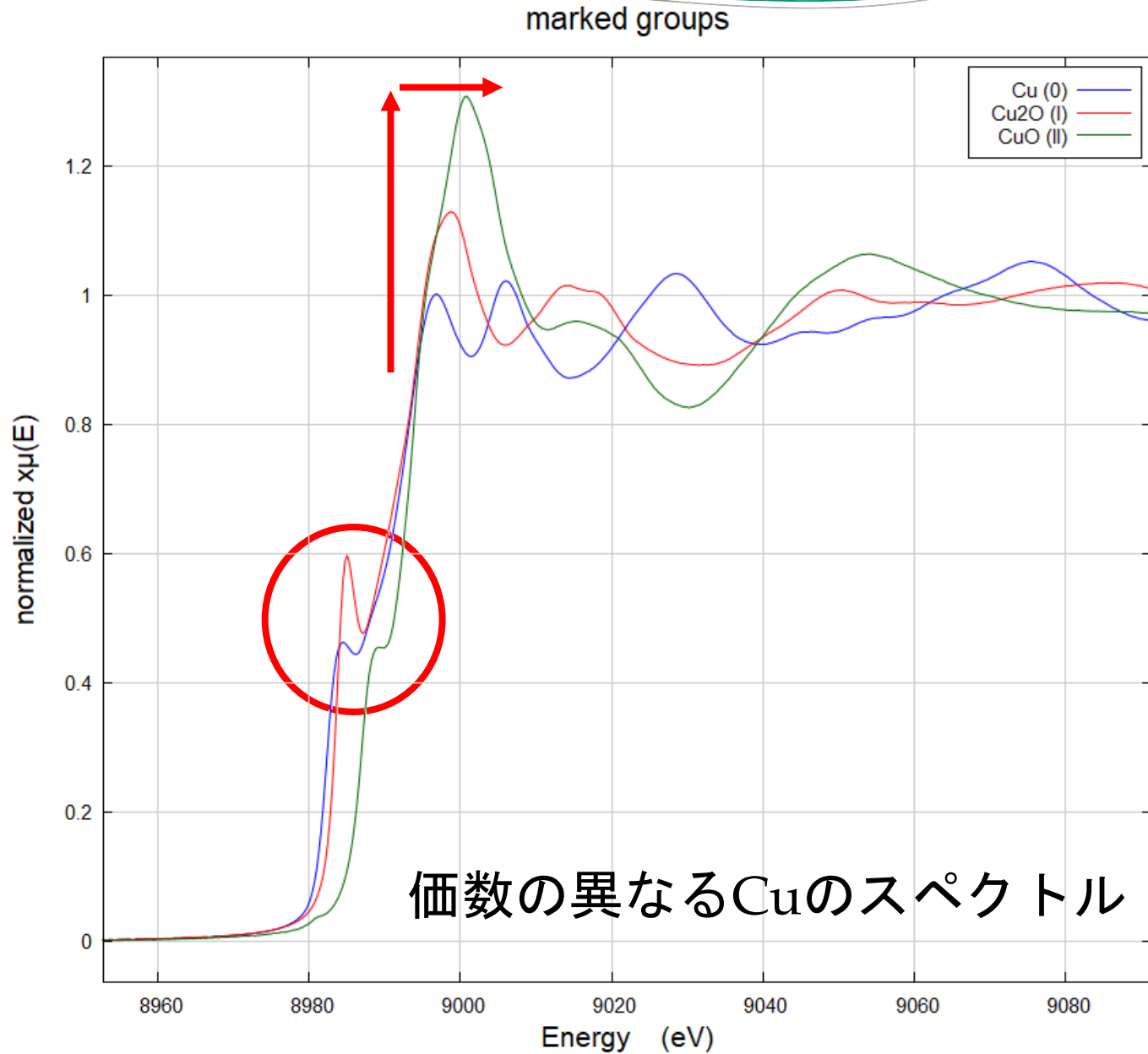
「配位数が変わると軌道の形が変わる」

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。

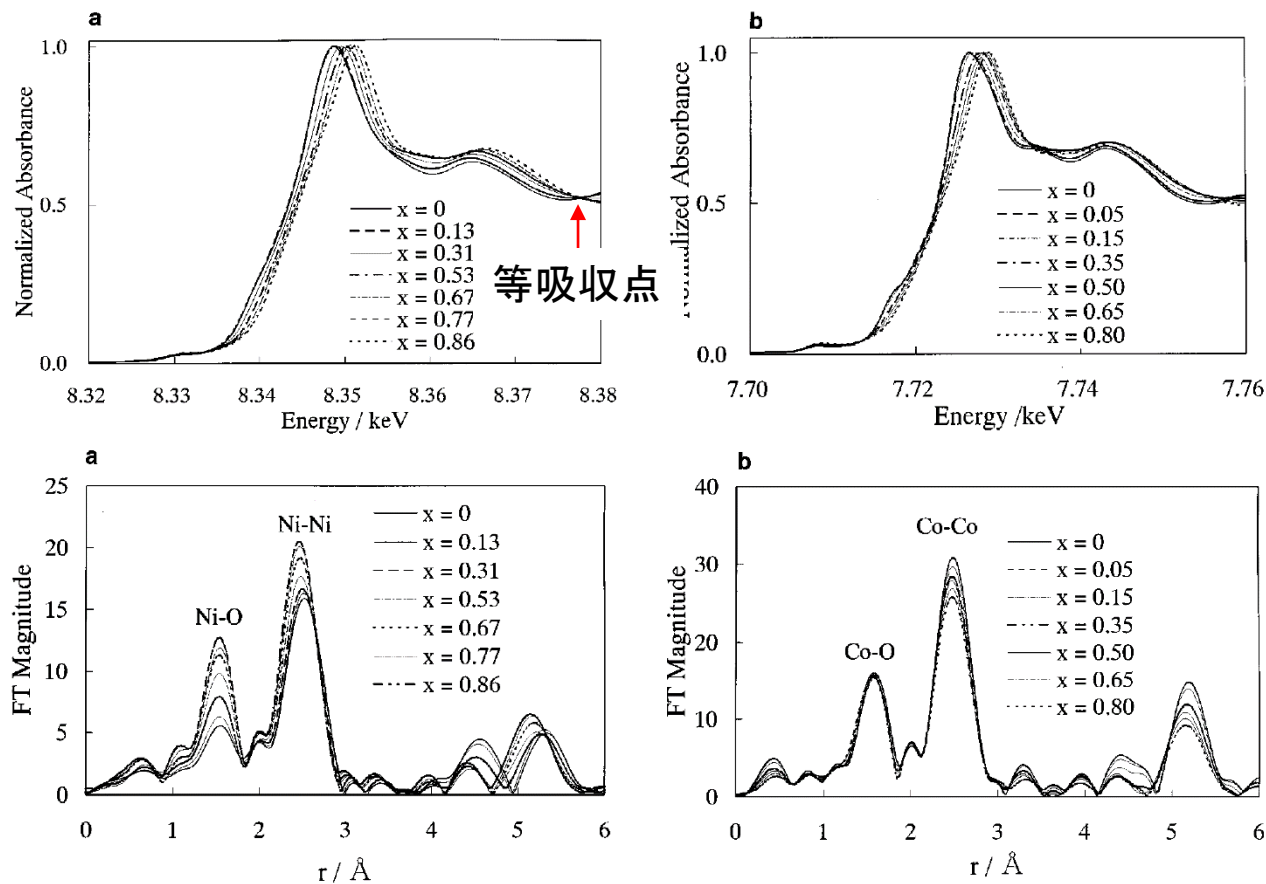
# XANESに見られる変化(1): 価数



# Study of the Jahn–Teller Distortion in $\text{LiNiO}_2$ , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,<sup>1</sup> 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.

# XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ ) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,<sup>†</sup> L. Marchese, and A. Zecchina<sup>\*</sup>

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

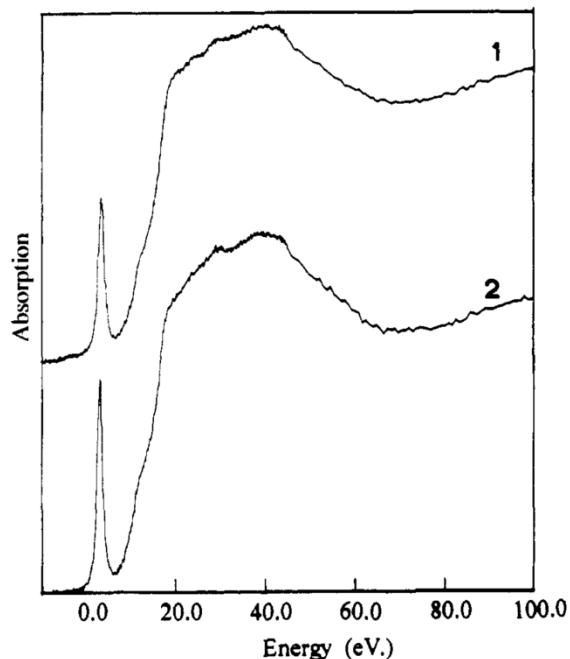


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

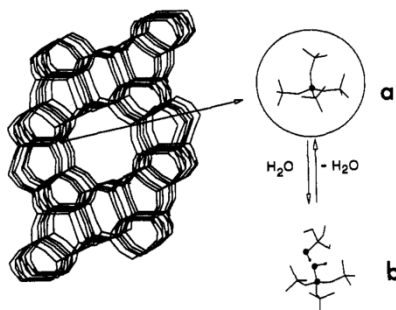


Figure 2. Silicalite framework where  $[\text{TiO}_4]$  is substituting for a  $[\text{SiO}_4]$  building unit. Inset a:  $[\text{TiO}_4]$  unit surrounded by four  $[\text{SiO}_4]$  units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

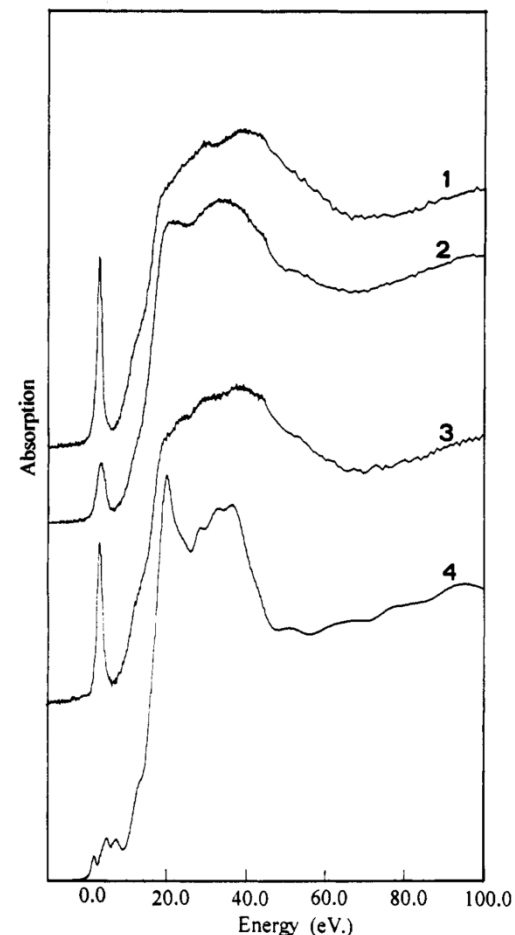


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of  $\text{NH}_3$  adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of  $\text{NH}_3$  (equilibrium pressure of  $10^4$  Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4)  $\text{TiO}_2$  (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。



# 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

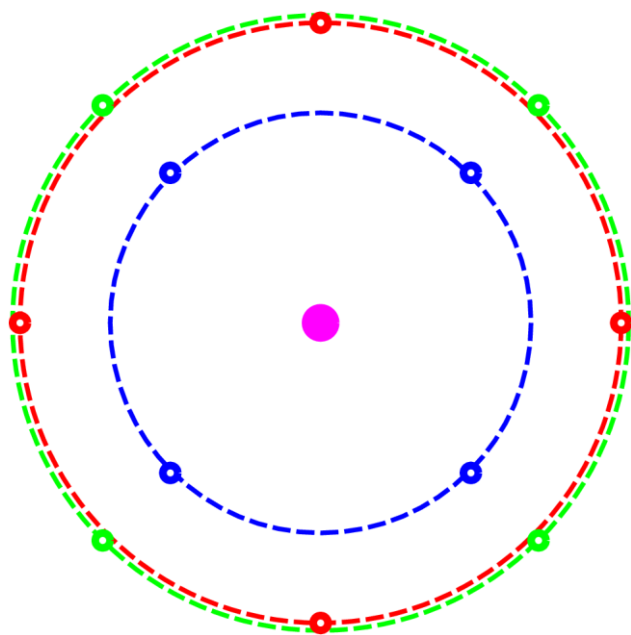
解析を行うには、「原子間距離」、「配位数」などのパラメータを取り込んだ「理論式」を立ててパラメータフィッティングを行う必要がある。

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



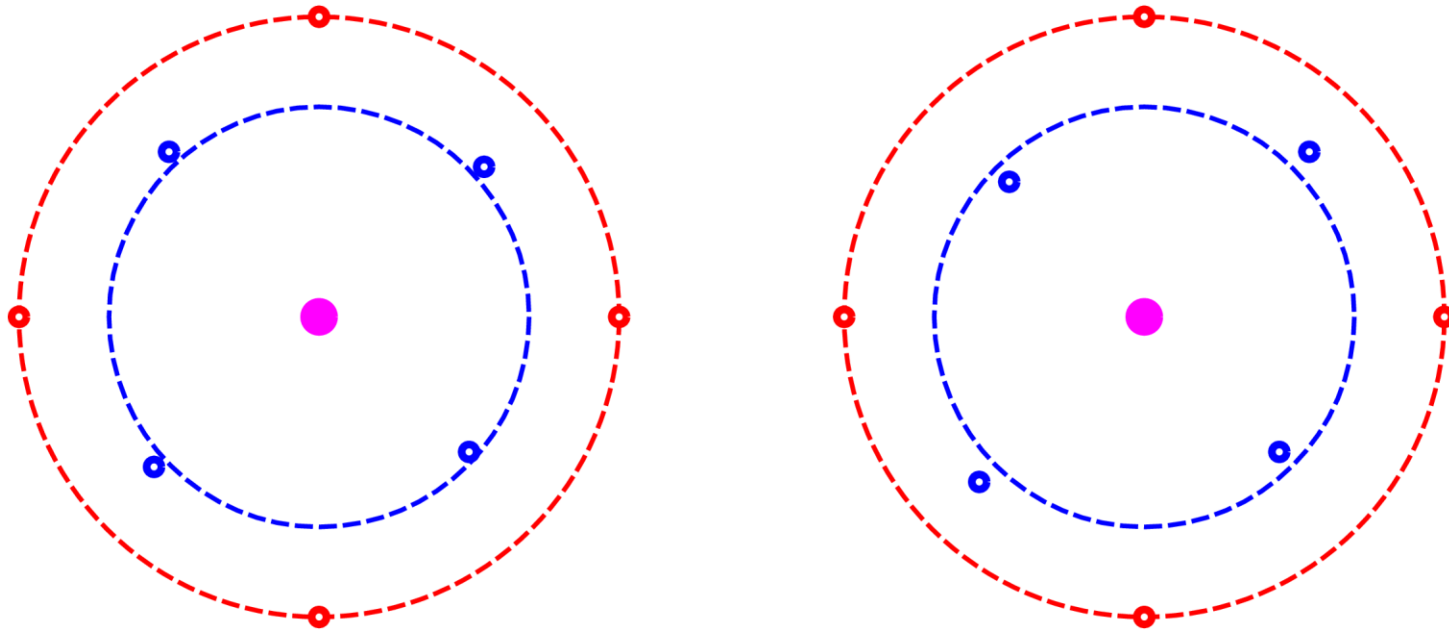
青原子4個が乗る青い丸はシェル  
「第1シェル」 「最近接シェル」 ...

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。

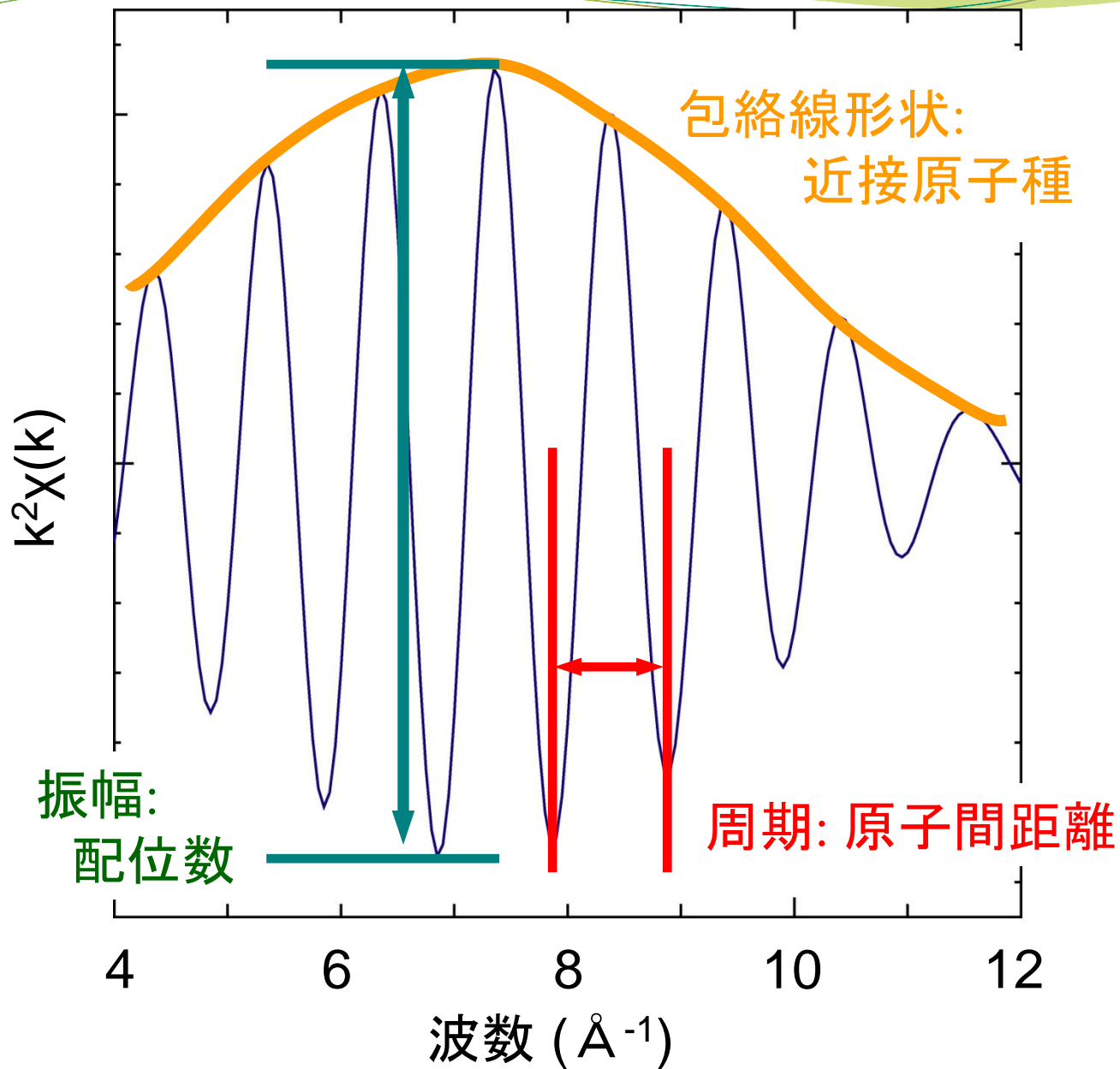
EXAFS解析を行う際の一つのユニット。

# シェル (Shell, 殻) 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

# 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)

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

## 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

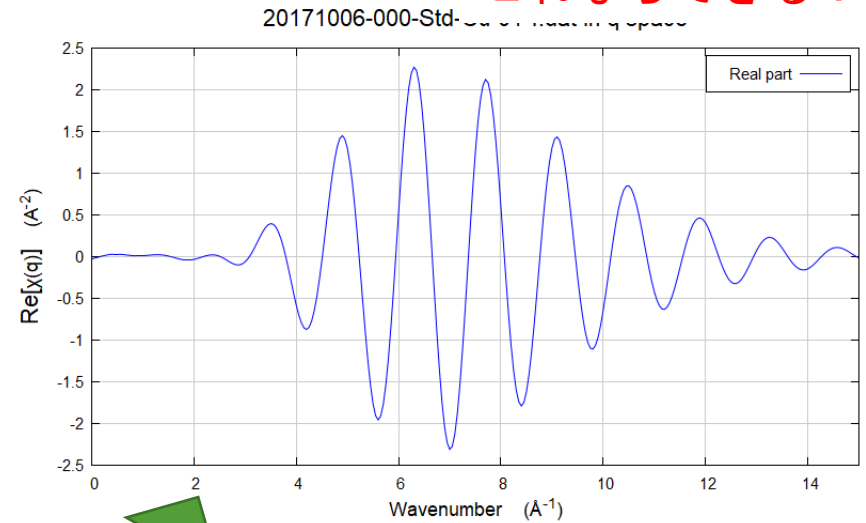
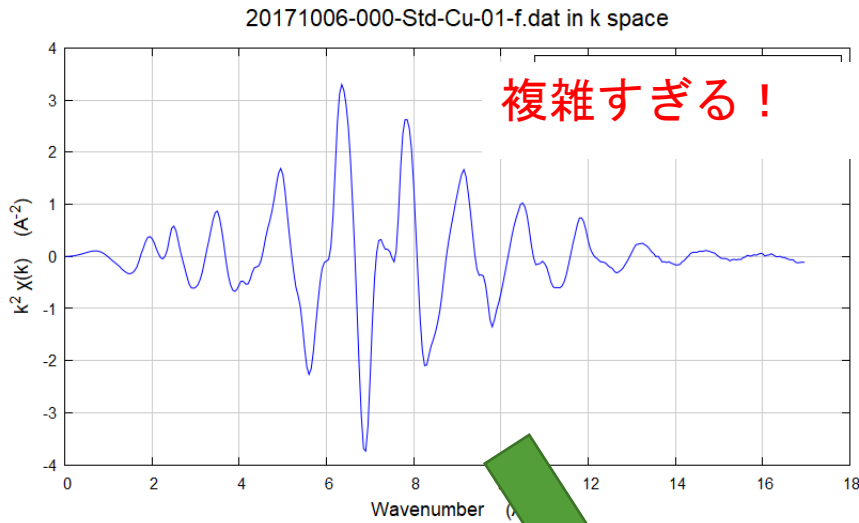
従って全体としては、

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

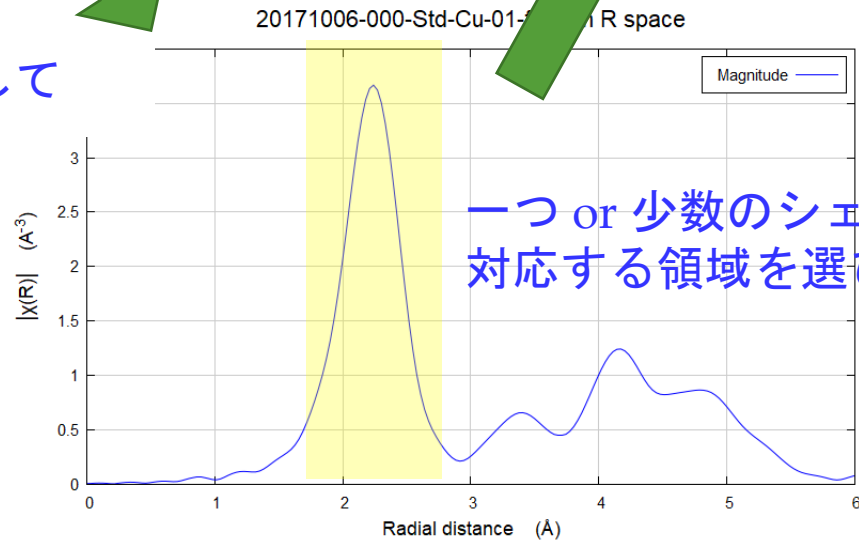
多くの場合、複雑になりすぎる！

# 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



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

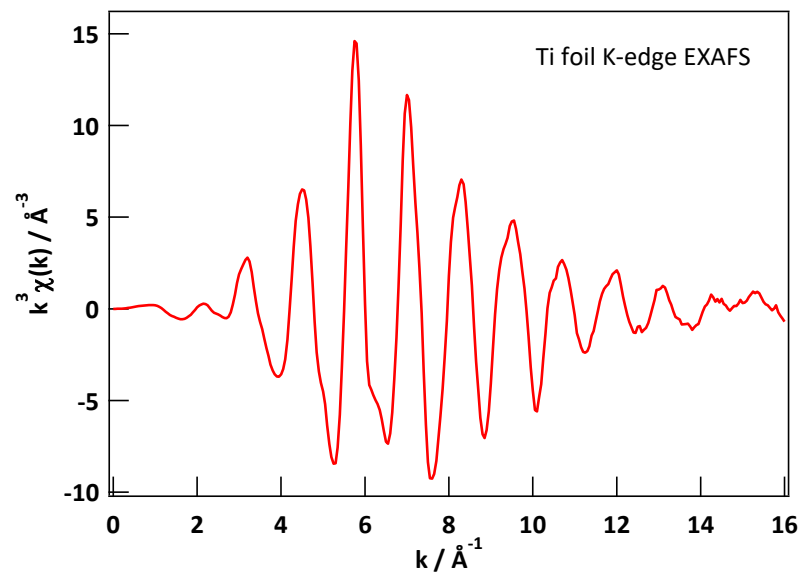
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

XAFSの式に含まれる未知量

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

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) 振動のピークの位置

$R$ 、 $\Phi$

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( $N$ 、 $R$ : 未知、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 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) 振動のピーク的位置

$R$ 、 $\Phi$

c) 振動の個々のピークの高さ

$f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )

→  $N$ 、 $R$ 、 $f$ (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、 $\sigma$ 、 $\lambda$ : 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。

## 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) 振動のピークの位置  $R$ 、 $\Phi$
  - c) 振動の個々のピークの高さ  $f$ 、 $\sigma$ 、 $\lambda$ 、( $R$ )
- $N$ 、 $R$ 、 $f$ (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。

# 講義内容の概略

## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方





# EXAFS解析の例

## ベガードの法則

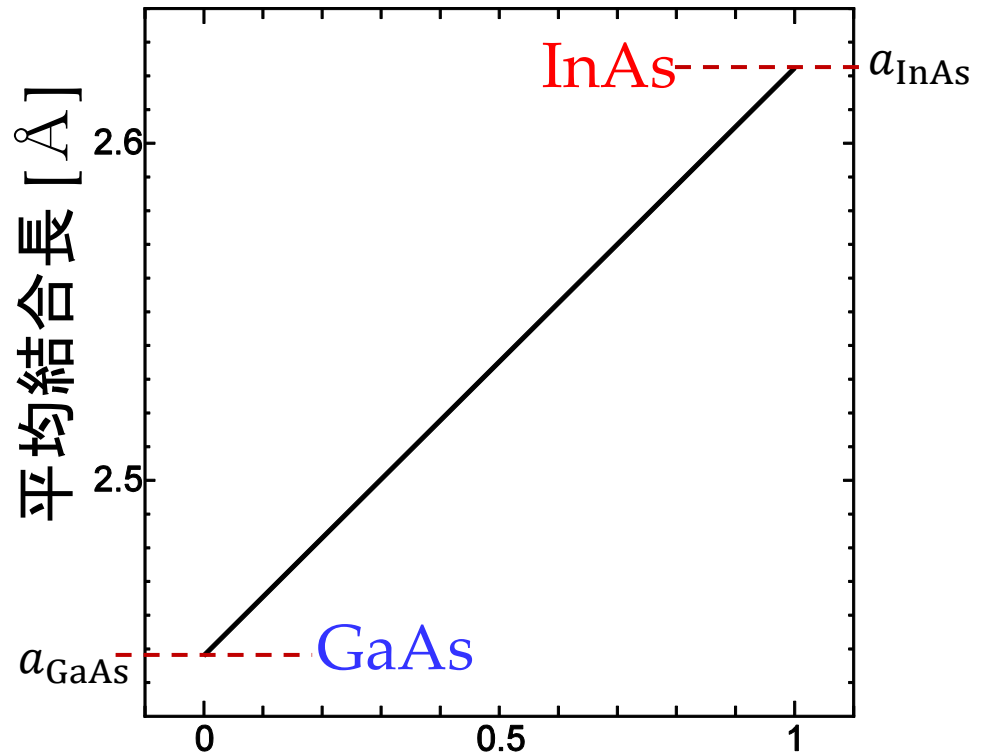
混晶半導体の格子定数

↔ 組成比に比例

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の

格子定数/結合長

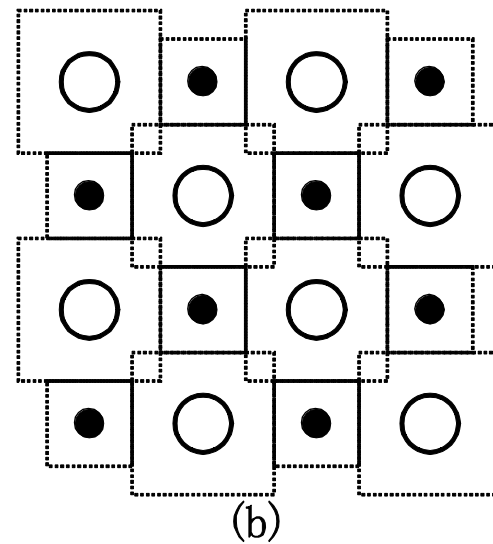
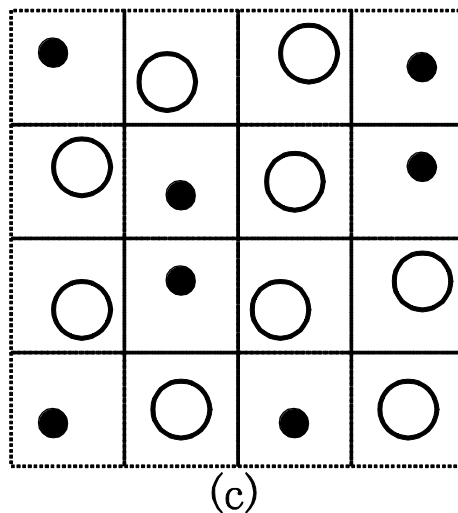
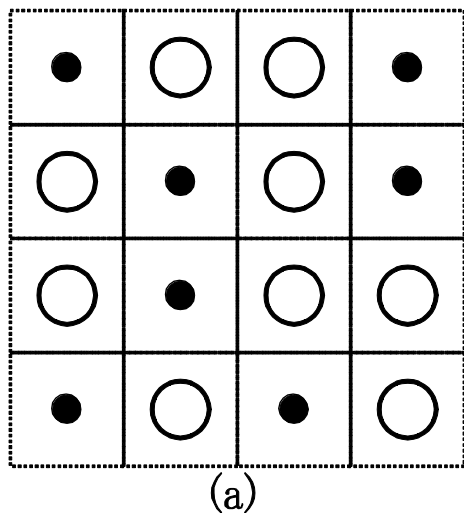
$$xa_{\text{InAs}} + (1-x)a_{\text{GaAs}}$$



# 例：InGaAs のEXAFS解析

## 内部では何が？

- 平均格子定数の格子位置に整列？
- ランダムな結合長の平均？
- 特殊な規則構造？

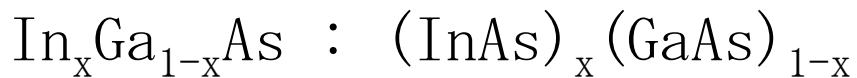


# 例：InGaAs のEXAFS解析

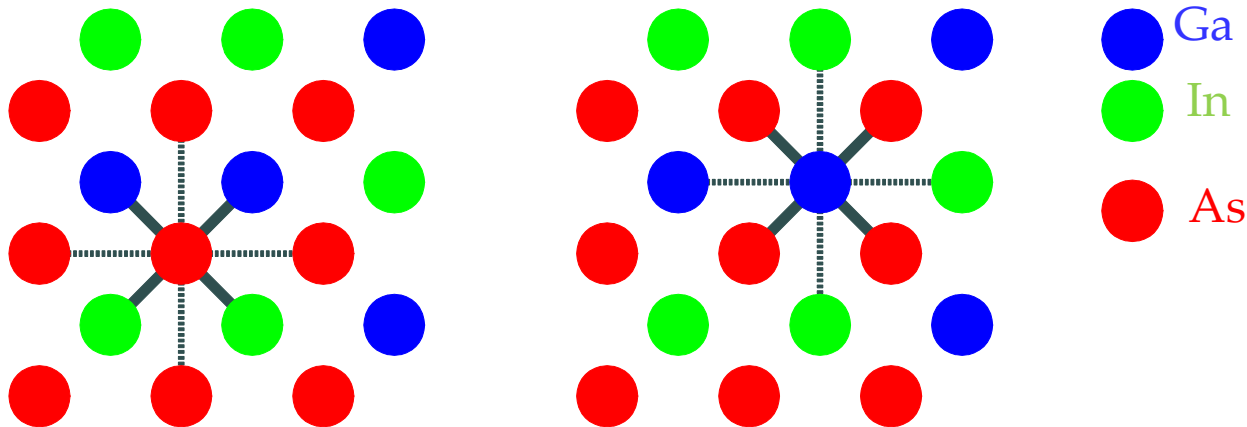
## XAFSで見てみよう

- 1) 測定可能なのは As-K, Ga-K
- 2) 標準試料として準備可能なのは GaAs, InAs  
GaAs より Ga→As, As→Ga      InAs より As→In

3) 未知試料は



- As→Ga, As→In 配位数比：平均組成
- As→Ga, As→In 結合長：局所構造
- Ga→As 結合長：局所構造 (As からの観察と矛盾しないか)



# 例 : InGaAs のEXAFS解析

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

(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)As のAs 周りの構造を知りたい。

1) 標準試料として GaAs, InAs を準備し、測定する。

2)  $N(=4)$ ,  $R(\text{As-Ga}=2.45, \text{As-In}=2.62)$  は既知。

$\sigma(=0.05)$  は仮定。  $\lambda(=0)$  は無視。

→ 未知だった  $S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$  が決まる。

3) 構造未知の InGaAs を測定する。

$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$  が分かっているので、

$\chi(k) = \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k)$  と考えてフィッティングすると

→  $N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$  が決まる。

## 例 : InGaAs のEXAFS解析

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

3) 構造未知の InGaAs を測定する。

$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \phi_{\text{As-In}}, \phi_{\text{As-Ga}}$  が分かっているので、

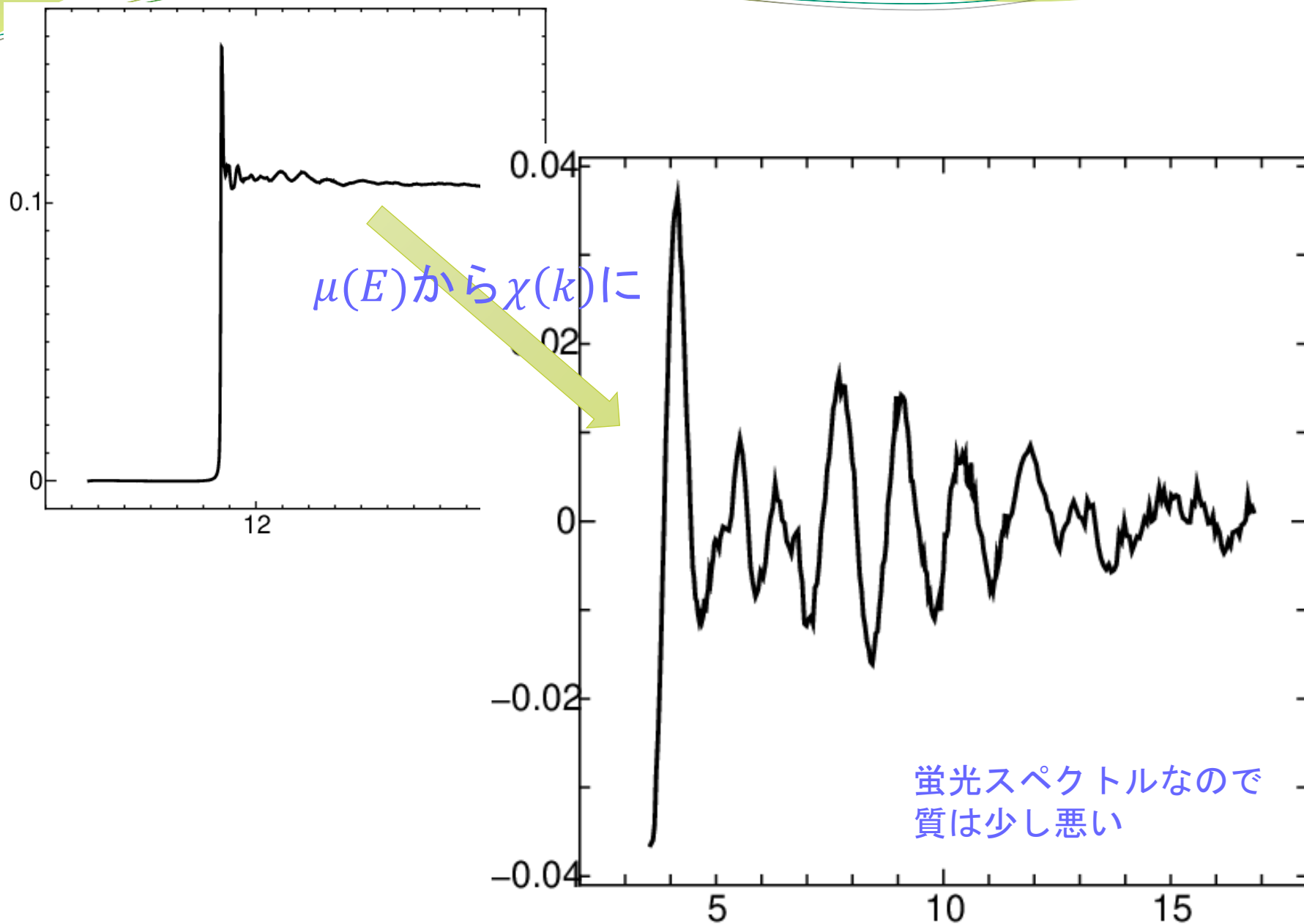
$$\chi(k) = \chi_{\text{As-In}}(k) + \chi_{\text{As-Ga}}(k)$$

$$= \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{In}}}{R_{\text{As-In}}} f_{\text{As-In}} \sin(2kR_{\text{As-In}} + \phi_{\text{As-In}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-In}}^2 k^2)$$

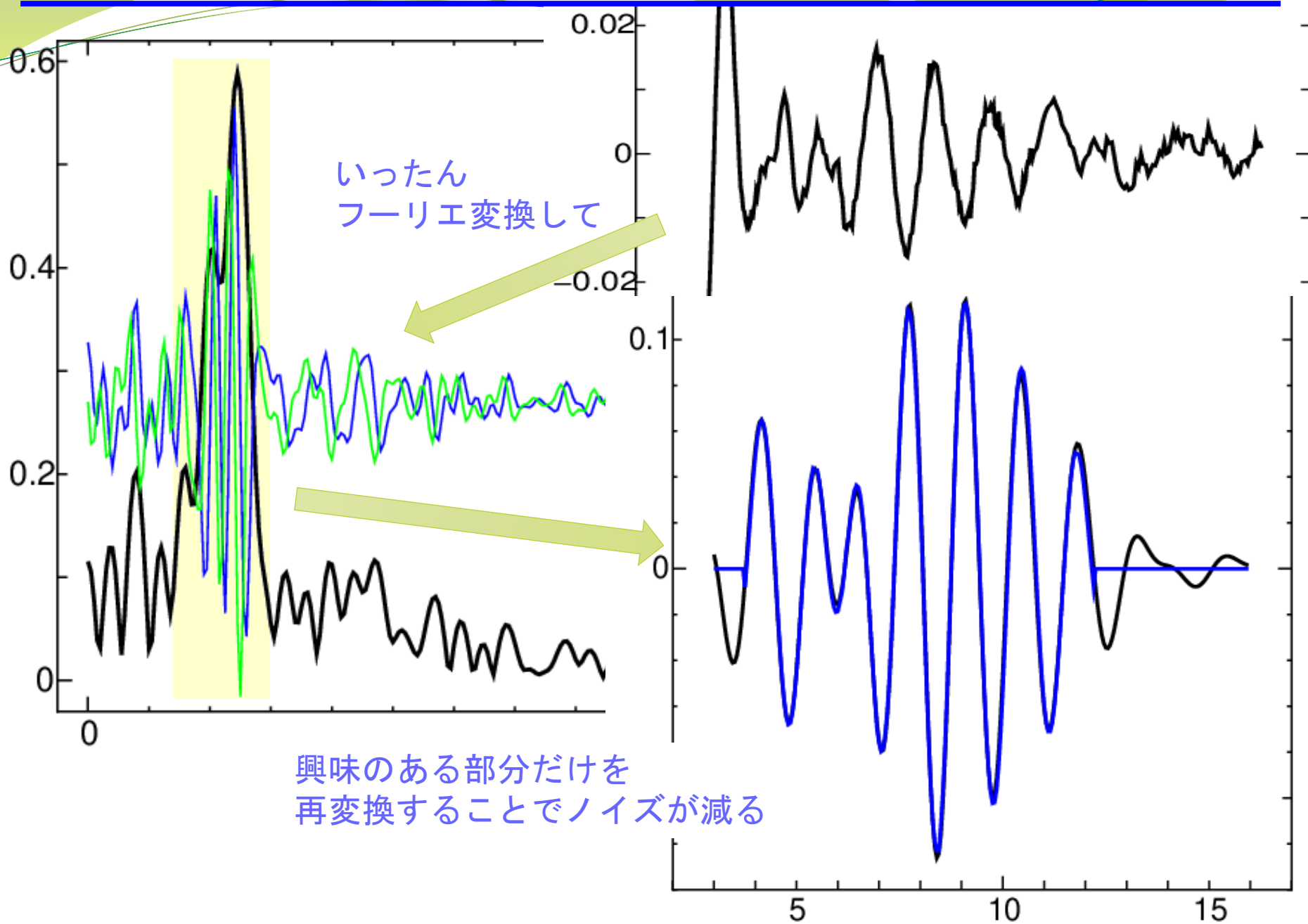
$$+ \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N_{\text{Ga}}}{R_{\text{As-Ga}}} f_{\text{As-Ga}} \sin(2kR_{\text{As-Ga}} + \phi_{\text{As-Ga}}) \exp(-2\sigma_{\text{As-Ga}}^2 k^2)$$

→  $N_{\text{In}}, N_{\text{Ga}}, R_{\text{As-In}}, R_{\text{As-Ga}}$  が決まる。

# 例：InGaAs のEXAFS解析



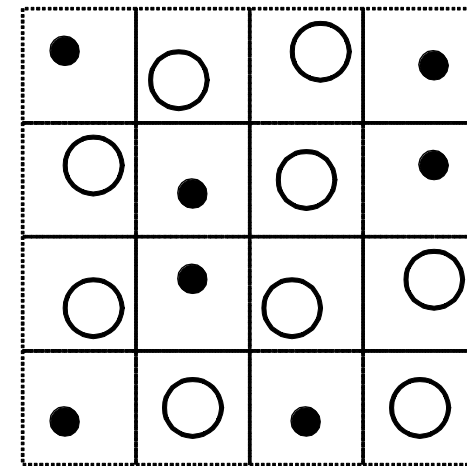
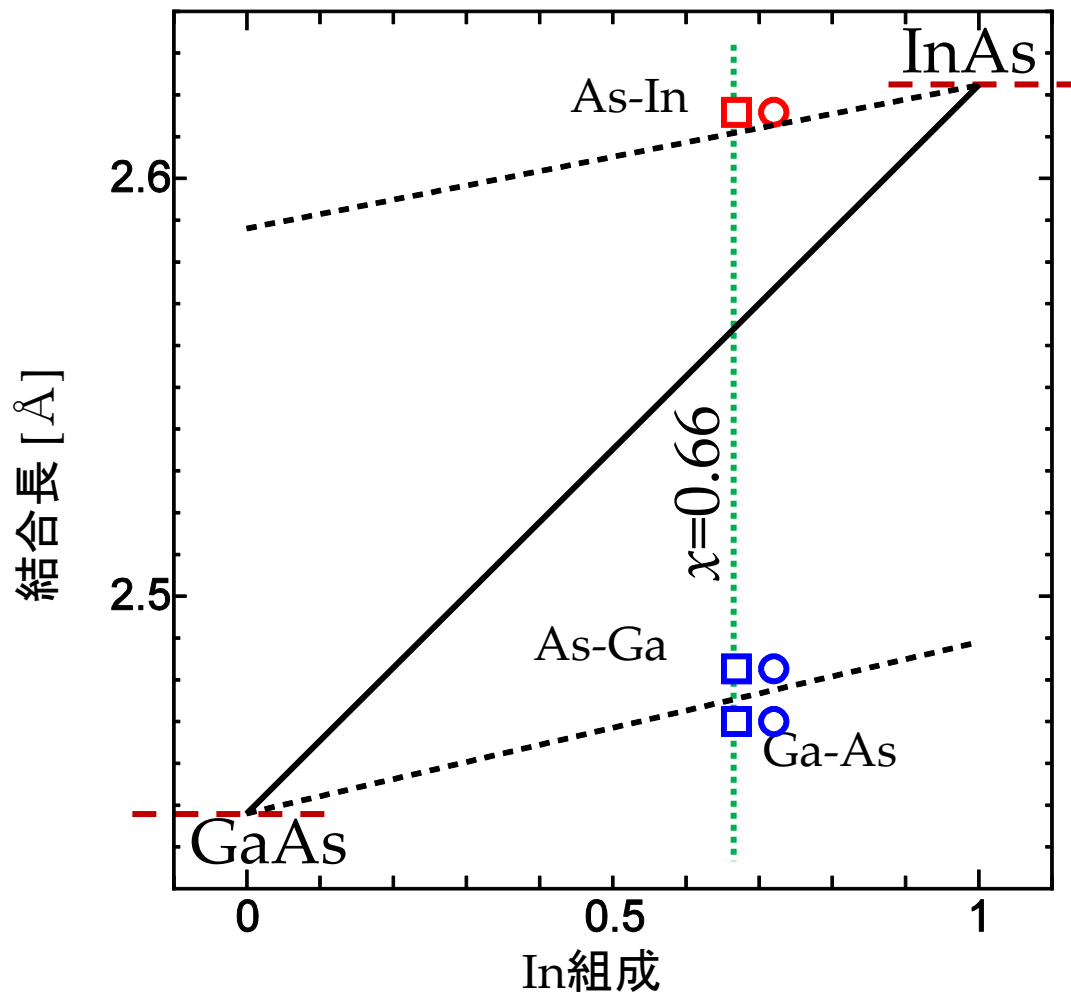
# 例：InGaAs のEXAFS解析





# 例：InGaAs のEXAFS解析

## 結果



各原子は、平均格子の中に  
本来の結合長を最大限主張  
しながら押し合っている

# 例：InGaAs のEXAFS解析

## 歴史的経緯

Atomic scale structure of random solid solution: EXAFS study of GaInAs  
J.C. Mikkelsen, Jr., and J.B. Boyce, Phys. Rev. Lett., 49 (1982), pp. 1412-1415.

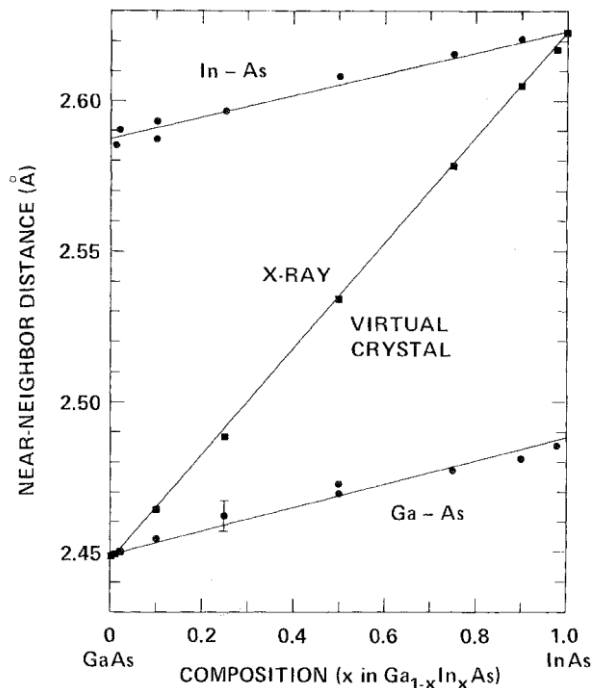
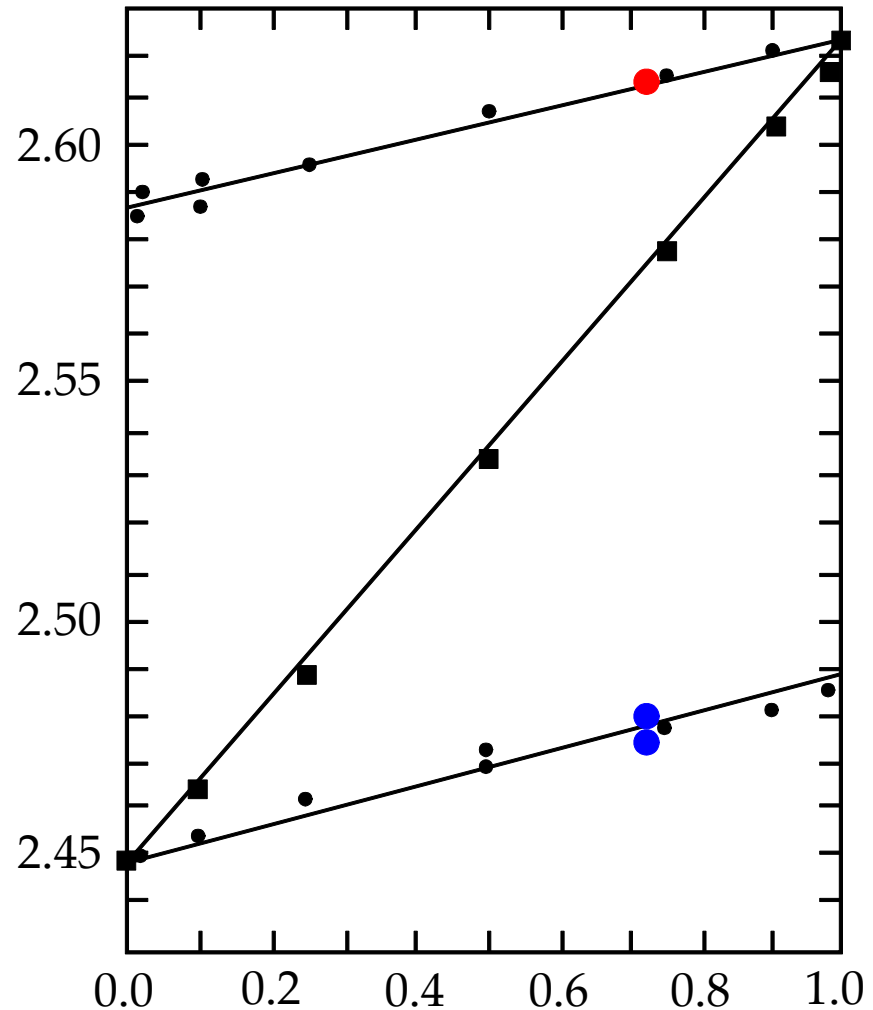
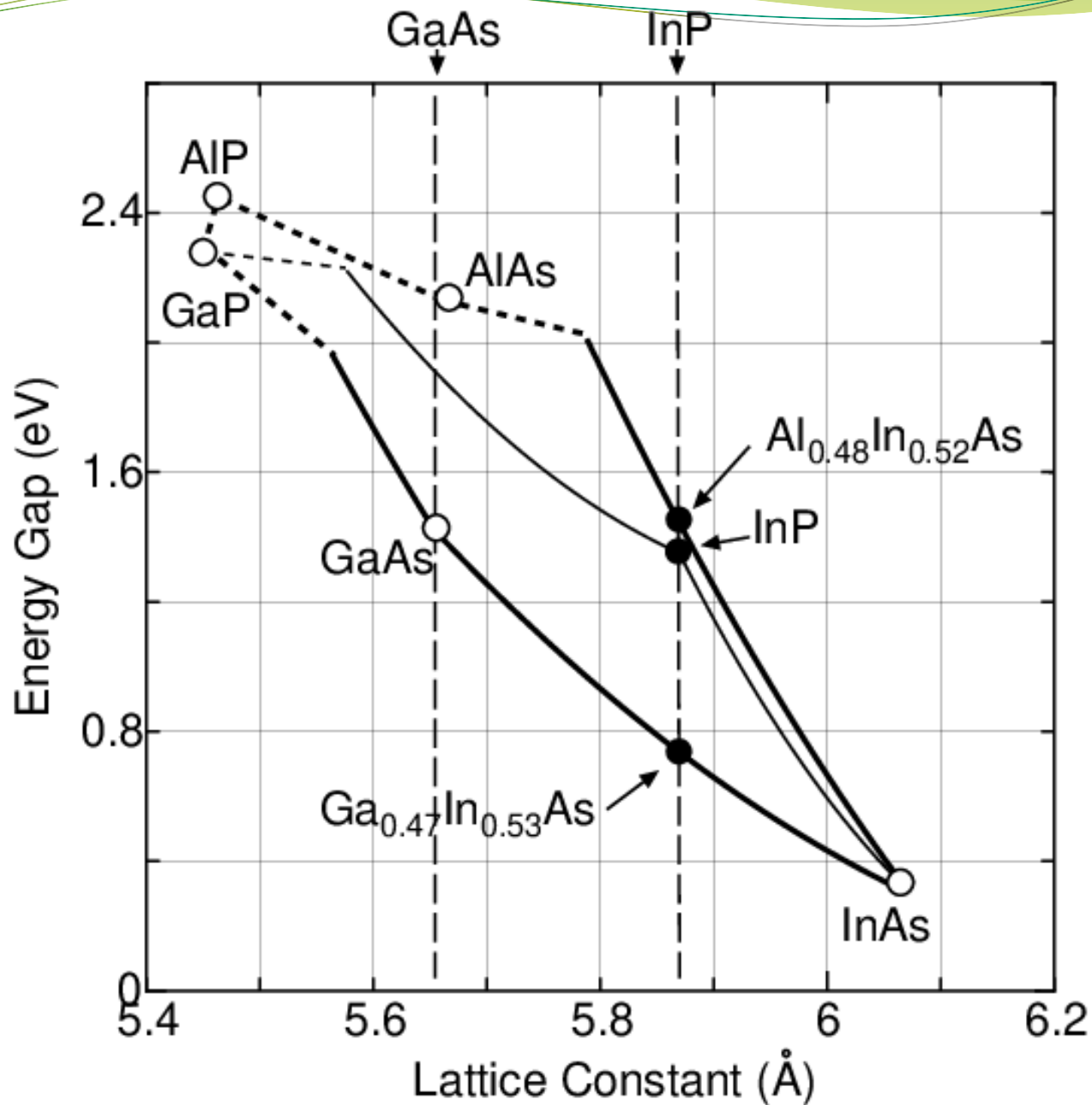


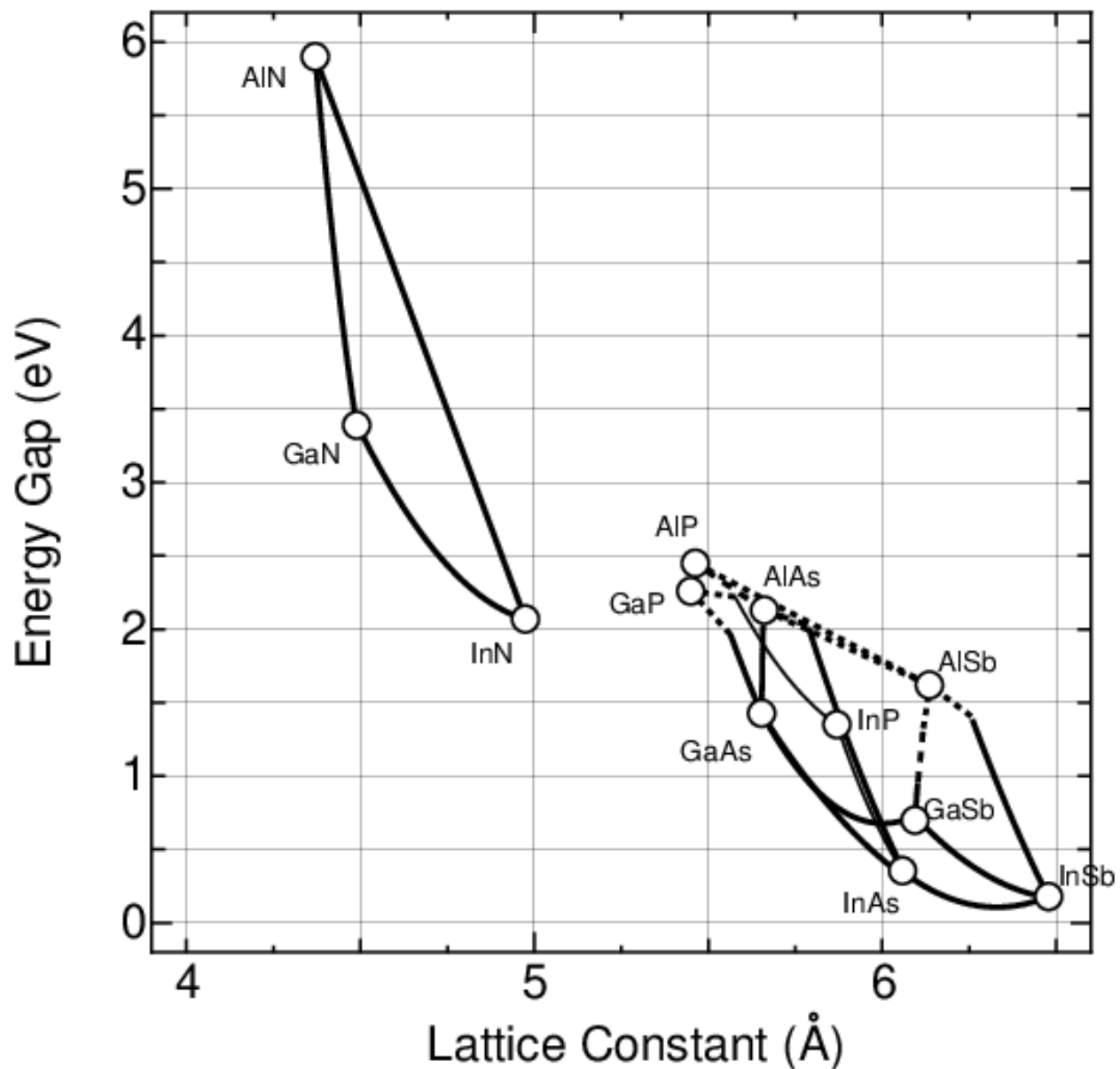
FIG. 2. Near-neighbor distances, Ga-As (lower curve) and In-As (upper curve), vs mole fraction InAs in the alloy  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ . The average cation-anion spacing calculated from the measured lattice constant, namely,  $3^{1/2}a_0/4$  (middle curve), is seen to accurately follow Vegard's Law.



# 例：InGaAs：化合物半導體



# 例：InGaAs：化合物半導體



# 講義内容の概略

## XAFS(X線吸収微細構造)測定

1. 「測定」として見ると何を測るどんな測定か
2. 吸収スペクトル XAS/XAFS から得られる情報とその情報が得られる理由
  - EXAFS
  - XANES
3. 吸収分光測定のバリエーション
4. 解析の考え方