

# 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

日本XAFS研究会主催  
XAFS夏の学校2023

2023年9月25日(月)～27(水) 25日(月) 13:30～15:00  
高エネルギー加速器研究機構/4号館セミナーホール

# 講義内容の概略

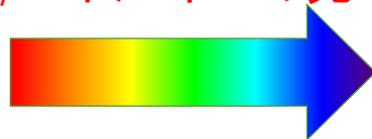
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

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. 解析の考え方と実例

# 光/X線を使った計測/評価

## 1. 分光測定

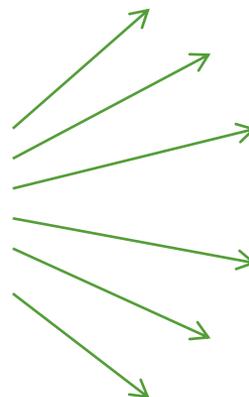
様々な色/波長/エネルギーの光



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

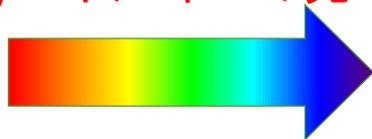
## 3. イメージング

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



試料



反応を見る

透過/吸収

蛍光

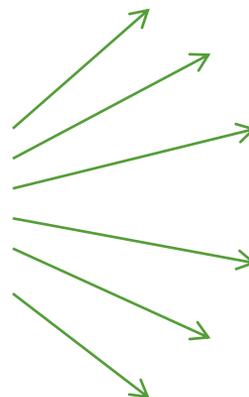
二次電子....

## 2. 回折、散乱測定

選択した波長の光



試料



どんな方向に

どんな強さで

回折・散乱されるか

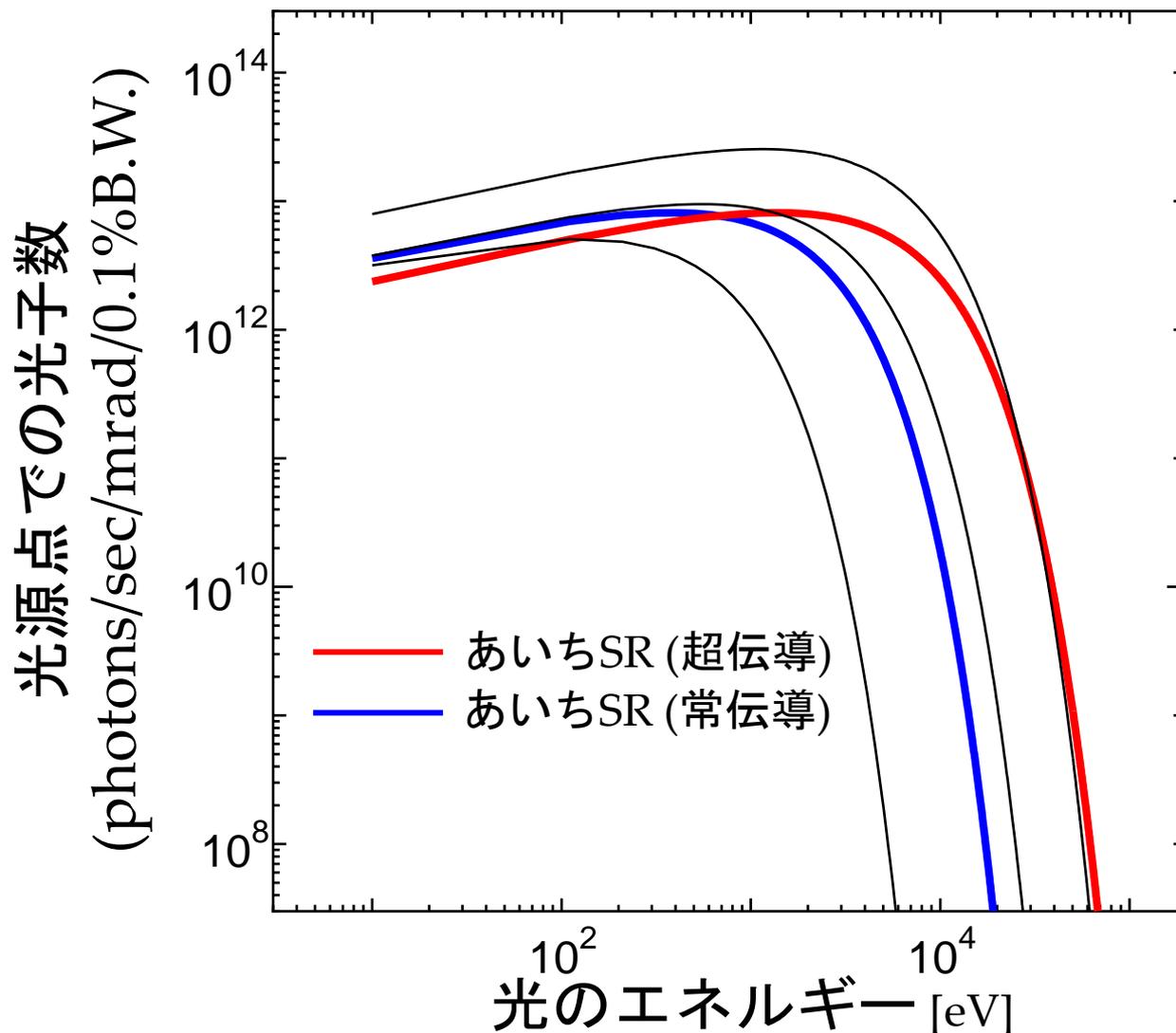
## 3. イメージング

透過力が強い、波長が短い光を使った結像・描画

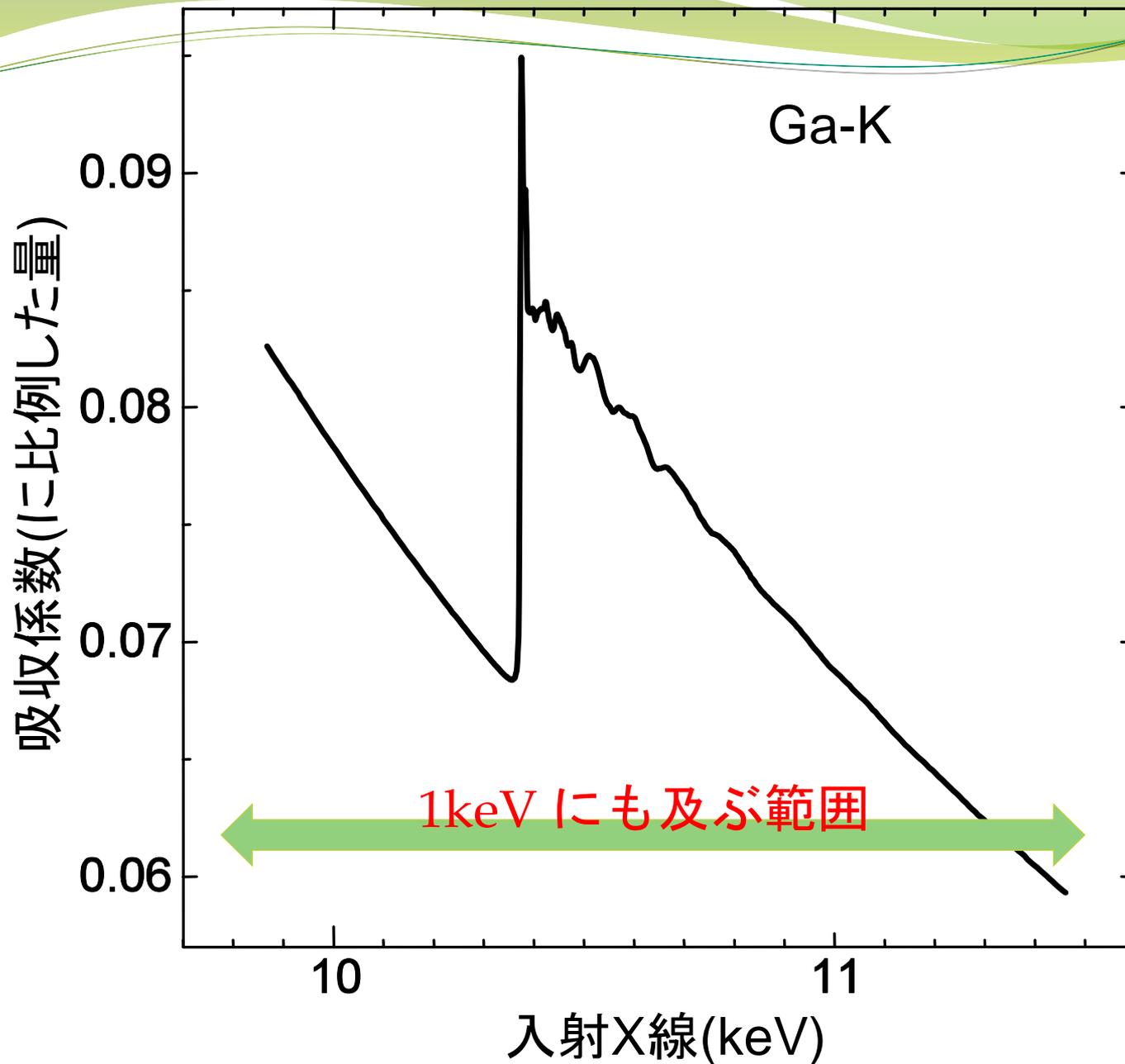
# 放射光の特徴

- 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

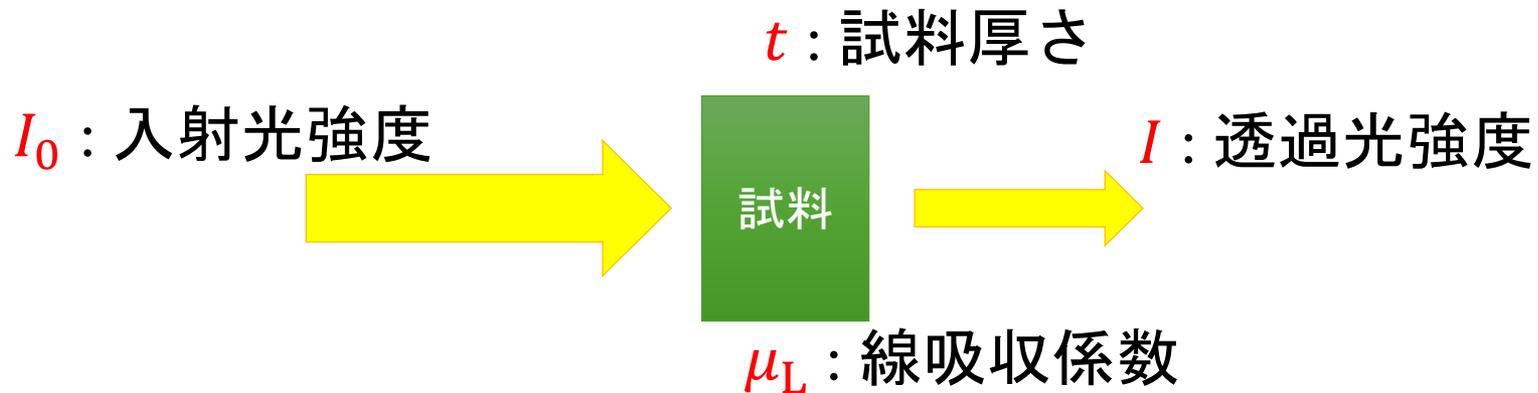
# 放射光のスペクトル



光のエネルギー  
光の波長  
光の周波数  
光の色  
どの表現でも  
換算すれば同じ



# 吸収係数: $\mu$ , 吸光度: $\mu t$



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

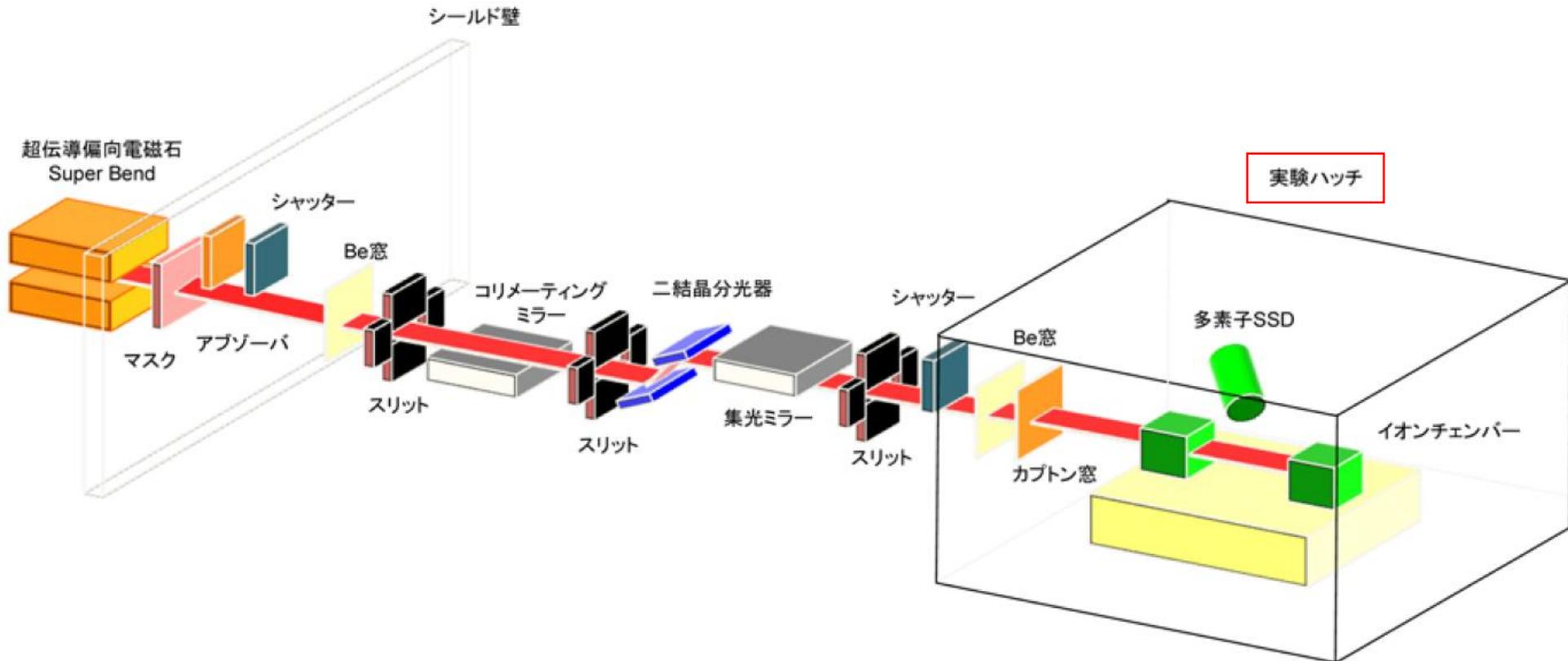
$I_0$ 、 $I$  を測定して、吸光度

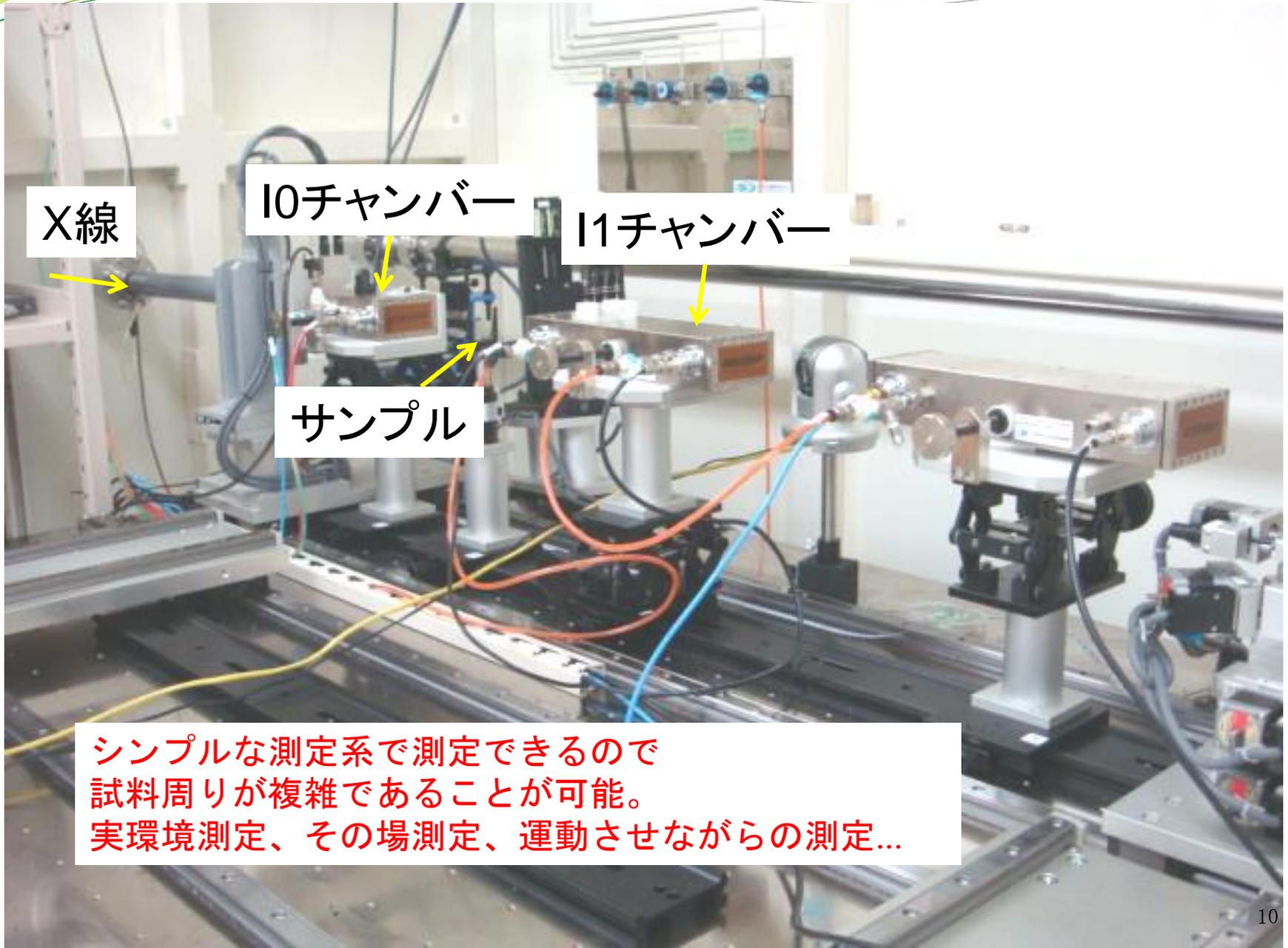
$$\mu_L t = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

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。





# 講義内容の概略

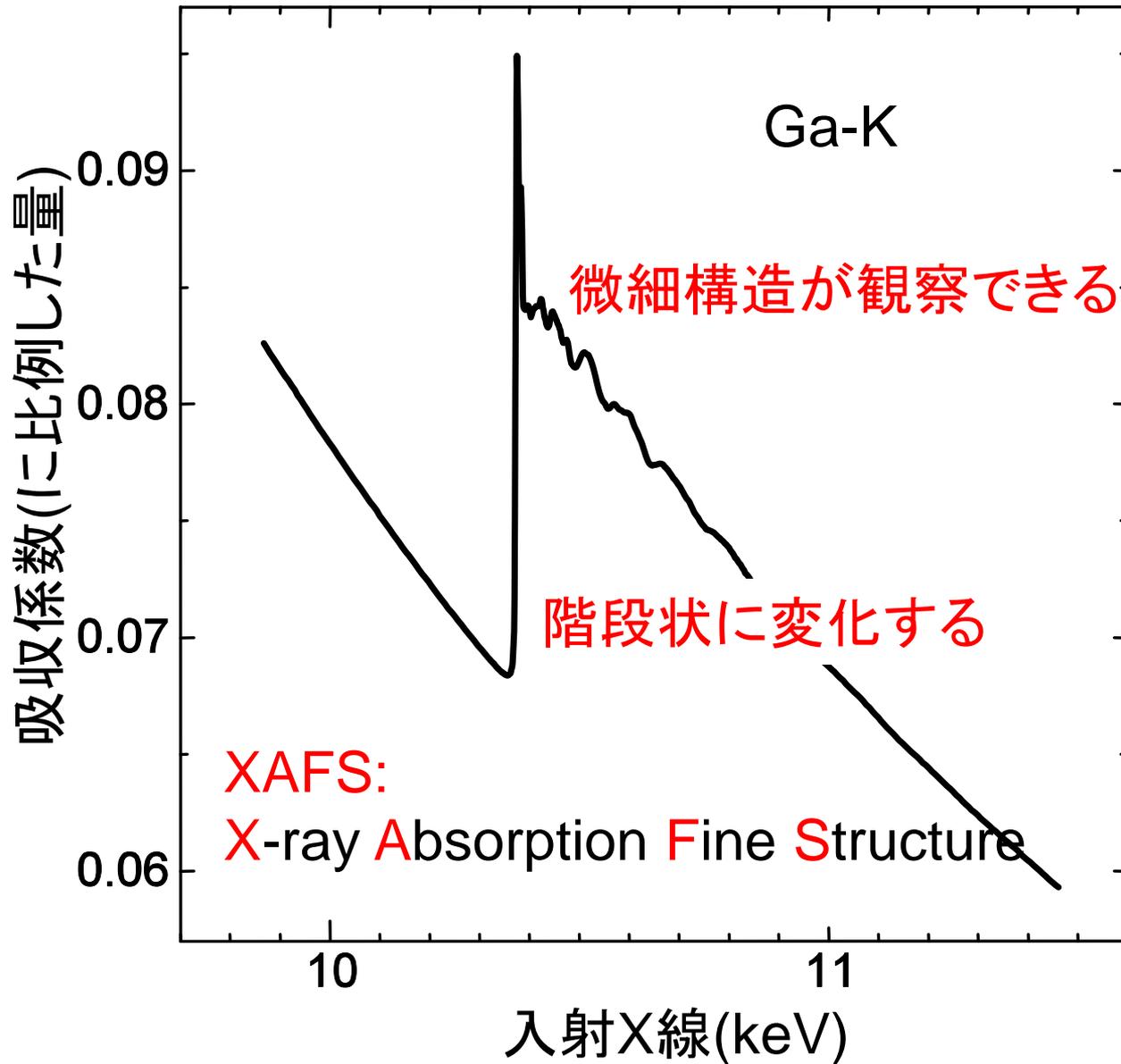
## XAFS(X線吸収微細構造)測定

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. 解析の考え方と実例

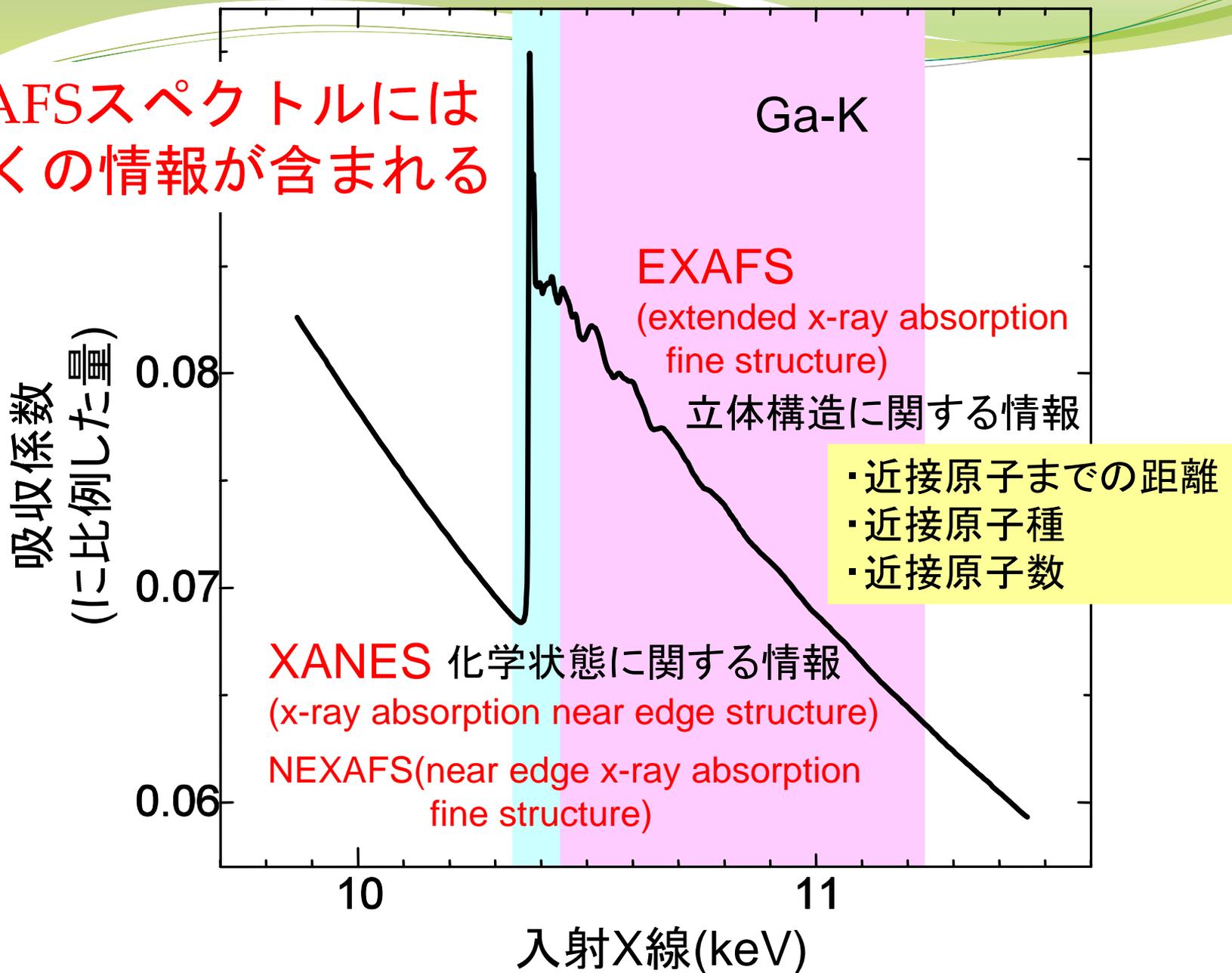
何がわかる?  
どうやってわかる?



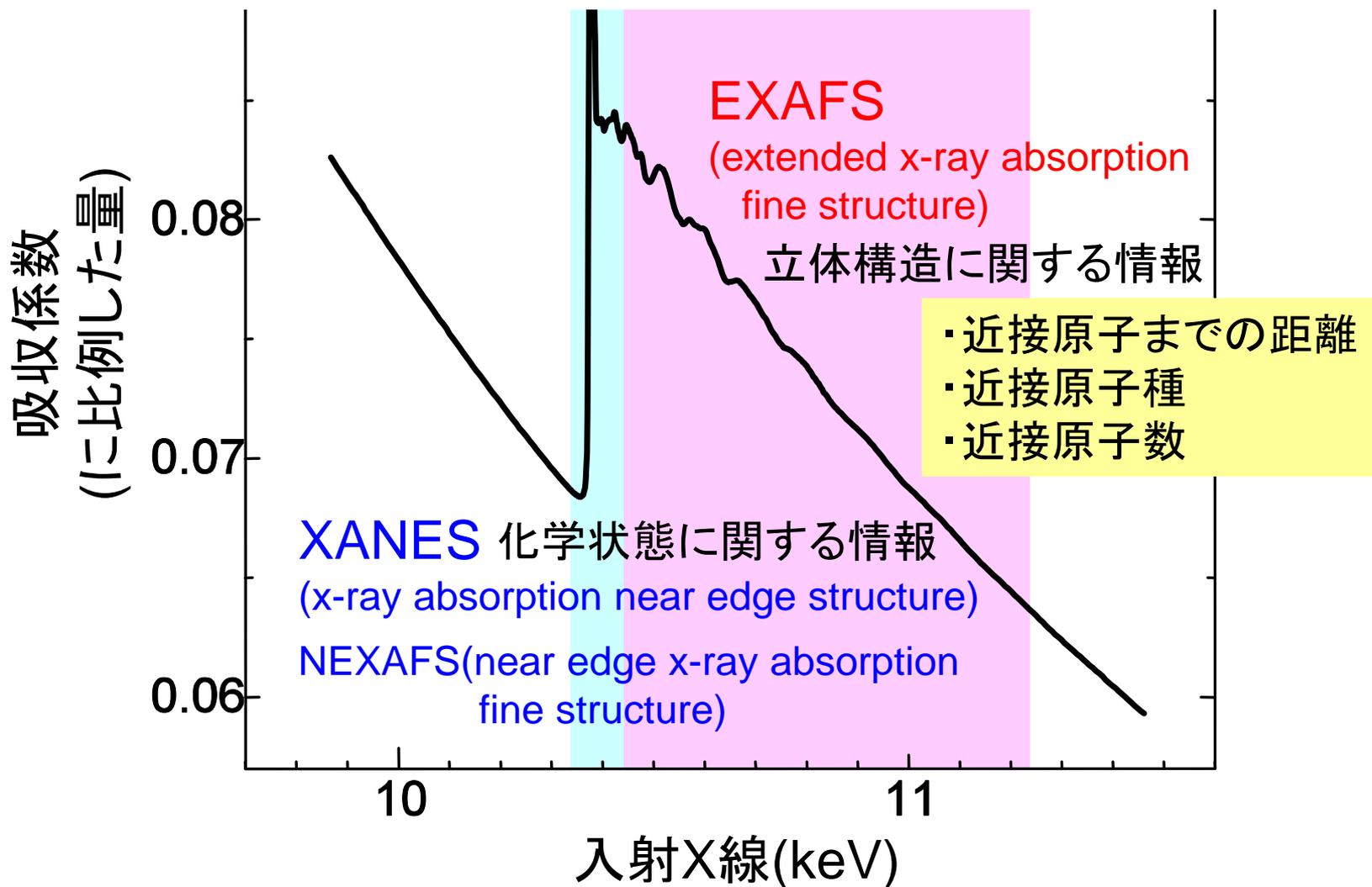
# XAFSペクトル



XAFSスペクトルには  
多くの情報が含まれる

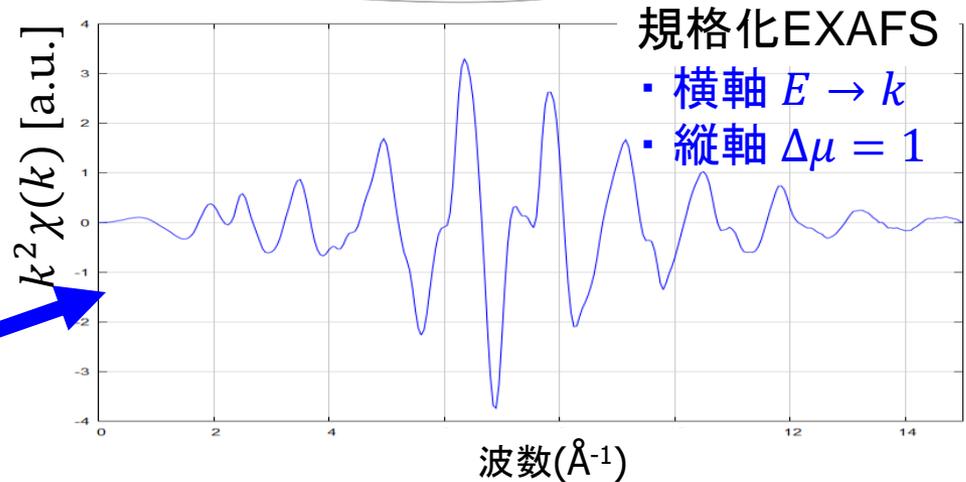
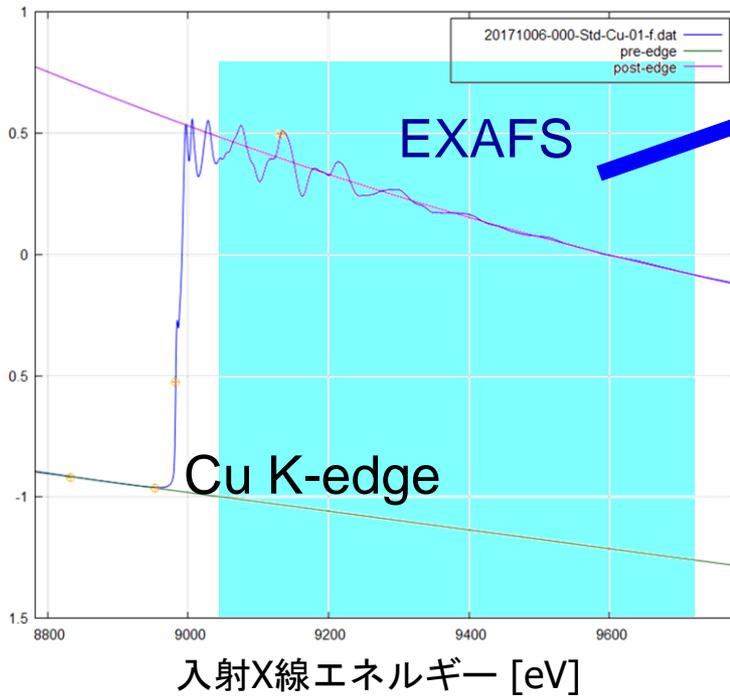


なぜこのような豊富な情報が得られるのかを  
知っておくことはより良い測定や結果の理解の為に重要

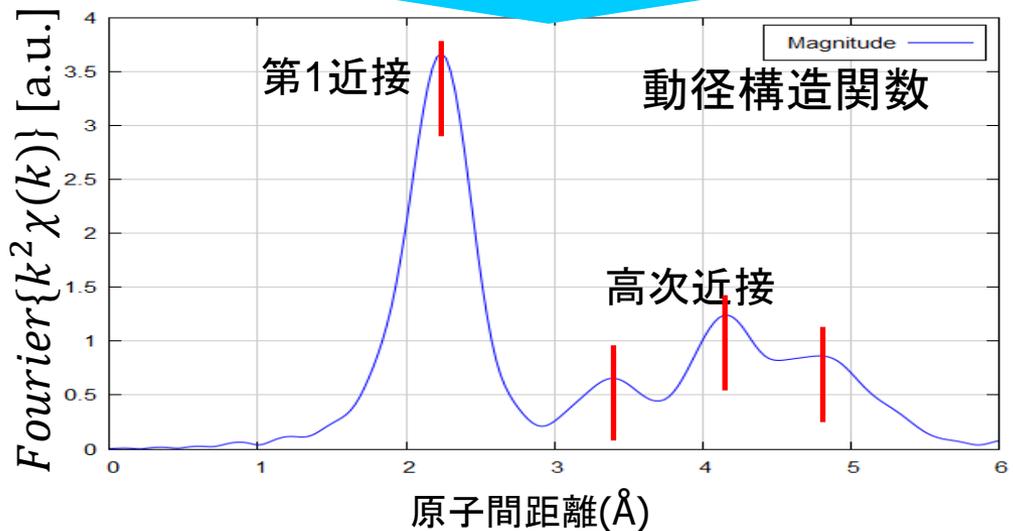


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

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!

# Ga-K

吸収係数  
(に比例した量)

0.09

0.08

0.07

10

11

入射X線(keV)

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. キンク:

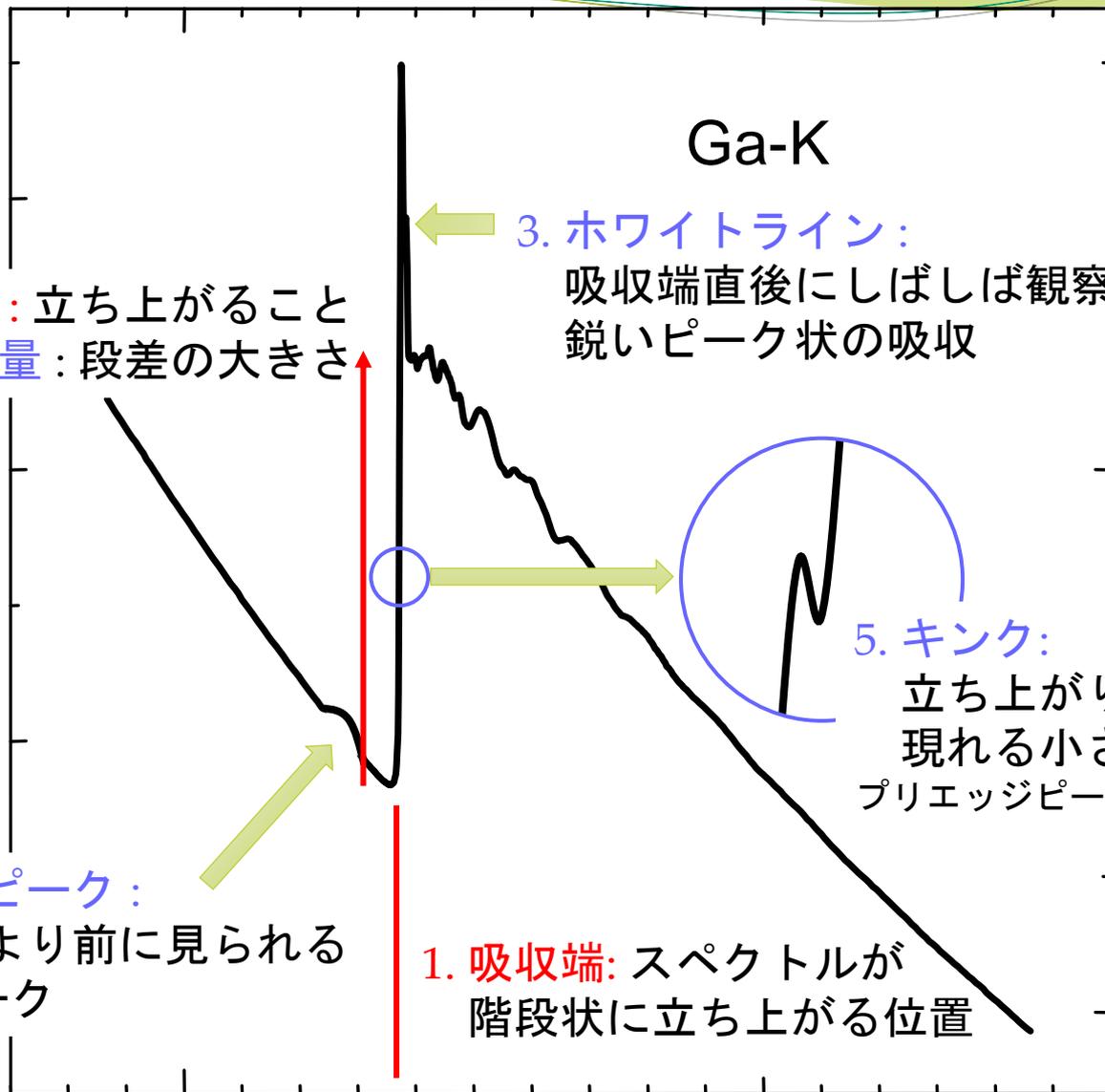
立ち上がりの途中に  
現れる小さな構造  
プリエッジピーク的一种とも言える

1. 吸収端: スペクトルが  
階段状に立ち上がる位置

4. プリエッジピーク:

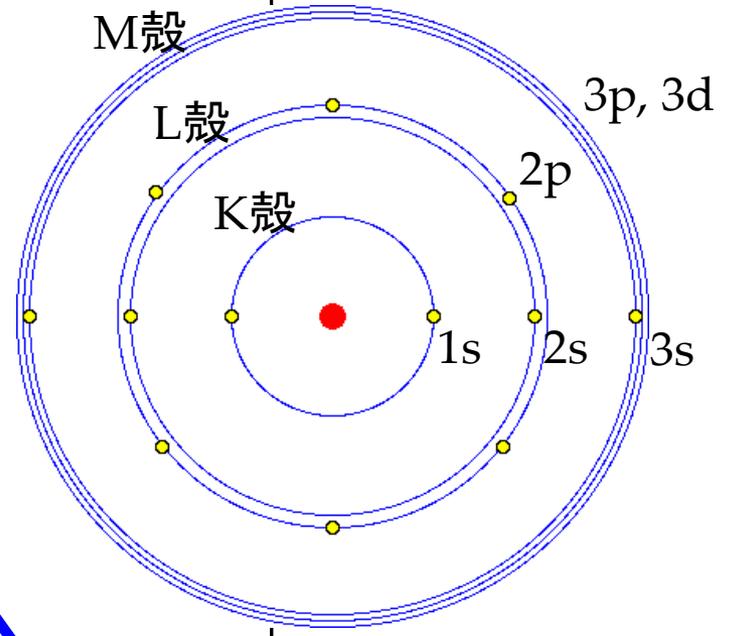
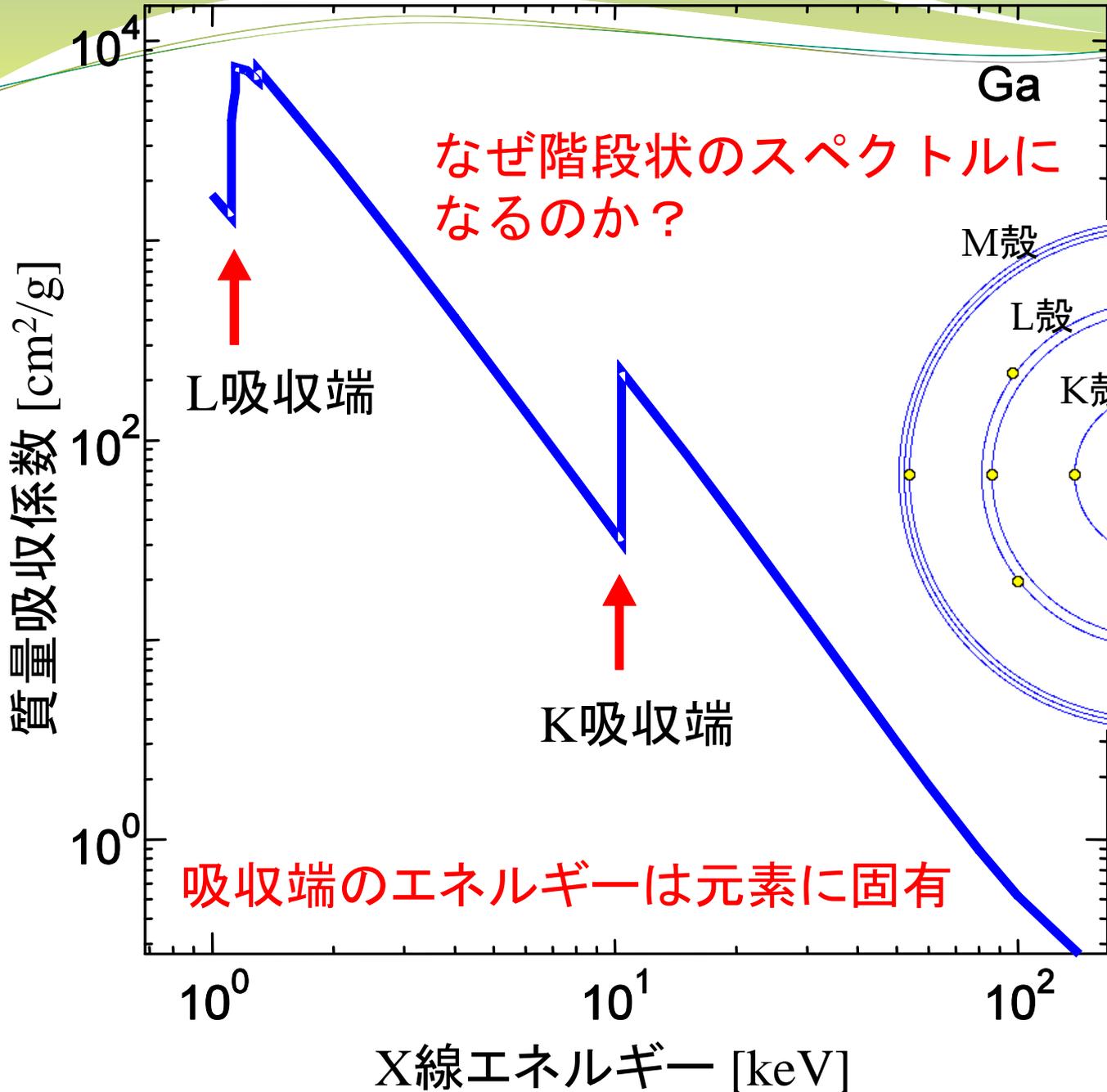
時々吸収端より前で見られる  
(小さな)ピーク

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





まずは階段

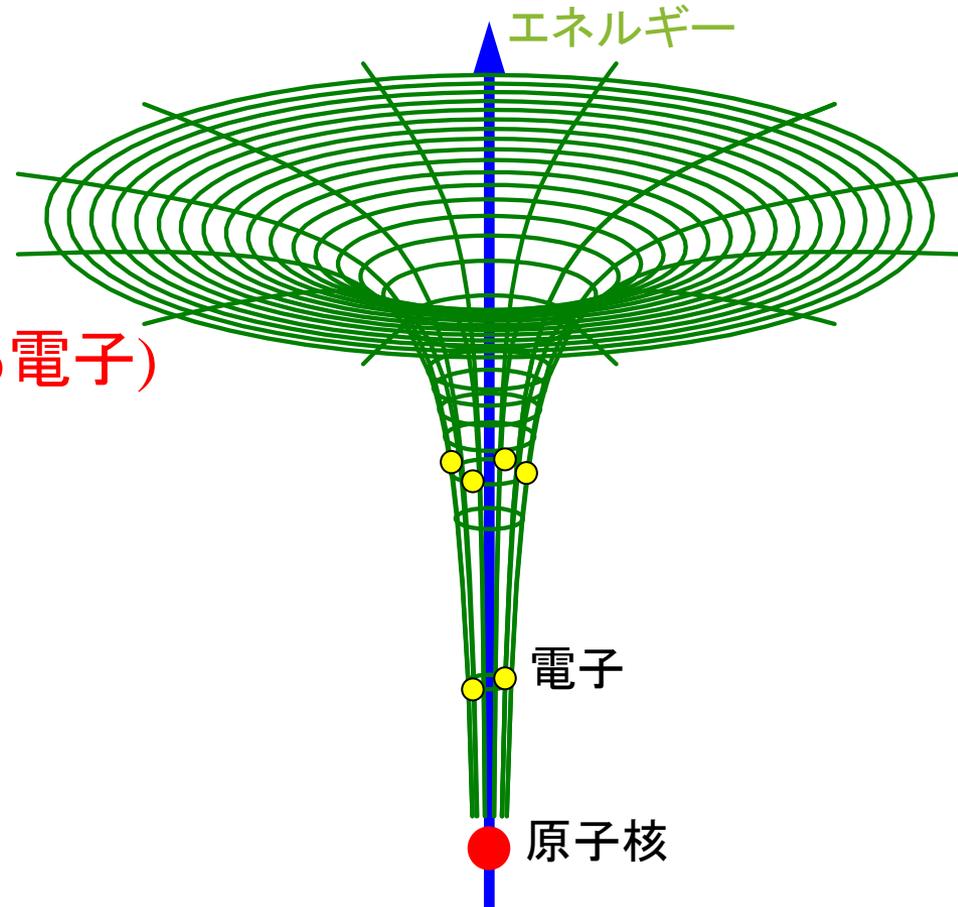


# 「吸収」で起こっていること

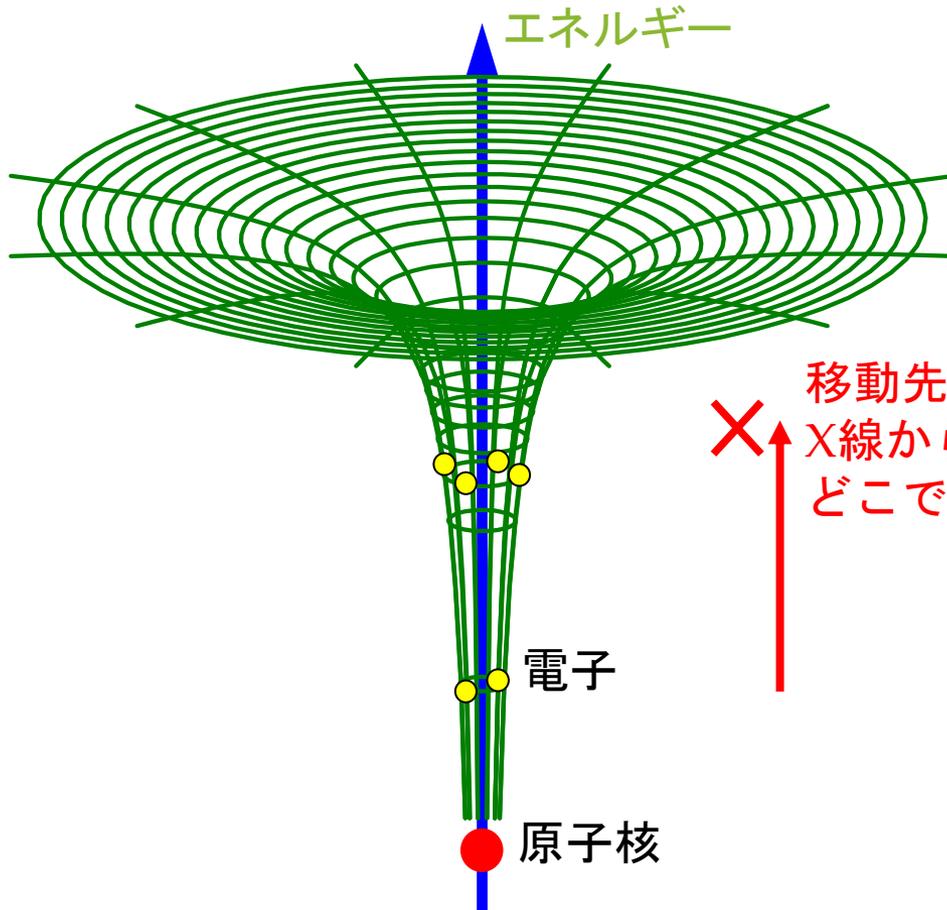


X線(光)の吸収

- ➡ 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)

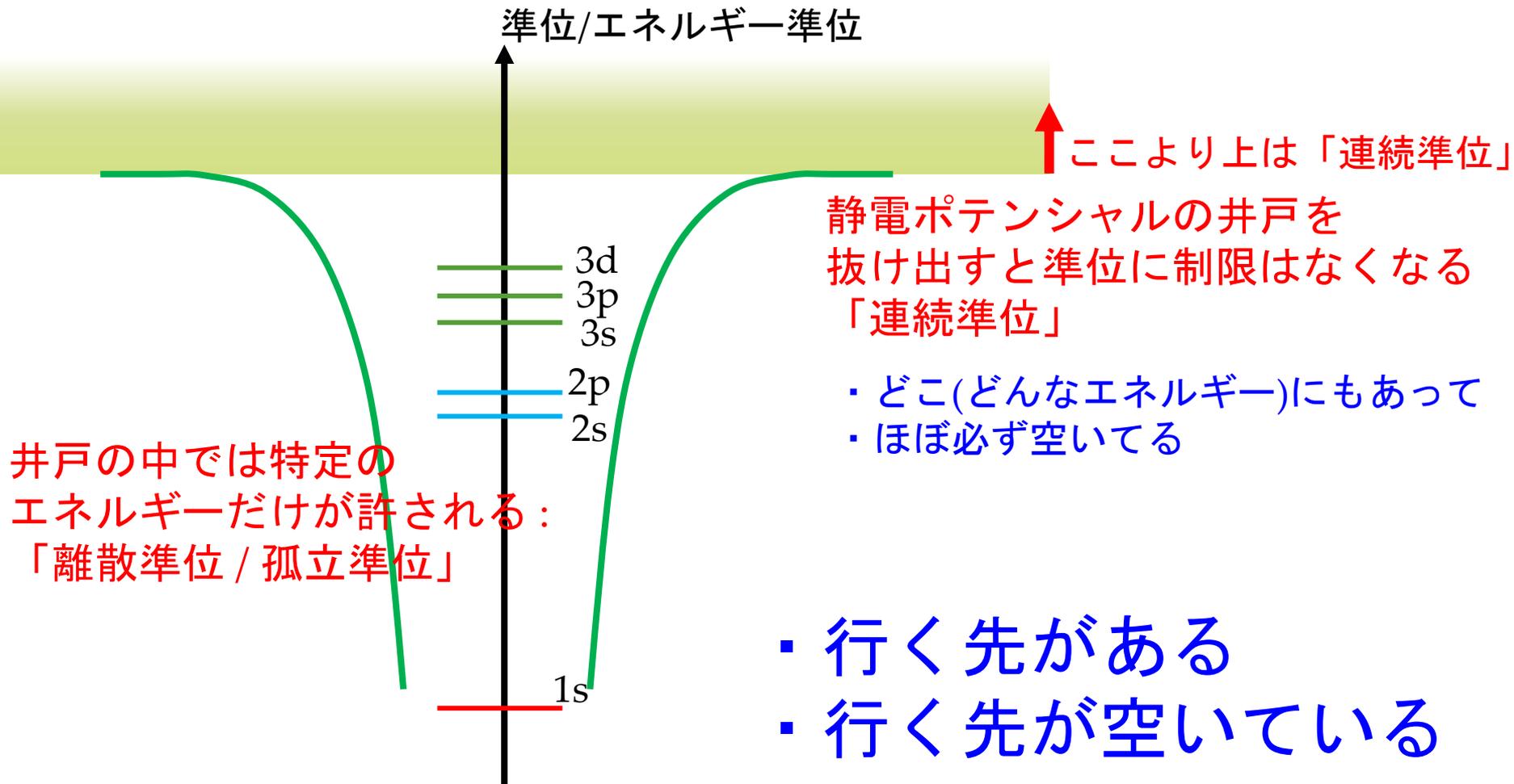


# 電子のエネルギーに対する制限

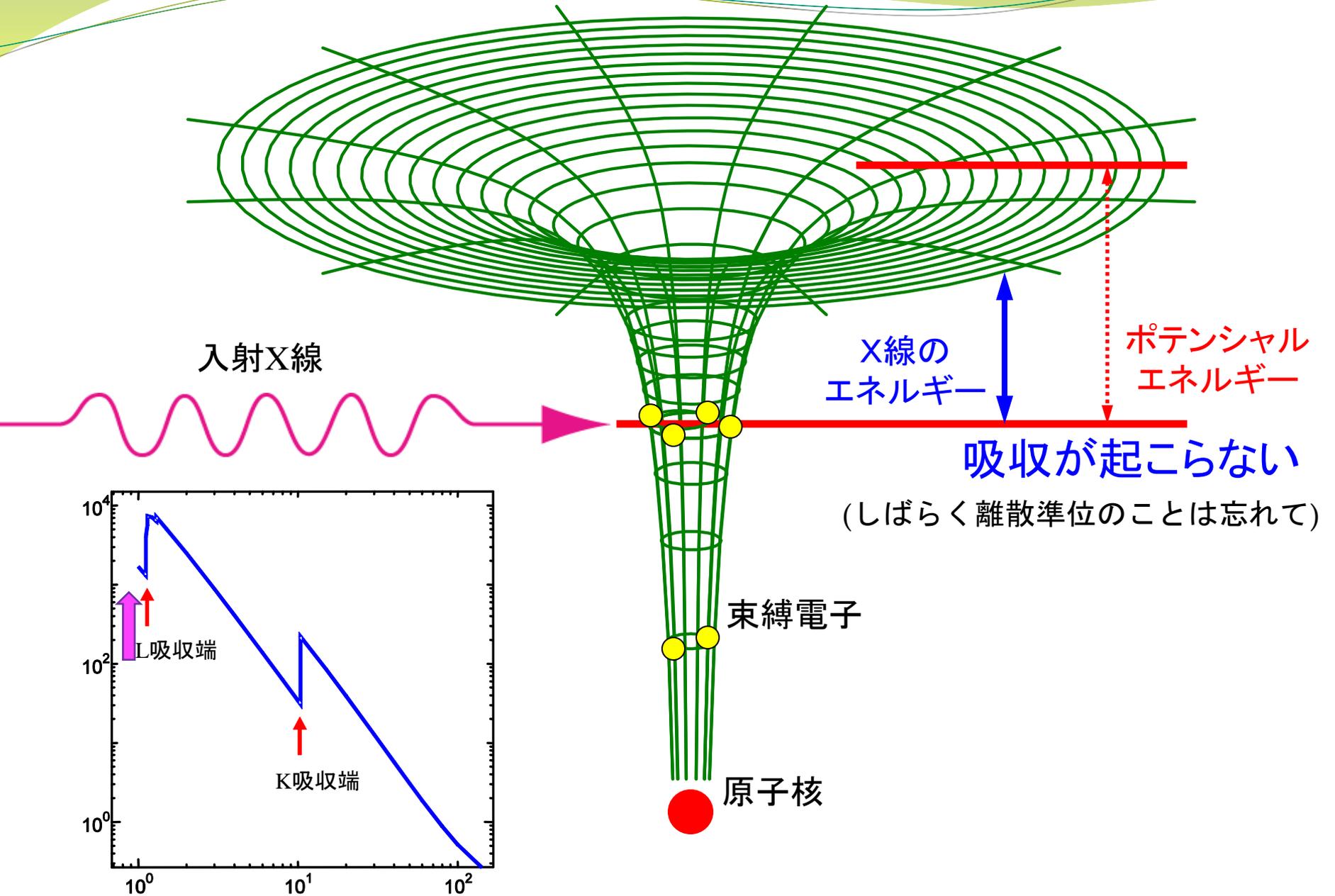


移動先:  
X線からエネルギーをもらっても  
どこでも自由に移動できるわけではない

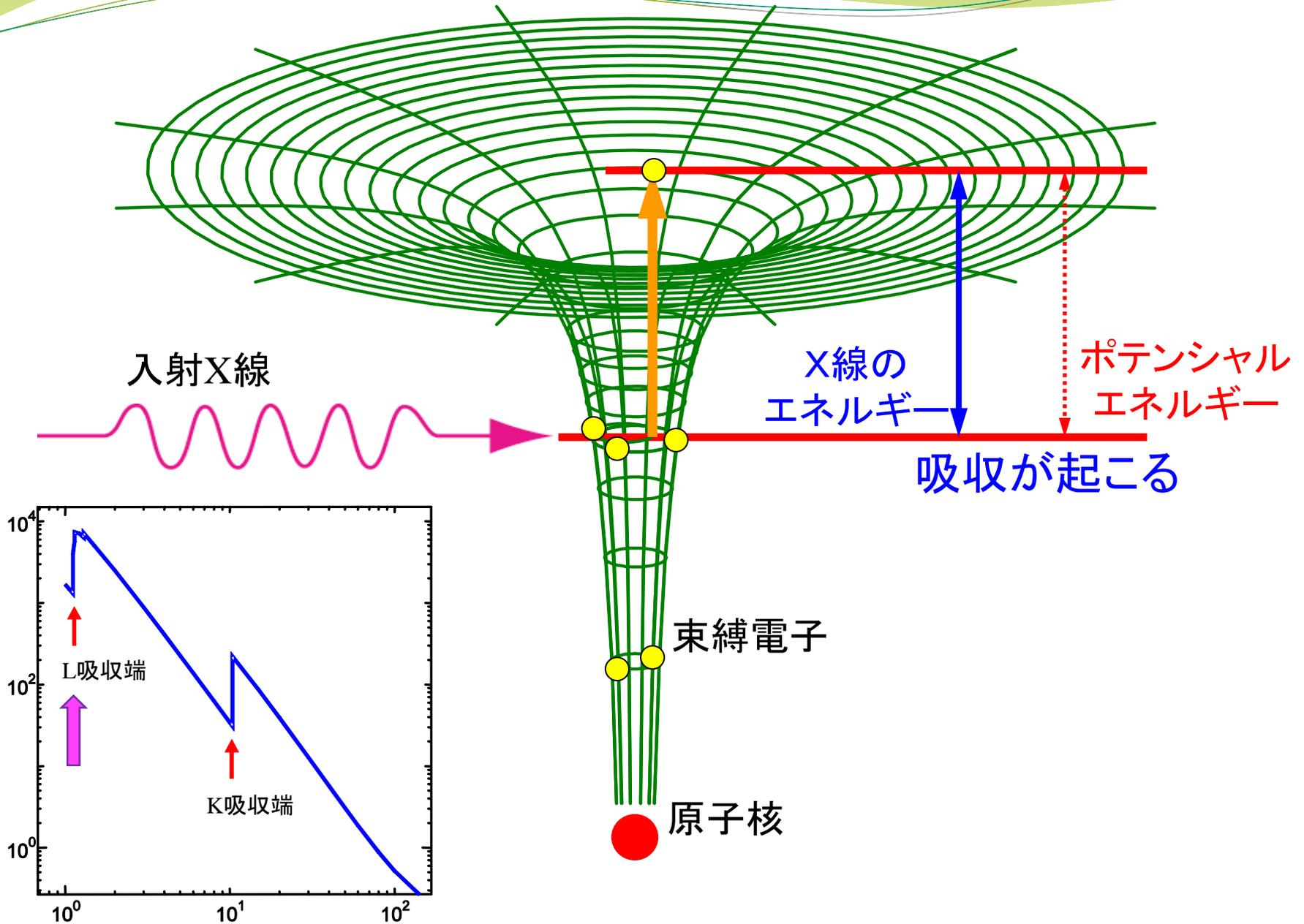
# どんな状態に制限される？



# まずは階段

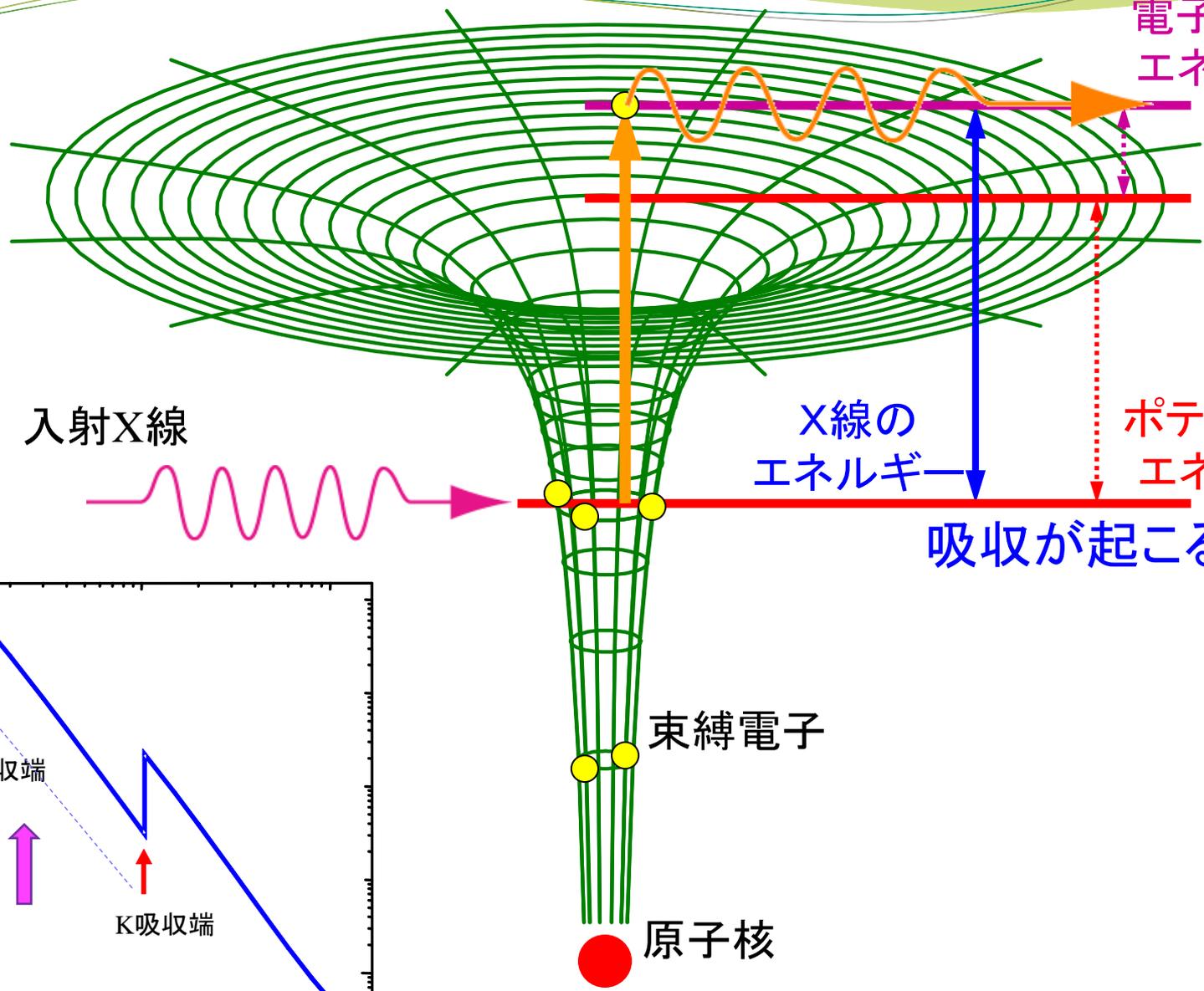


# まずは階段



まずは階段

電子の運動  
エネルギー



ポテンシャル  
エネルギー

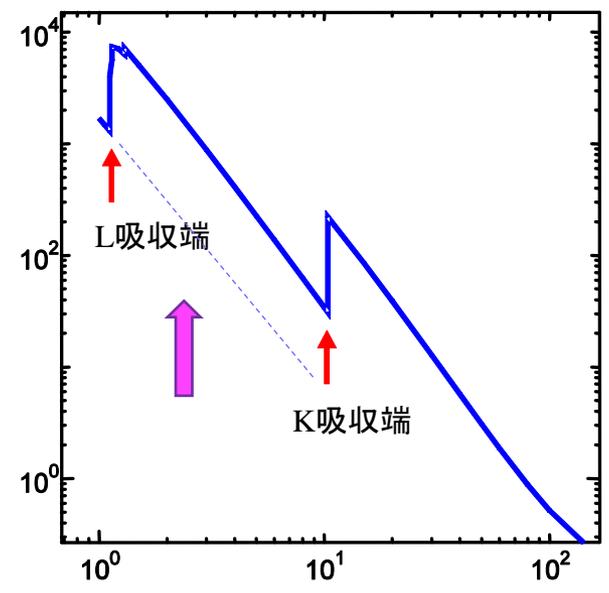
X線の  
エネルギー

吸収が起こる

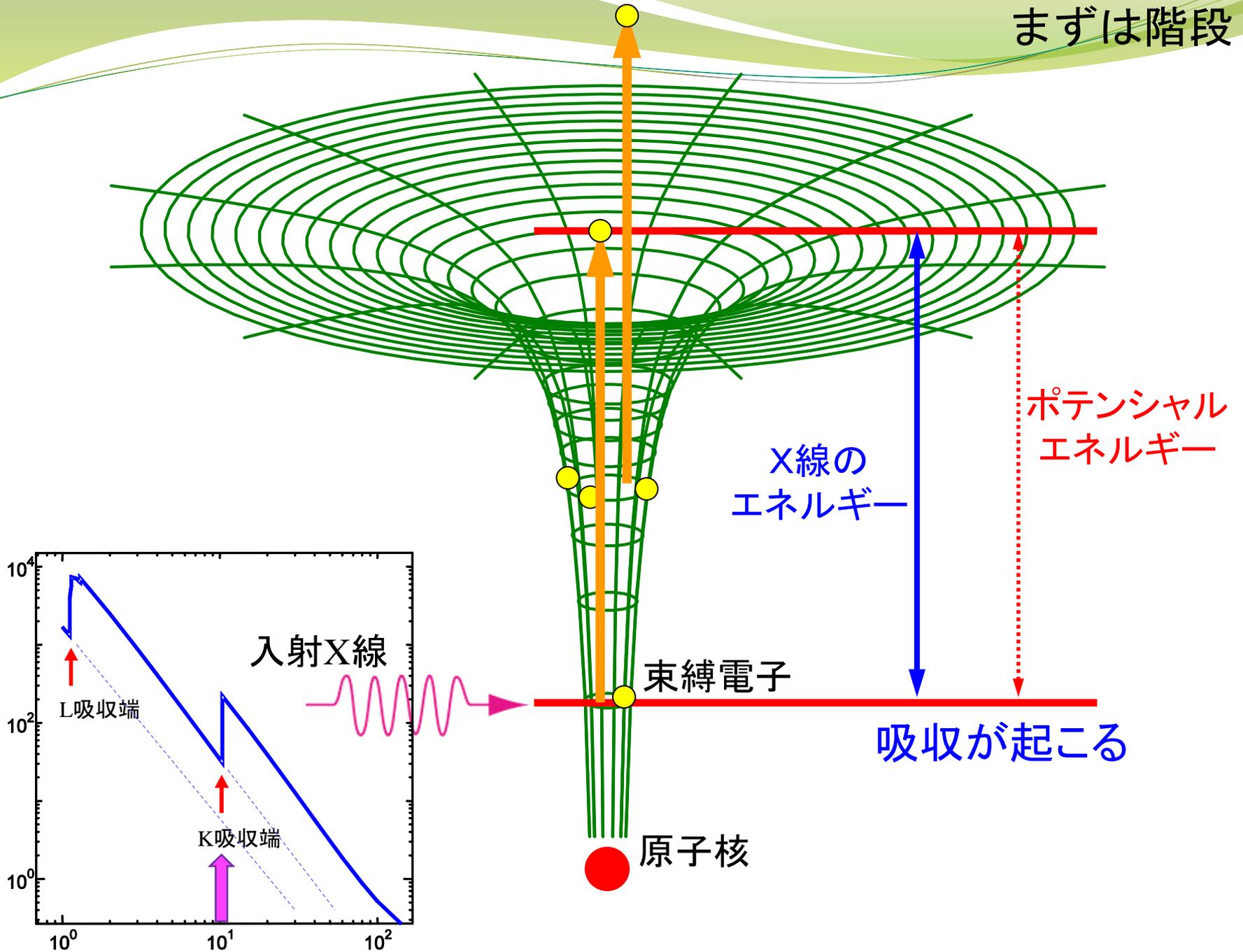
束縛電子

原子核

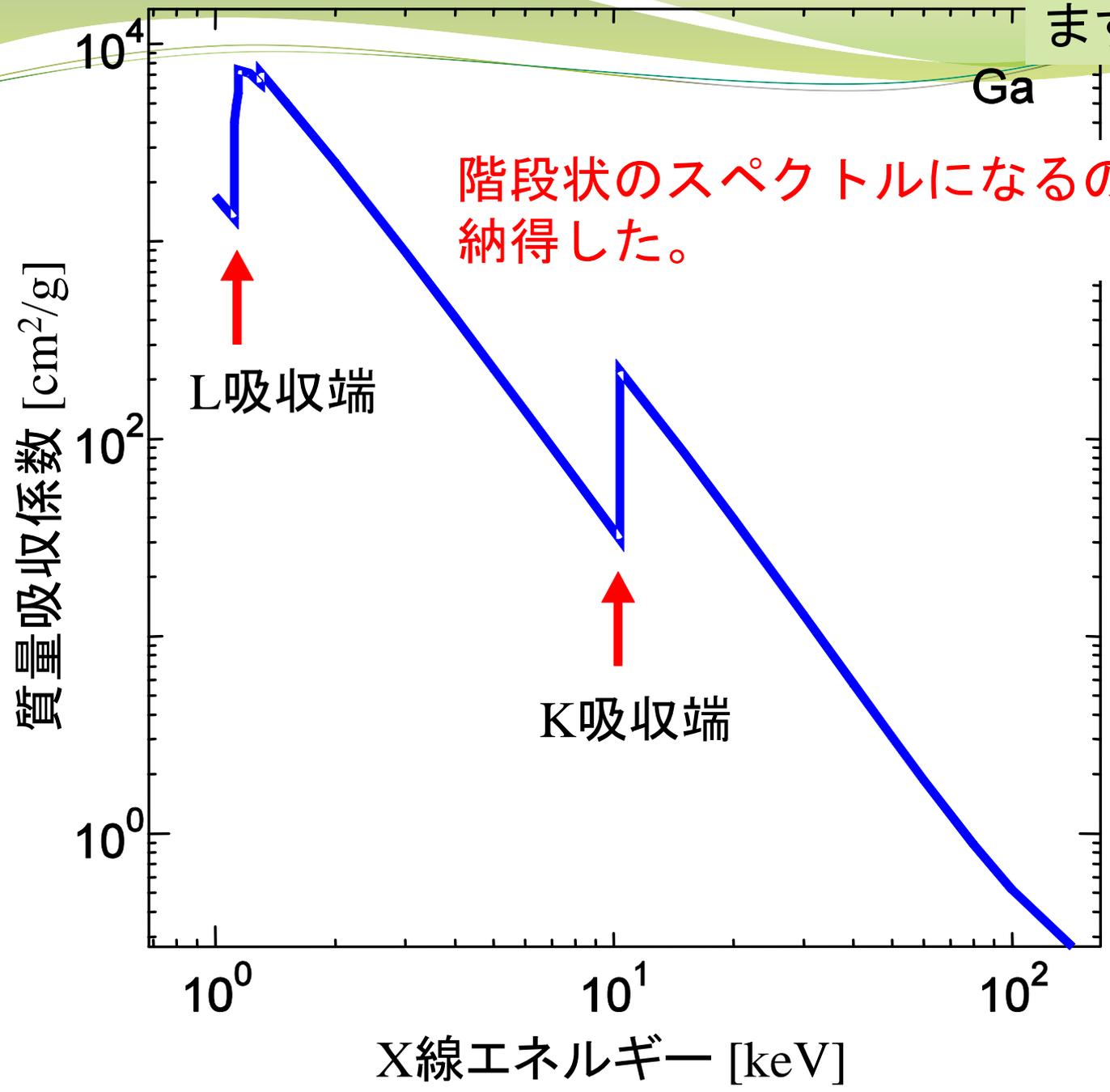
入射X線



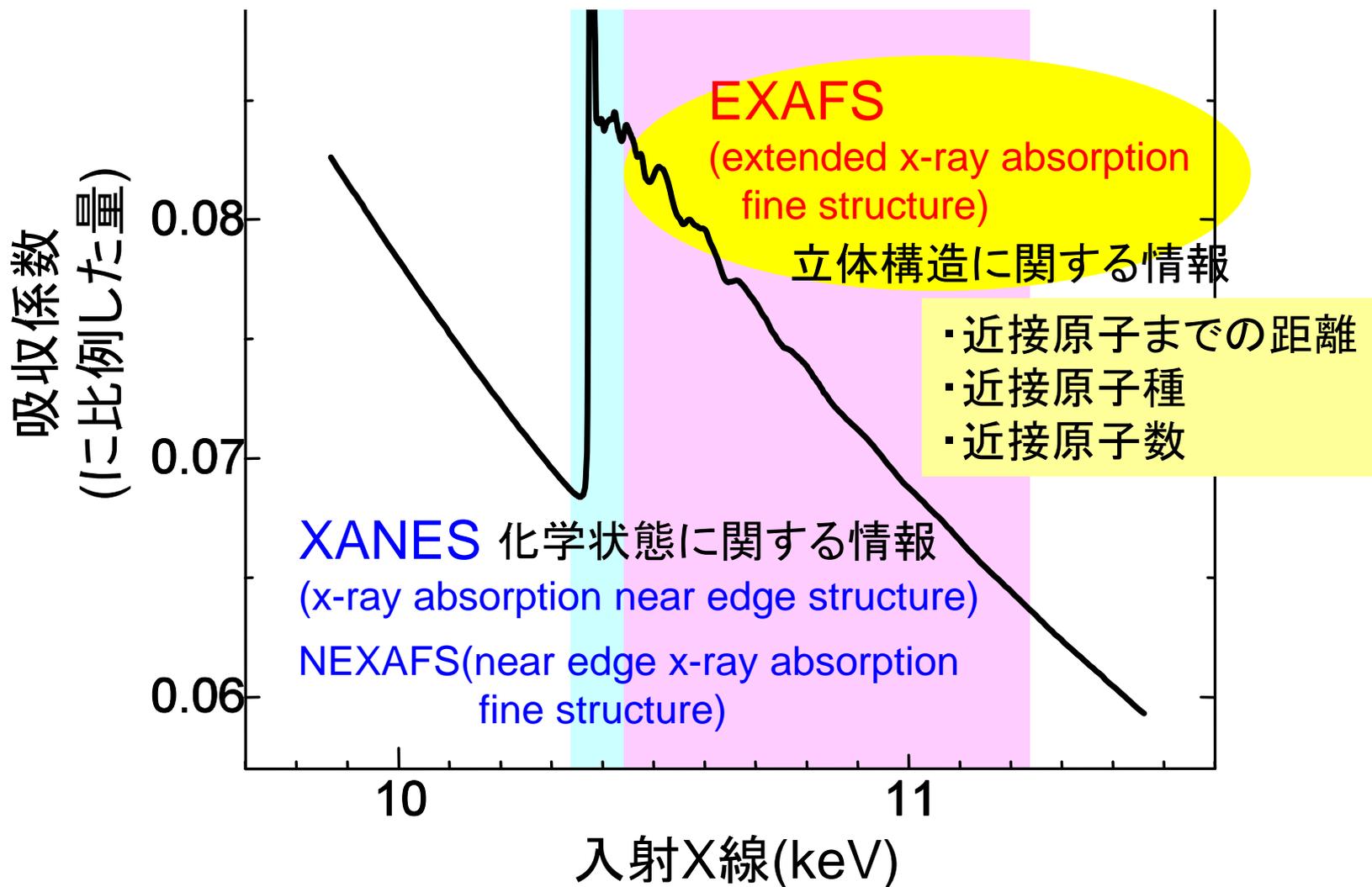
まずは階段



まずは階段

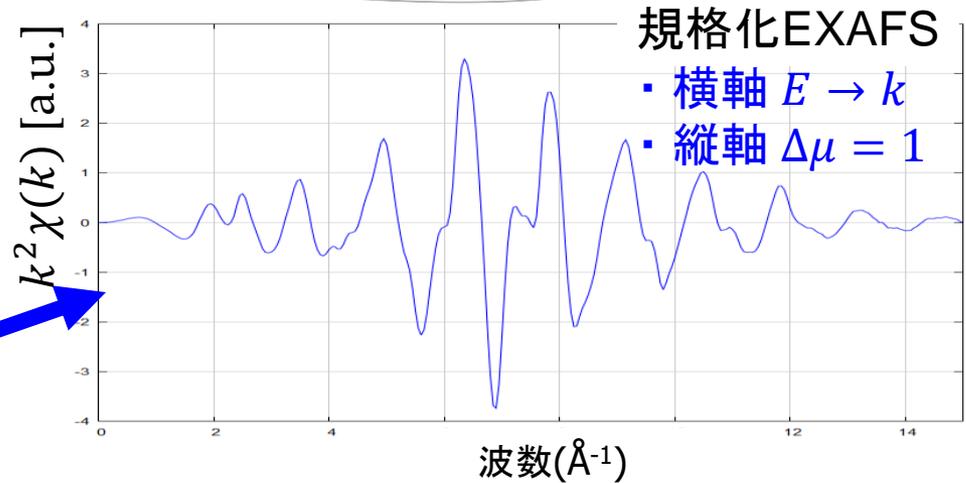
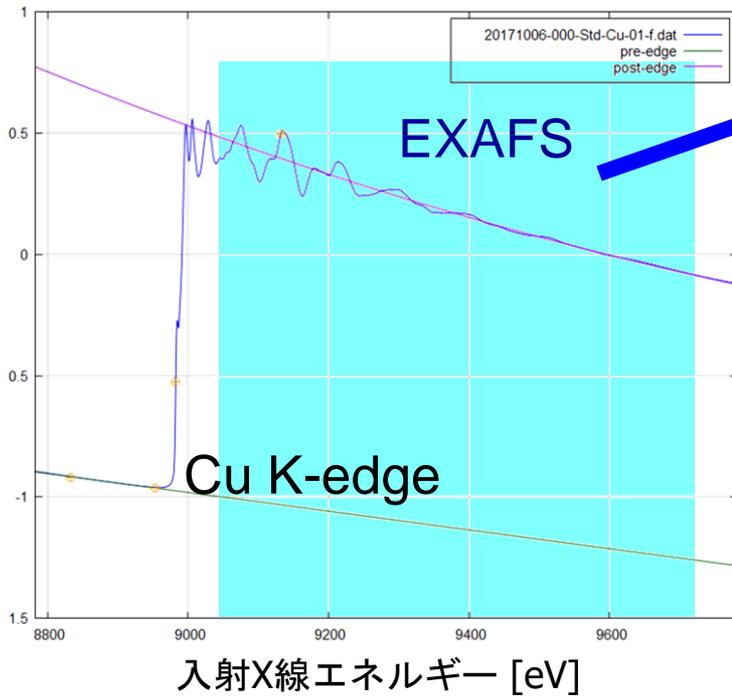


なぜこのような豊富な情報が得られるのかを  
知っておくことはより良い測定や結果の理解の為に重要

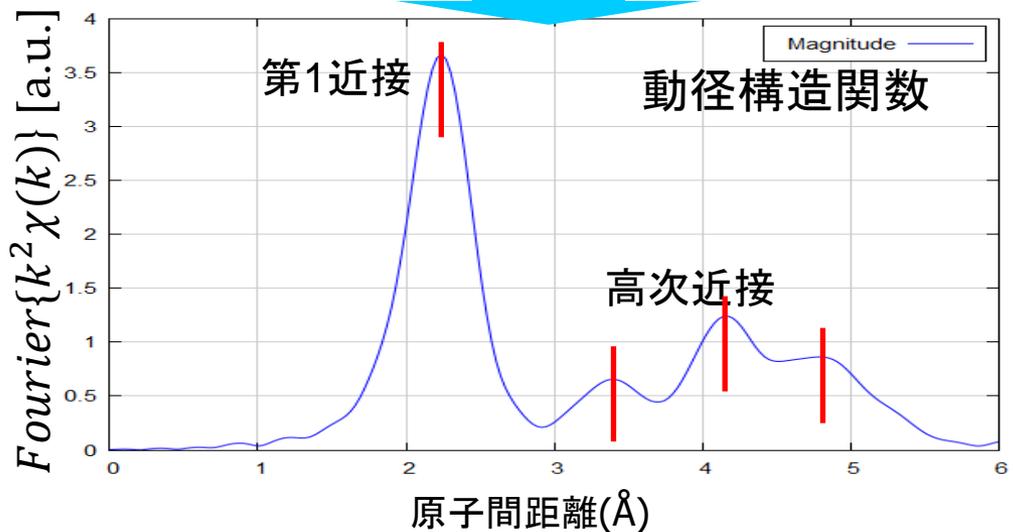


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



フーリエ変換

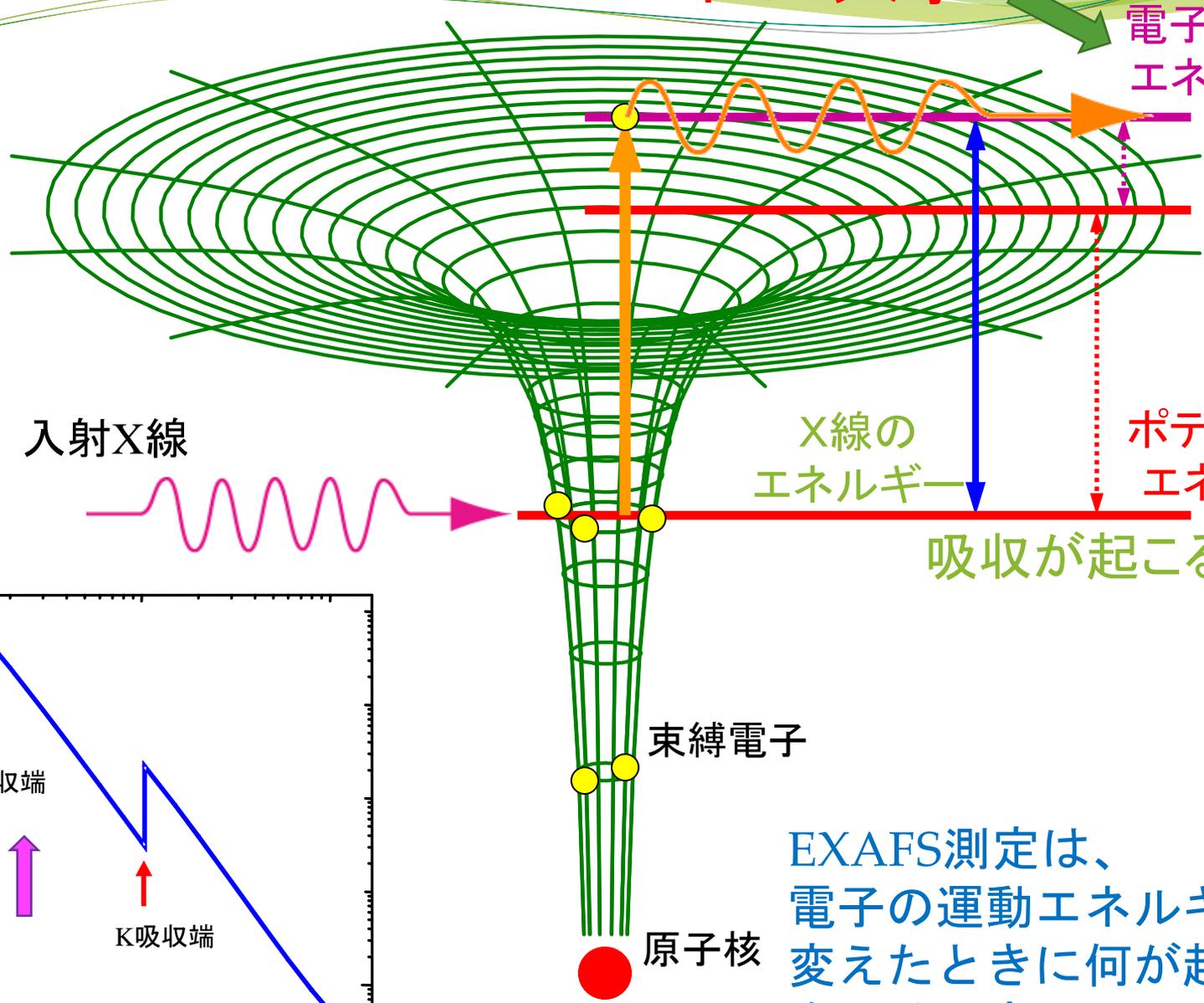


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。



これはなぜかを納得したい!

これが大事!



電子の運動  
エネルギー

入射X線

X線の  
エネルギー

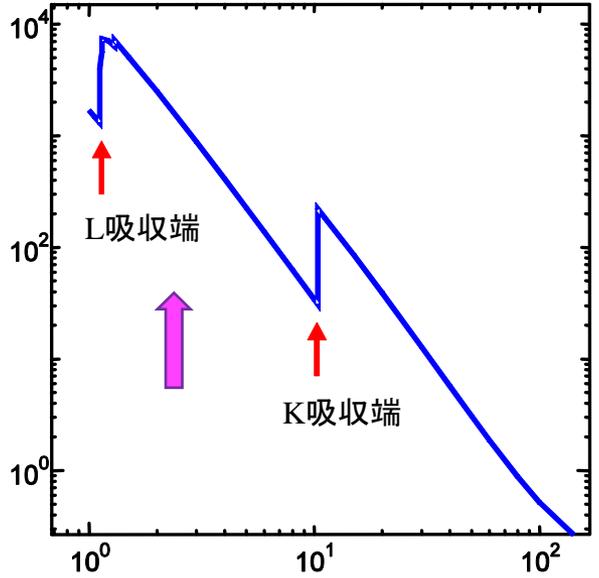
ポテンシャル  
エネルギー

吸収が起こる

束縛電子

原子核

EXAFS測定は、  
電子の運動エネルギーを  
変えたときに何が起こるか  
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!!

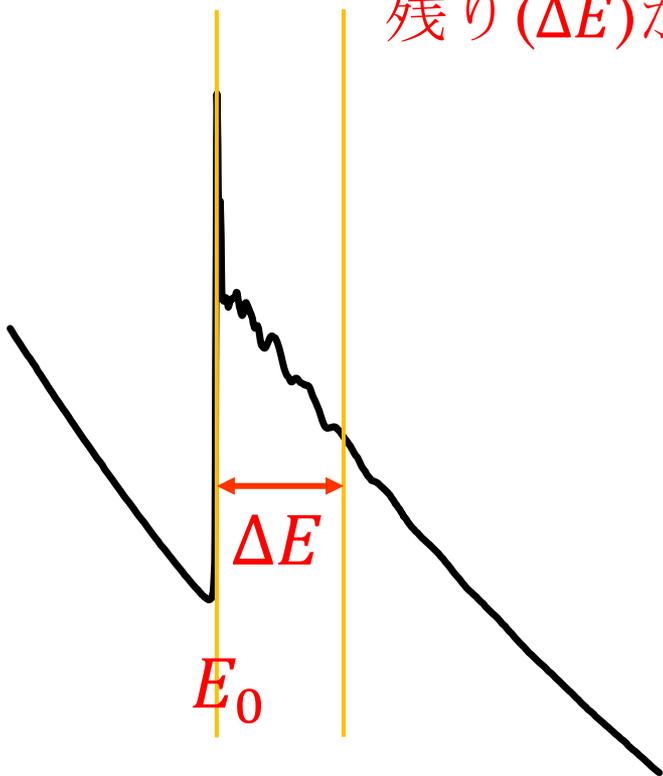
電子の状態、特徴に 波長:  $\lambda$ 、波数:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$   
(周期:  $T$ 、角周波数:  $\omega$ ) が加わる

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

エネルギーと波長/波数は一対一の関係にある  
(本来は運動量  $p$  と  $k$  が対応)

# 電子 粒子/波動

入射X線のエネルギー  $E_X$  からポテンシャル  $V(=E_0)$  を引いた  
残り ( $\Delta E$ ) が運動エネルギー！



$$\Delta E = E_X - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$k = \sqrt{2m\Delta E / \hbar^2}$$

$$\lambda = 2\pi / \sqrt{2m\Delta E / \hbar^2}$$

エネルギー ( $\Delta E$ ) が大きいほど、波長 ( $\lambda$ ) が短い「波」になる。

EXAFS測定は、  
電子波の波長を変えて何が起こるかを見る測定

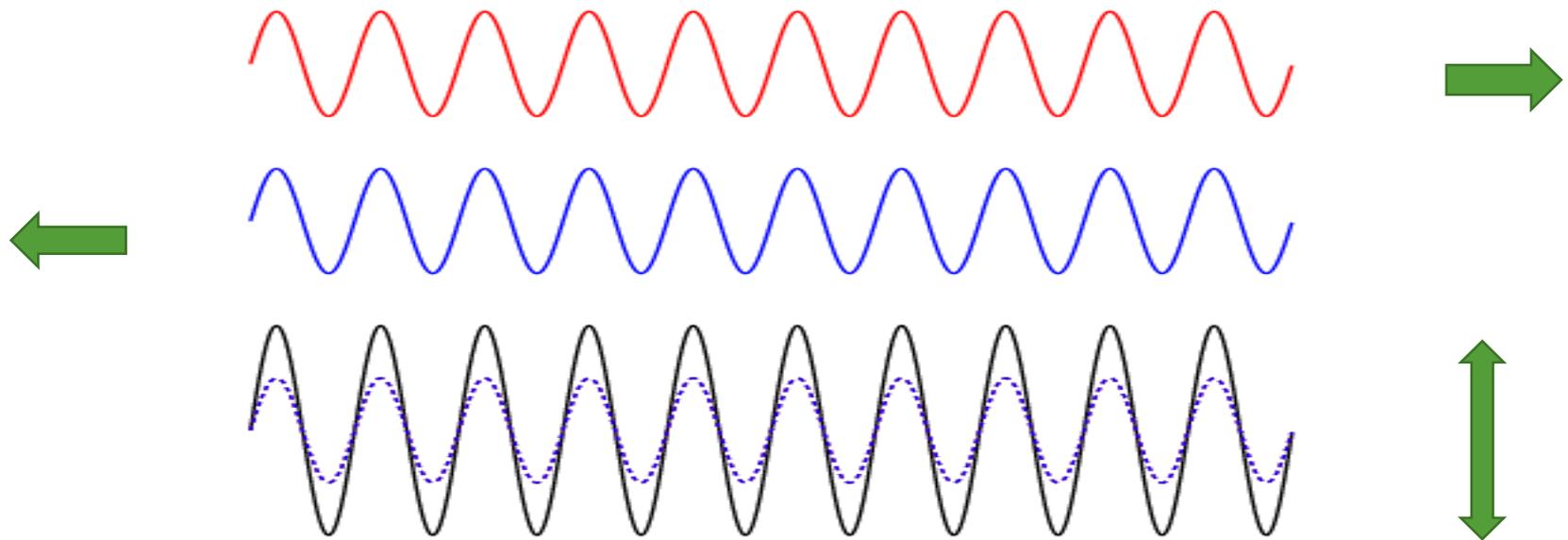
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される
- 散乱されて、元の原子の場所に戻ってくる波(後退波)は進行波と干渉して、「定在波」を作る

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



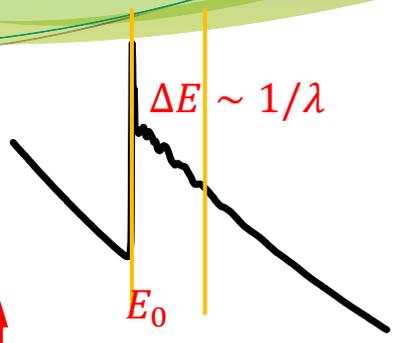
進行波と後退波が干渉すると、動かずに振幅が変動する波になる = 定在波

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

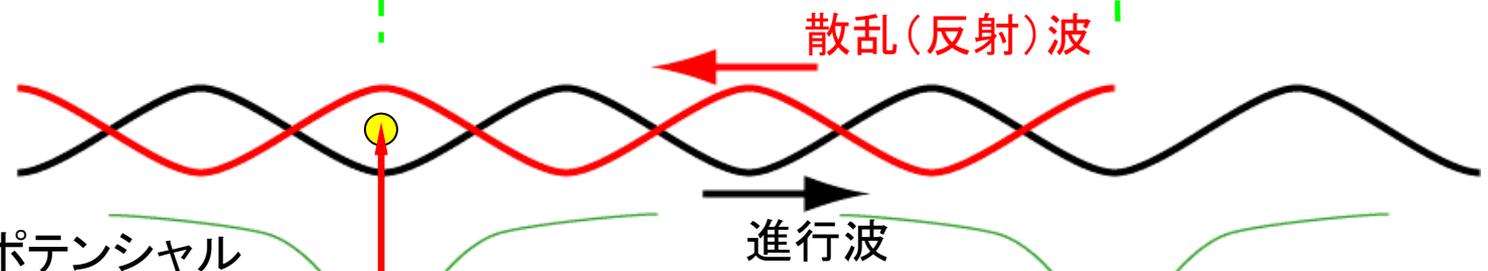
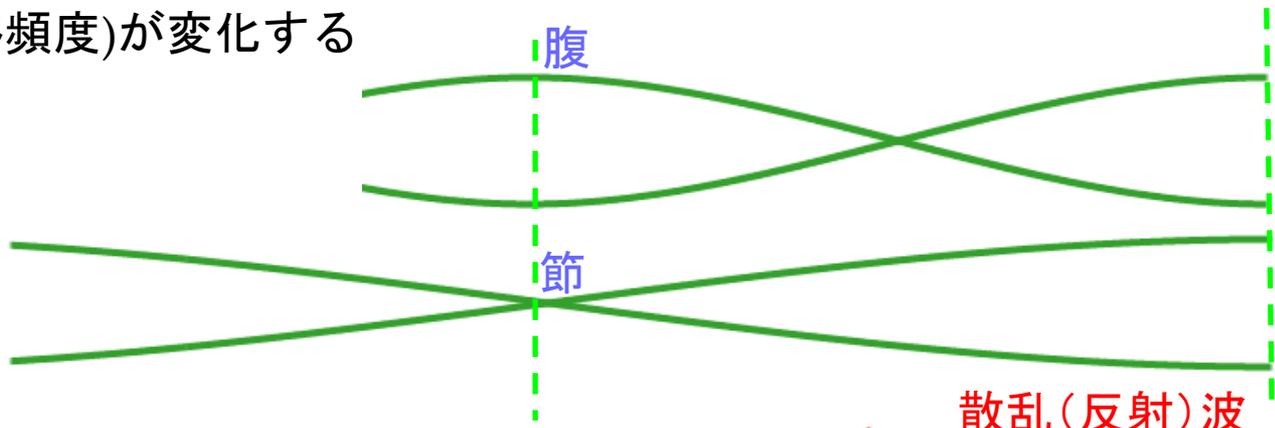
定在波の節や腹が  
交互に通過する = 波の形が変わる



電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する



運動エネルギー: 大  
電子波の波長: 短



ポテンシャル

進行波



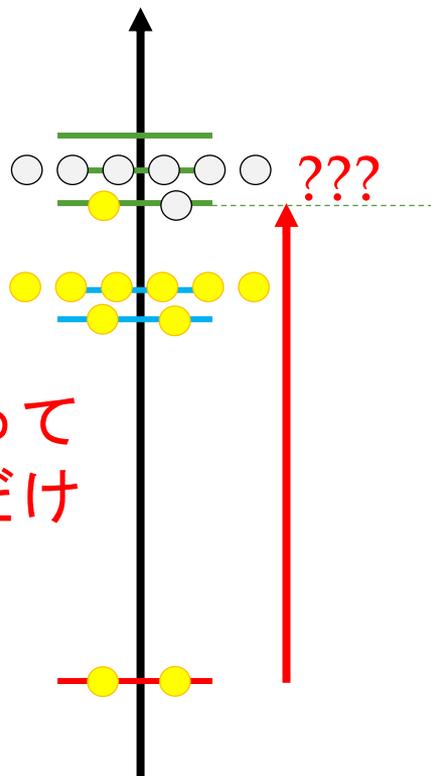
X線吸収原子

散乱原子



# 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**

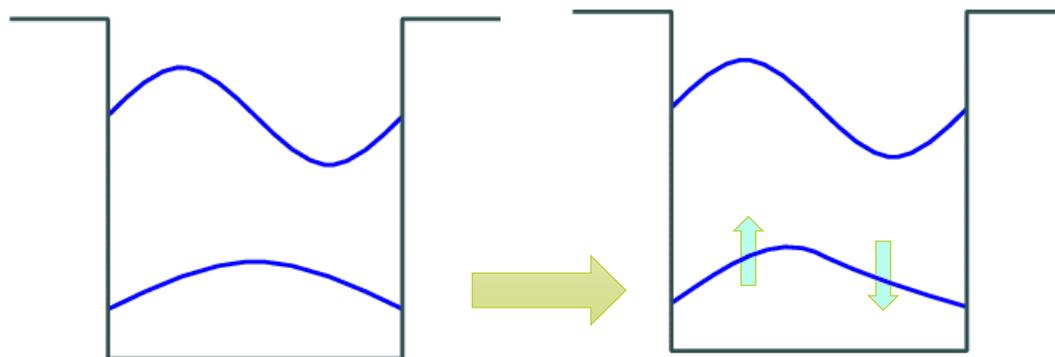


行先があって  
空いてるだけ  
ではダメ

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

$f$  : final = 終状態/行き先  
 $i$  : initial = 始状態/元々

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



揺さぶられて変化した波

二つの波の類似度

$A$ : 電磁場のベクトルポテンシャル  
 $p$ : 電子の運動量(演算子)

「外乱」を電磁波(双極子遷移)に限れば...  $V = A \cdot p \sim x$

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

位置の演算子 $x$ と、運動量演算子 $p$ の交換関係

$$[x, p] = xp - px = i\hbar \quad \longrightarrow \quad xp = px + i\hbar$$

無摂動のハミルトニアン $H = \frac{p^2}{2m} + V$  を考えると

(少し計算すると  $xp^2 = p^2x + 2i\hbar p$  だとすぐわかるので)

$$xH = x \left( \frac{p^2}{2m} + V \right) = \left( \frac{p^2}{2m} + V \right) x + \frac{i\hbar}{m} p = Hx + \frac{i\hbar}{m} p$$

$$\longrightarrow \frac{i\hbar}{m} p = xH - Hx \quad \longrightarrow \quad p = -\frac{im}{\hbar} (xH - Hx)$$

この関係を  $\langle \varphi_f | A \cdot p | \varphi_i \rangle$  に使うと

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | A \cdot p | \varphi_i \rangle &= -\frac{im}{\hbar} A \cdot \langle \varphi_f | xH - Hx | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar} A \cdot (E_i \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle - E_f \langle \varphi_f | x | \varphi_i \rangle) \\ &= \frac{im}{\hbar} (E_f - E_i) \langle \varphi_f | A \cdot x | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

前に作用
後ろにに用

# 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。

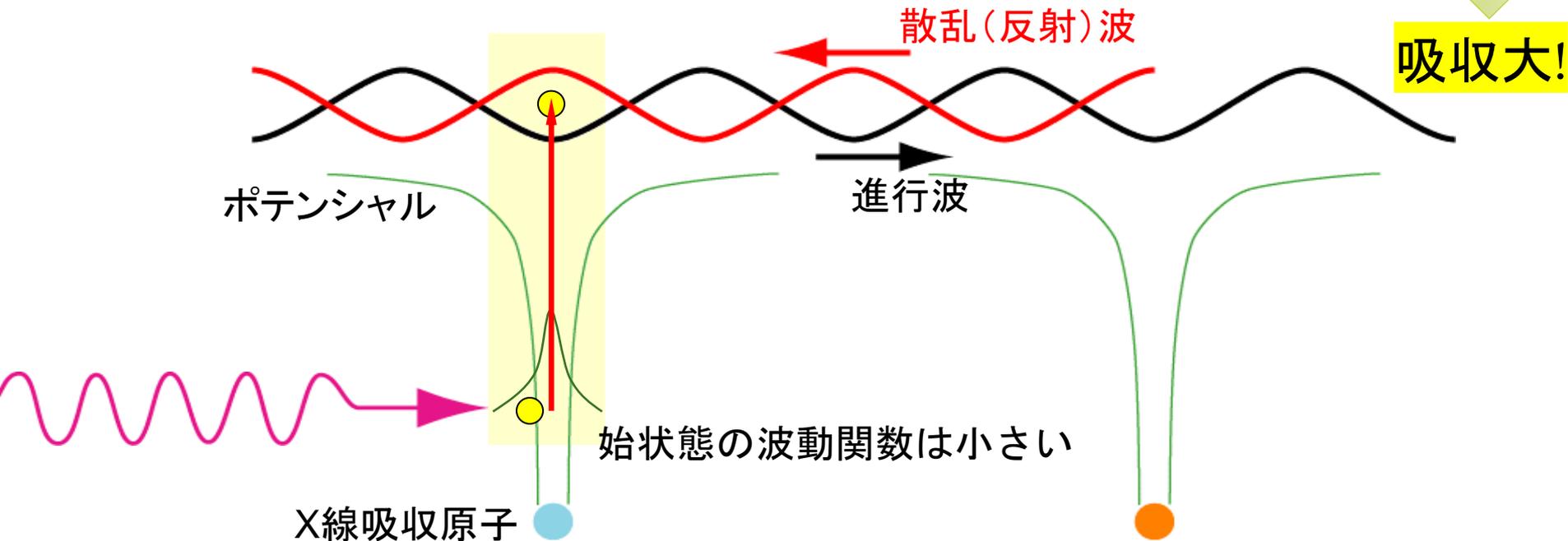
$\psi_f$  が偶 :  $\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle$  は奇

$\psi_f$  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



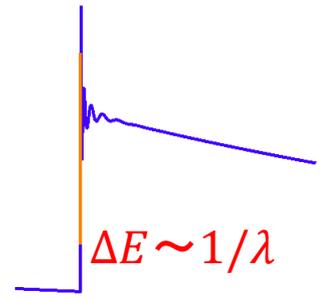
電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する



吸収係数が振動

「腹」は常に偶関数

「節」は常に奇関数



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

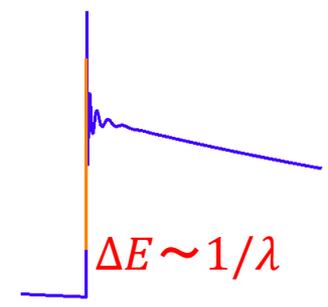


電子が励起される確率  
(遷移頻度)が変化する

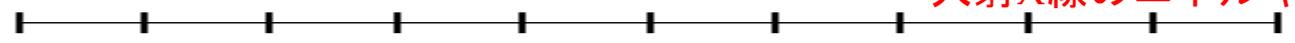


吸収係数が振動

遷移頻度(吸収の大きさ)の変化



電子の運動エネルギー  
~ 入射X線のエネルギー



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

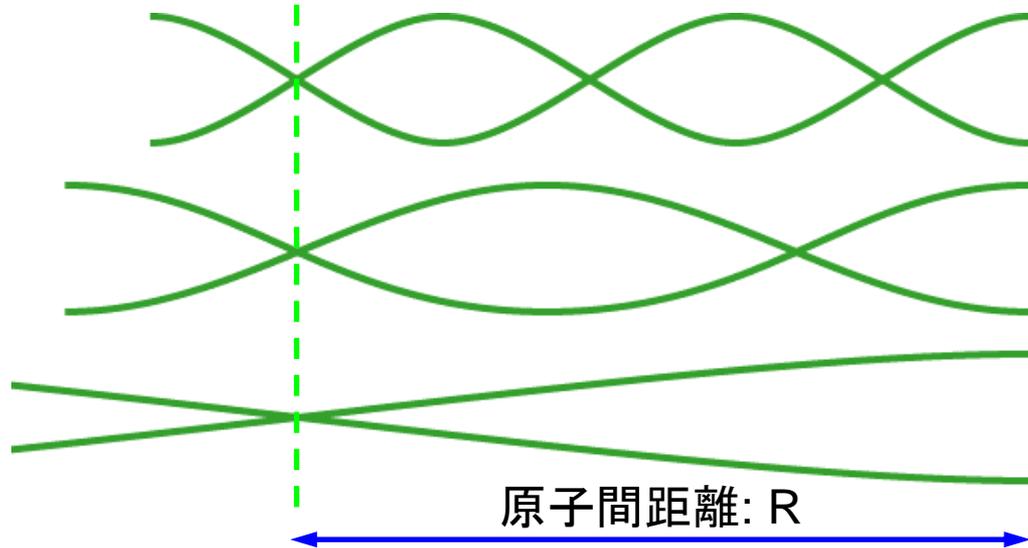
X線吸収原子

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



原子間距離: R

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

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

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

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

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

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

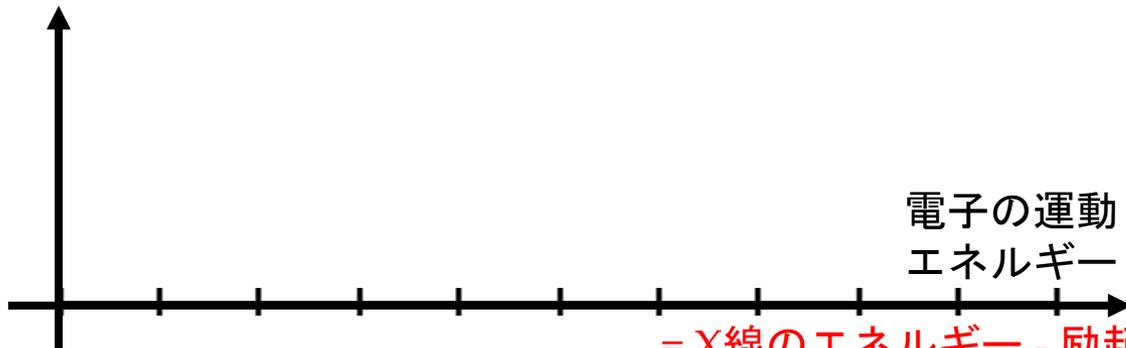
$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$$

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

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

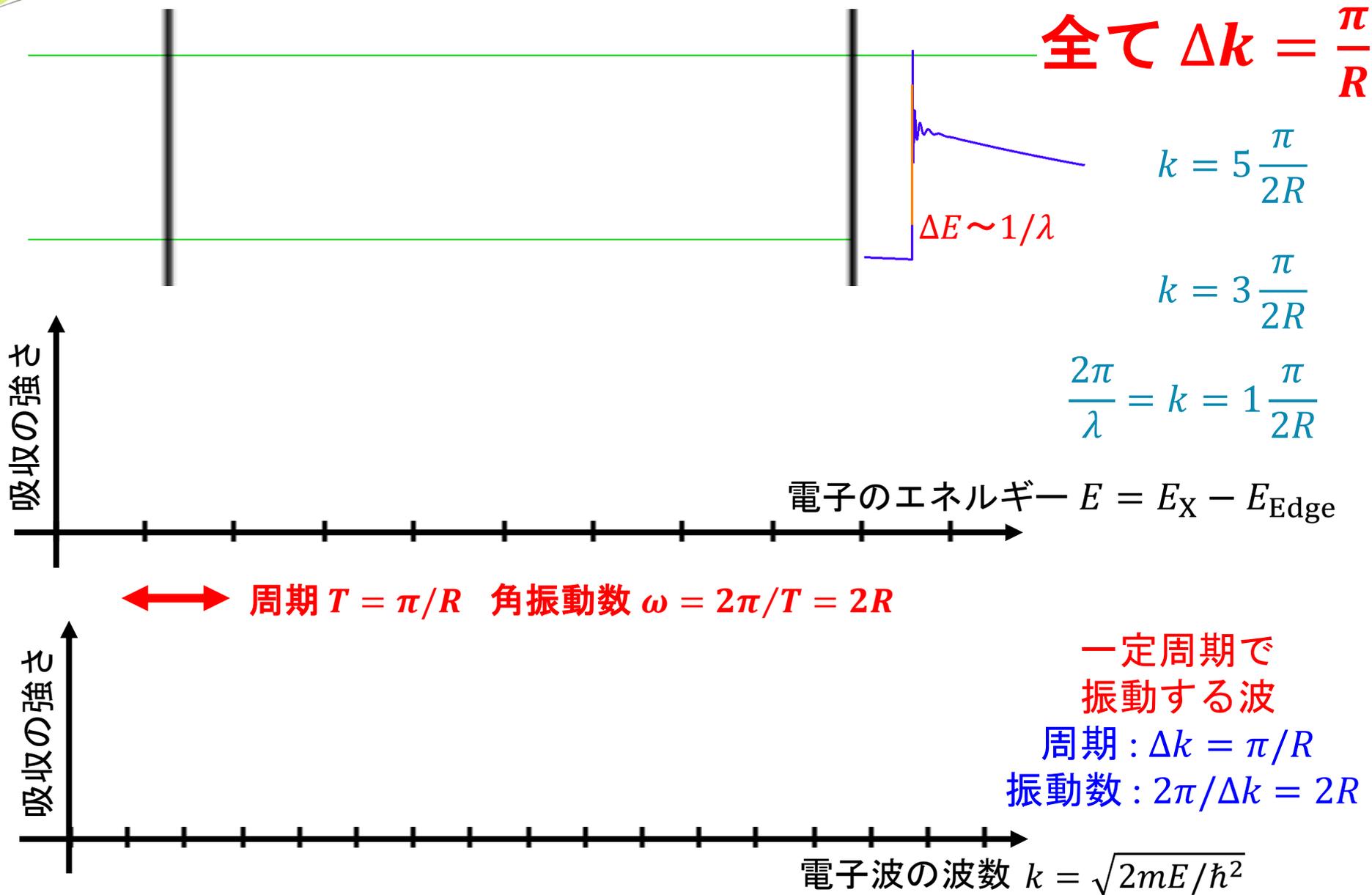
$$\lambda = \frac{4}{1} R$$

吸収の強さ



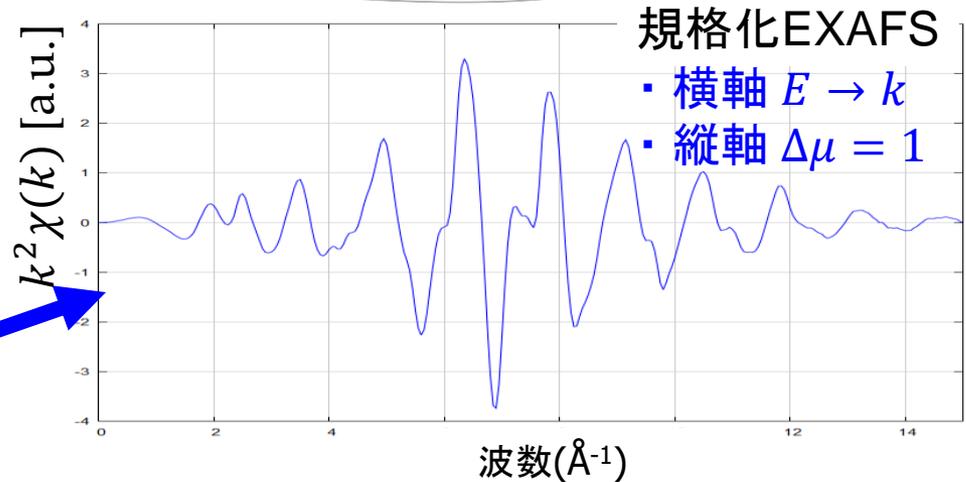
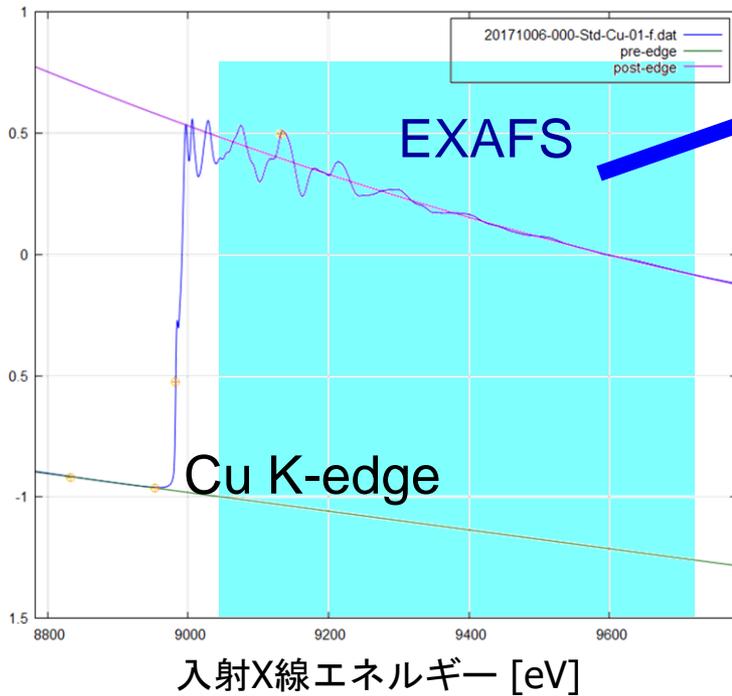
電子の運動  
エネルギー

= X線のエネルギー - 励起エネルギー

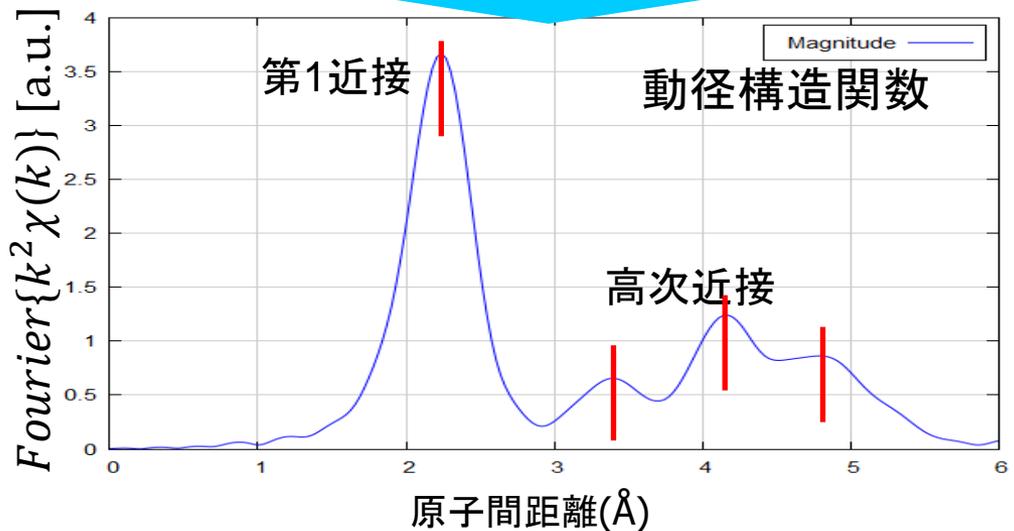


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



フーリエ変換

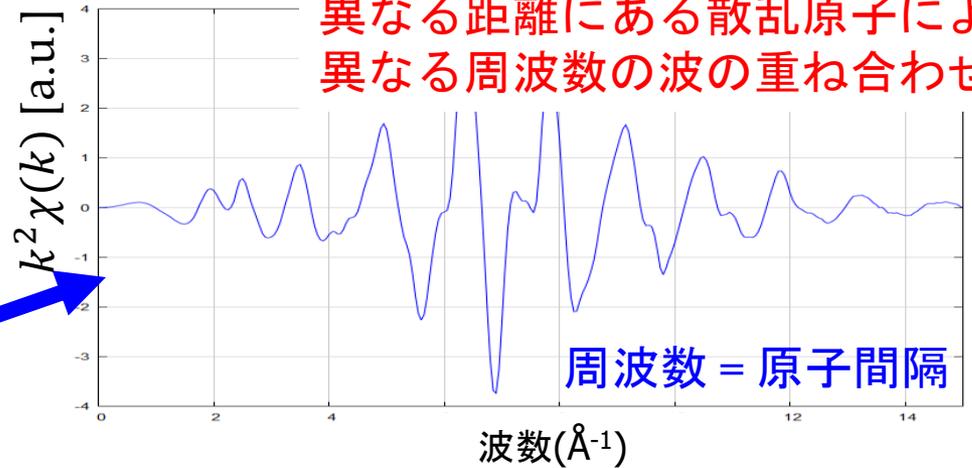
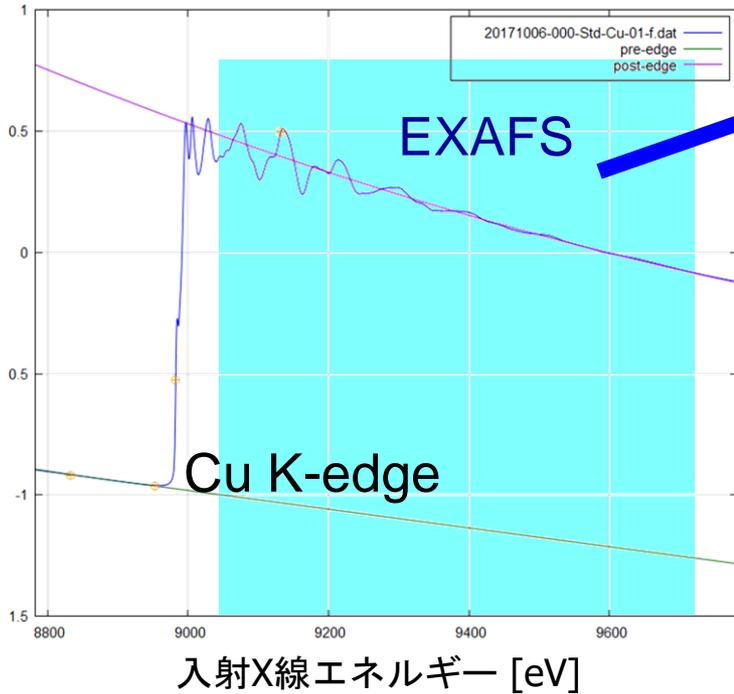


特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

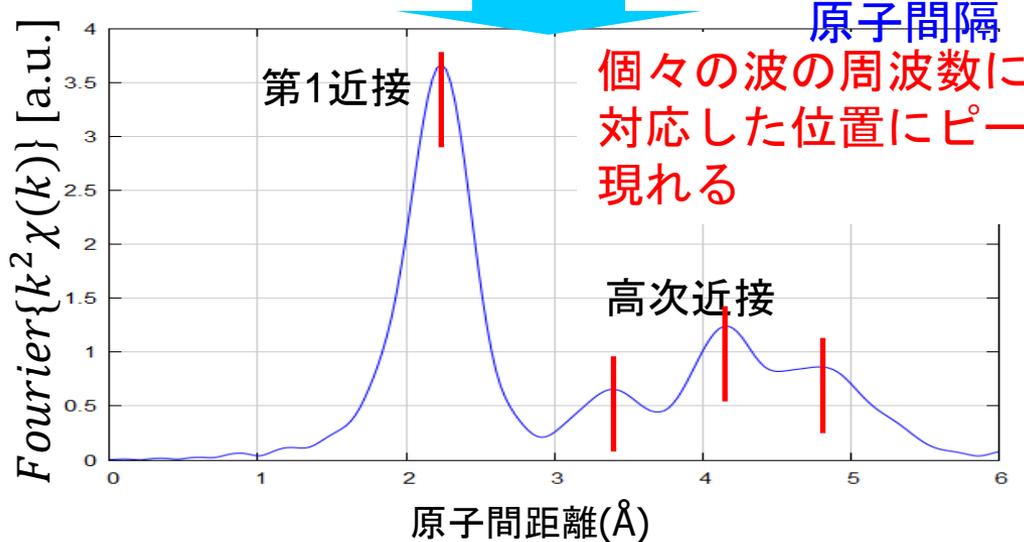
→ これはなぜかを納得したい!

# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

銅箔



フーリエ変換

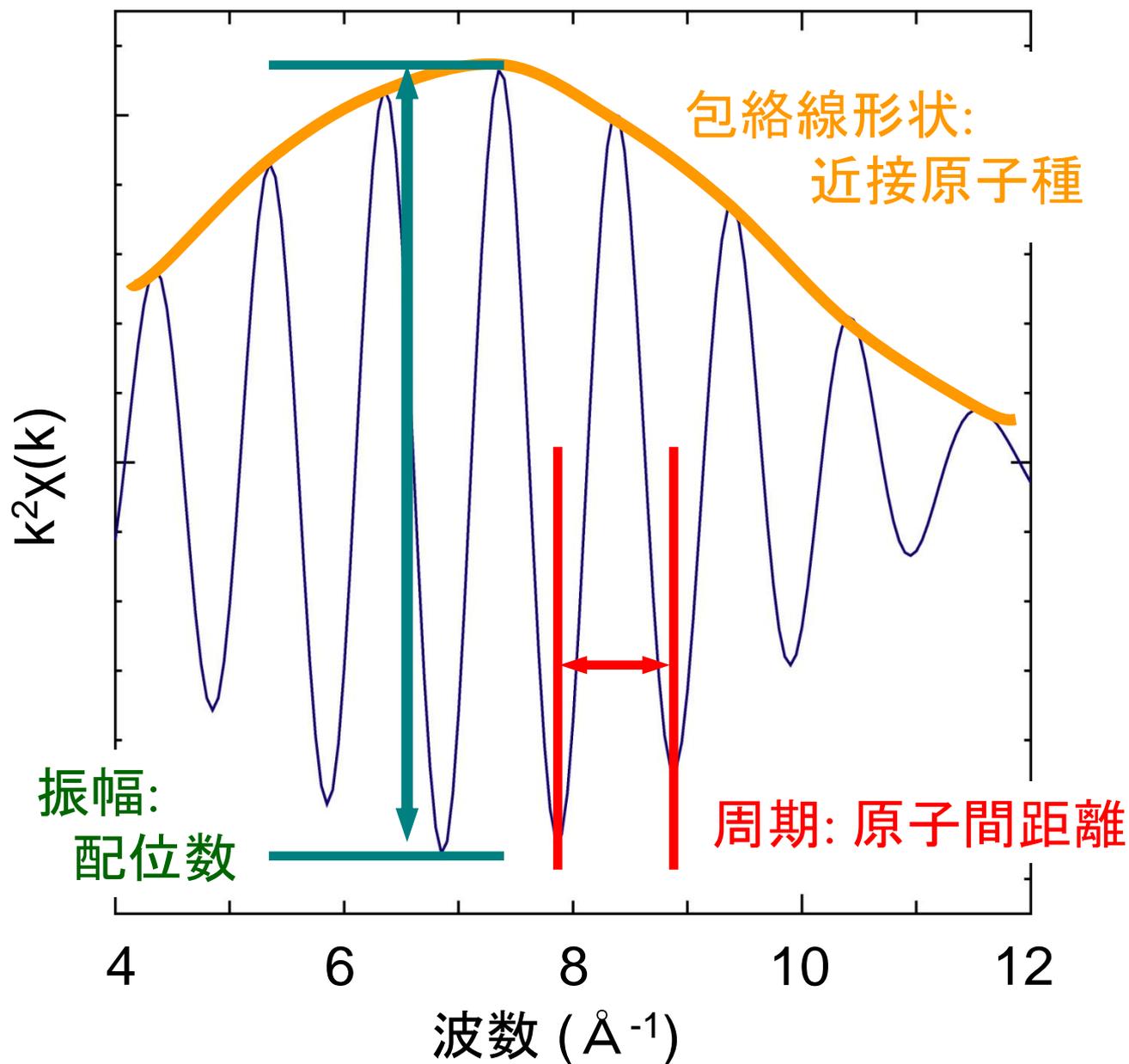


波長 $\sim 1/R$  周波数 $\sim R$

特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

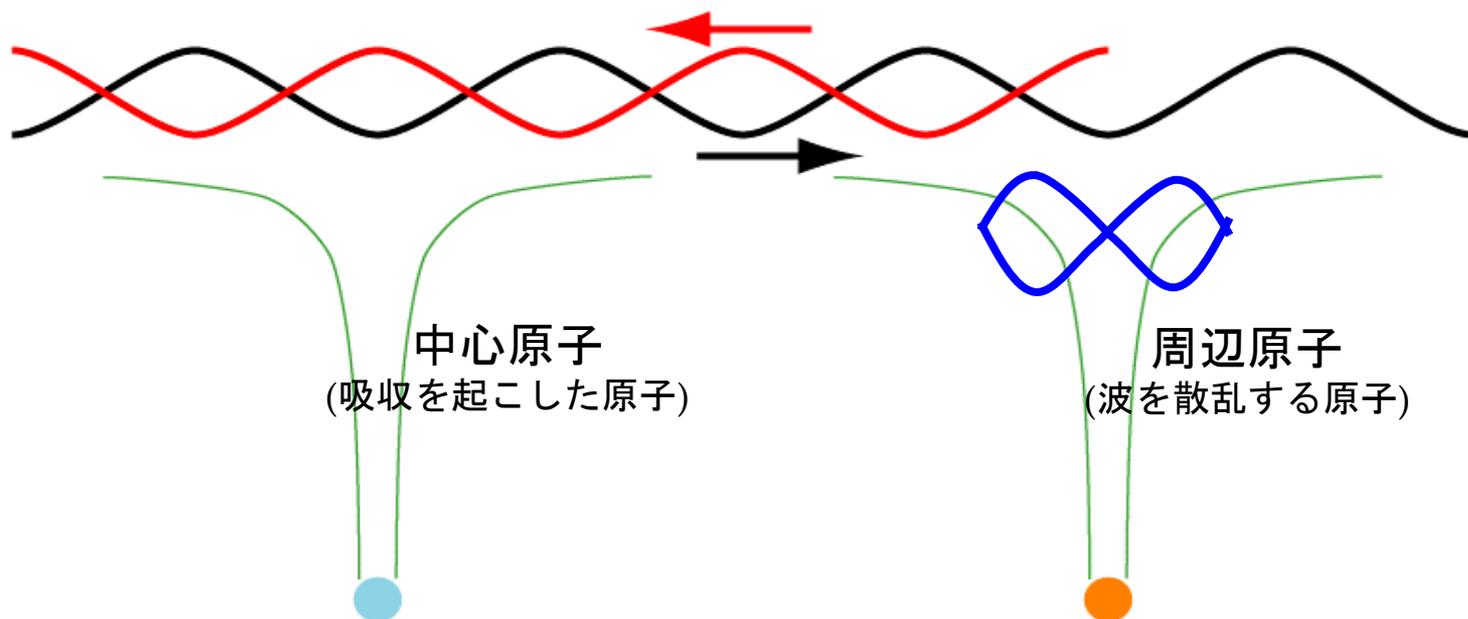
# EXAFSスペクトルに含まれる情報

EXAFS



# EXAFSスペクトルに含まれる情報

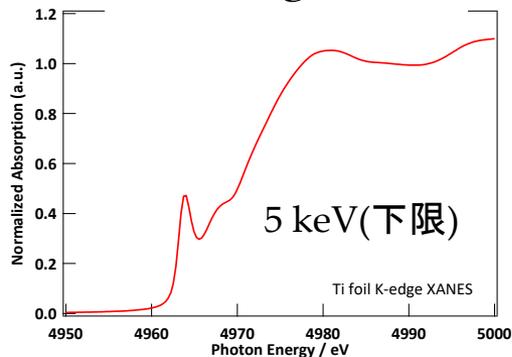
## - 包絡線の形状 -



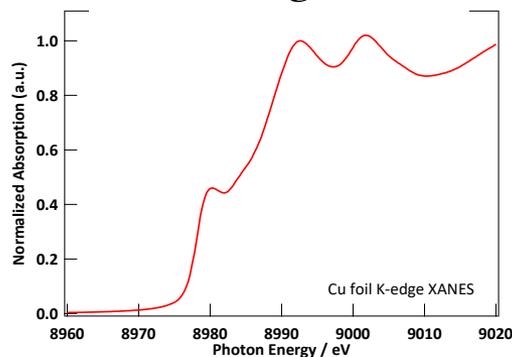
散乱が強くなるのは  
ここで「共鳴」が起こったとき  
= 波の波長とポテンシャルの  
形がマッチした時

# 典型的な金属箔のスペクトル

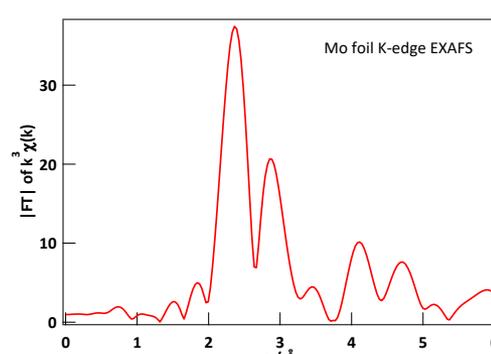
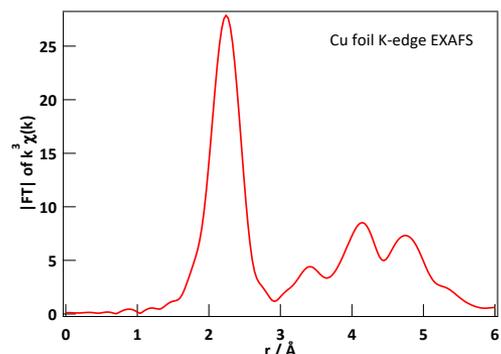
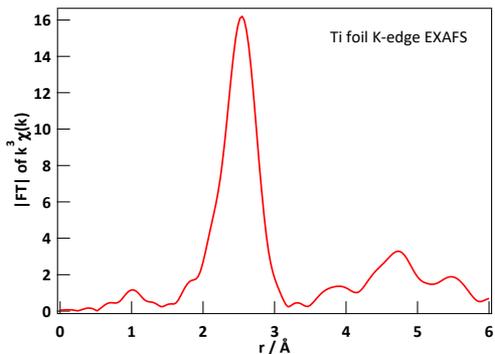
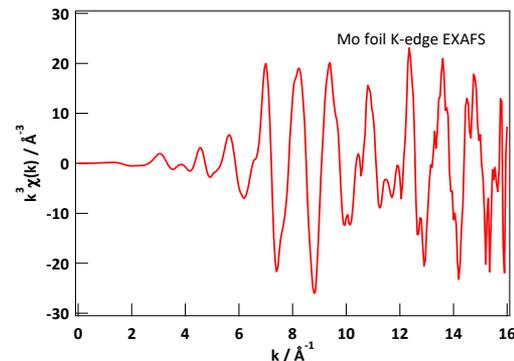
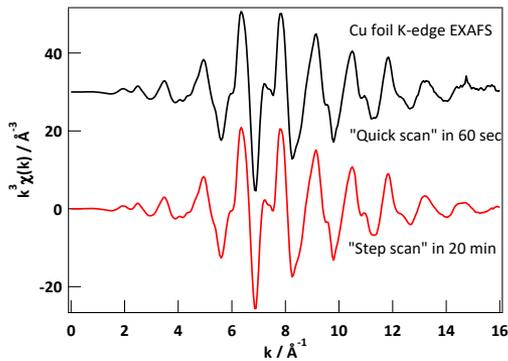
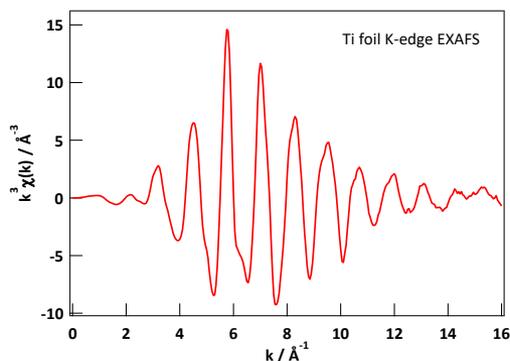
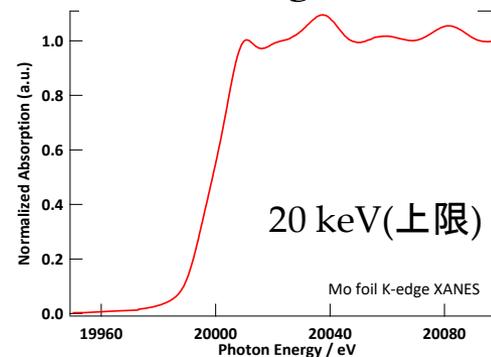
Ti K-edge XAFS



Cu K-edge XAFS



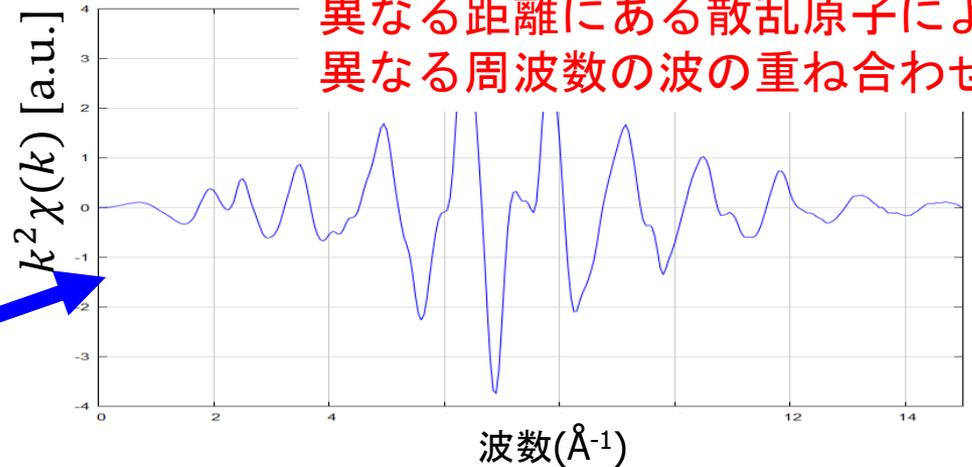
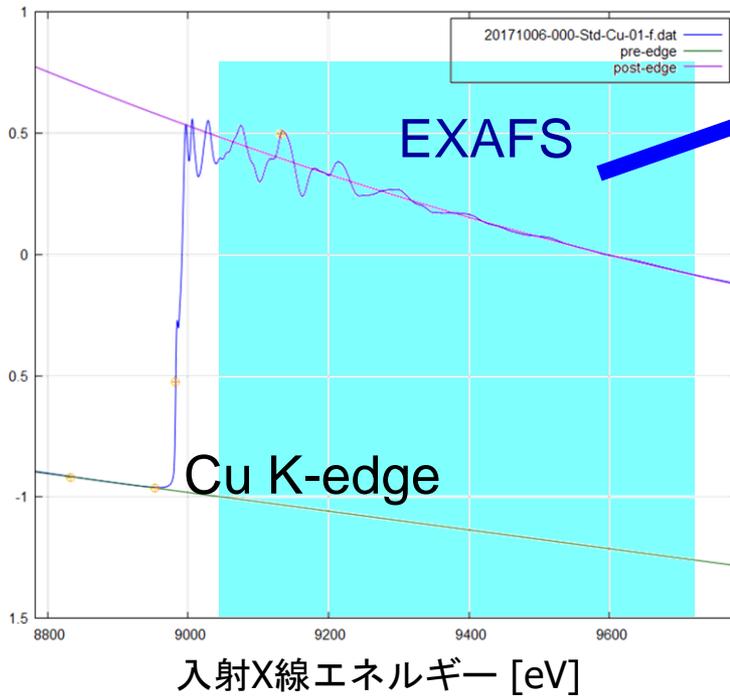
Mo K-edge XAFS



注：純金属なので吸収原子と散乱原子は同じ

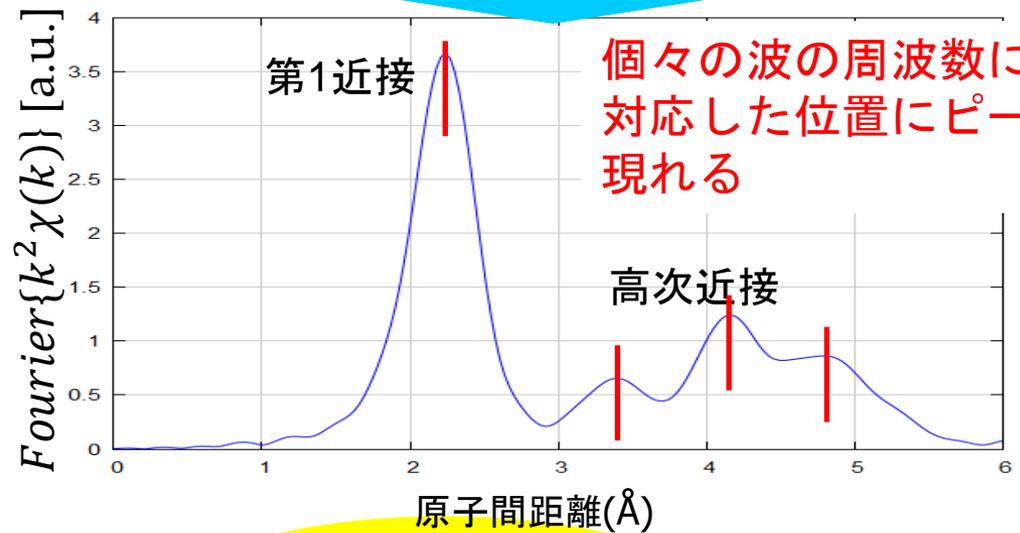
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

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

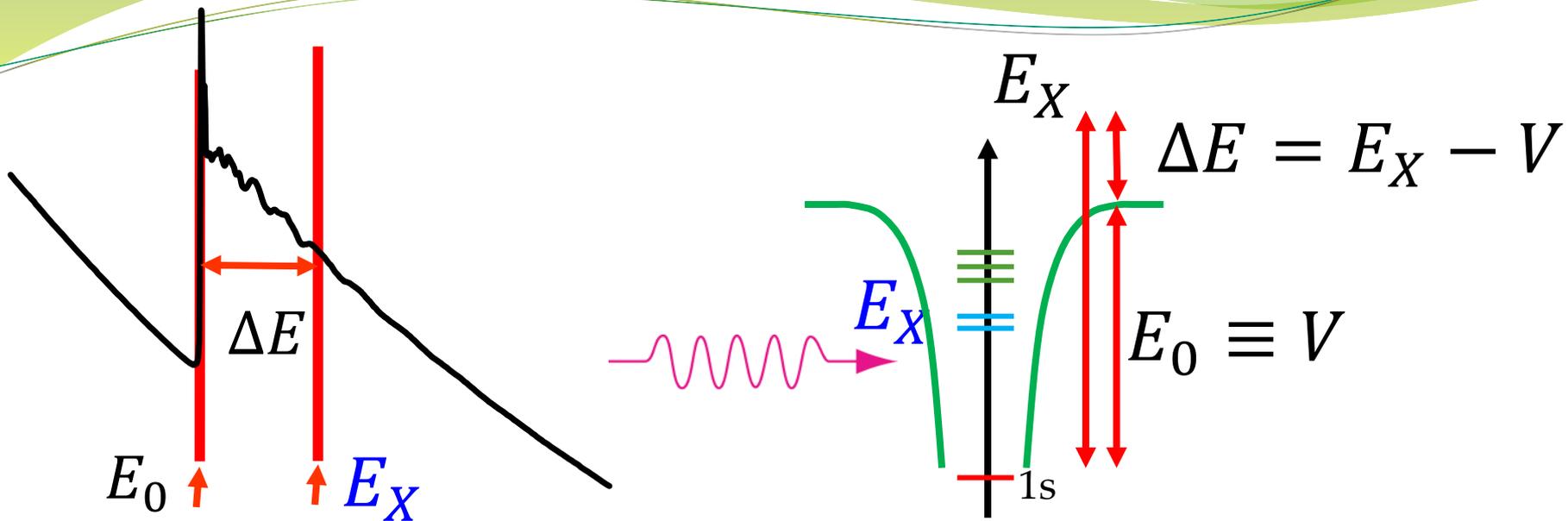
フーリエ変換



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。



電子の運動エネルギー

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

電子の波数

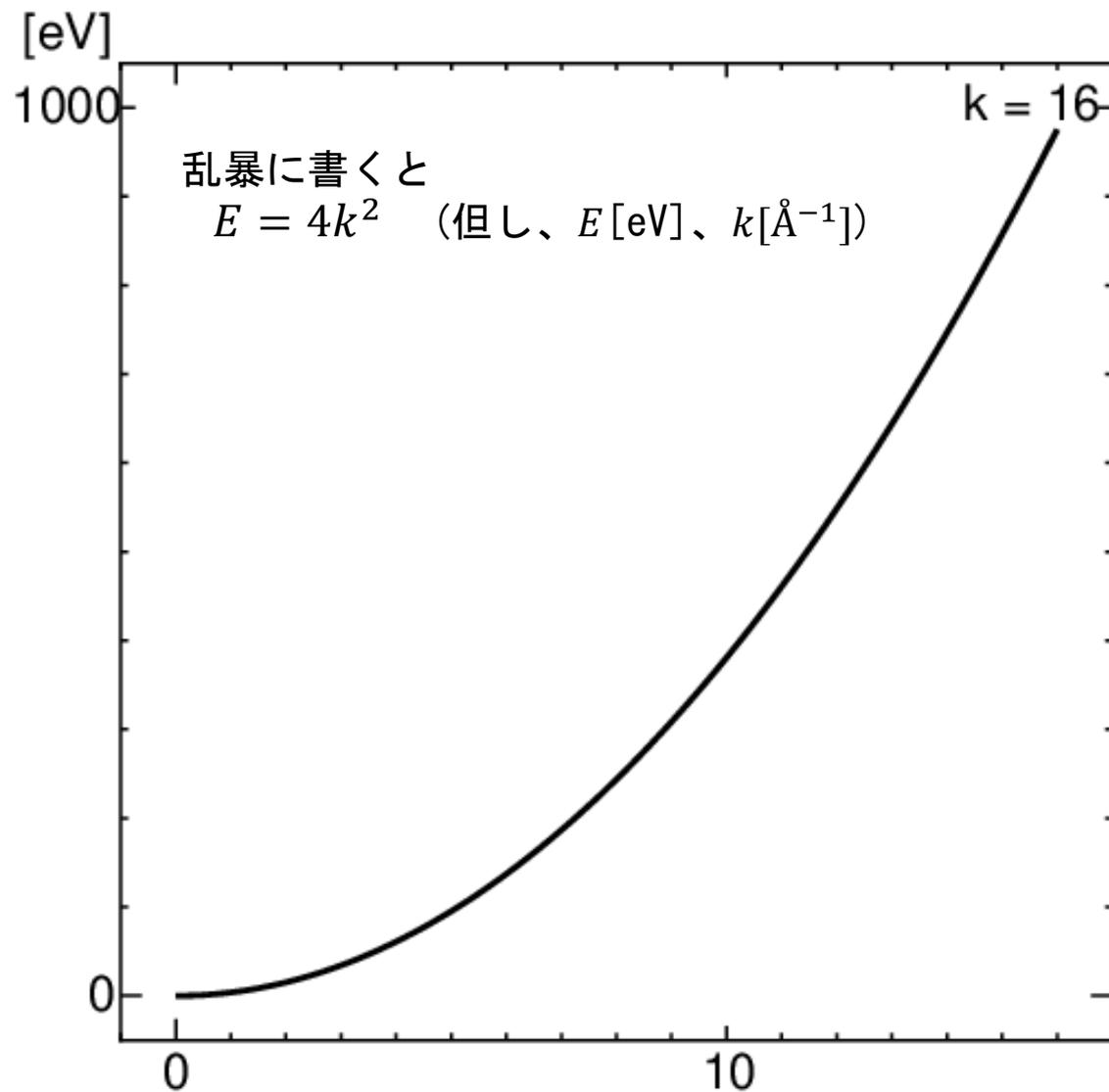
$$k = \frac{\sqrt{2m\Delta E}}{\hbar}$$

電子の波長

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2\pi\hbar / \sqrt{2m\Delta E}$$

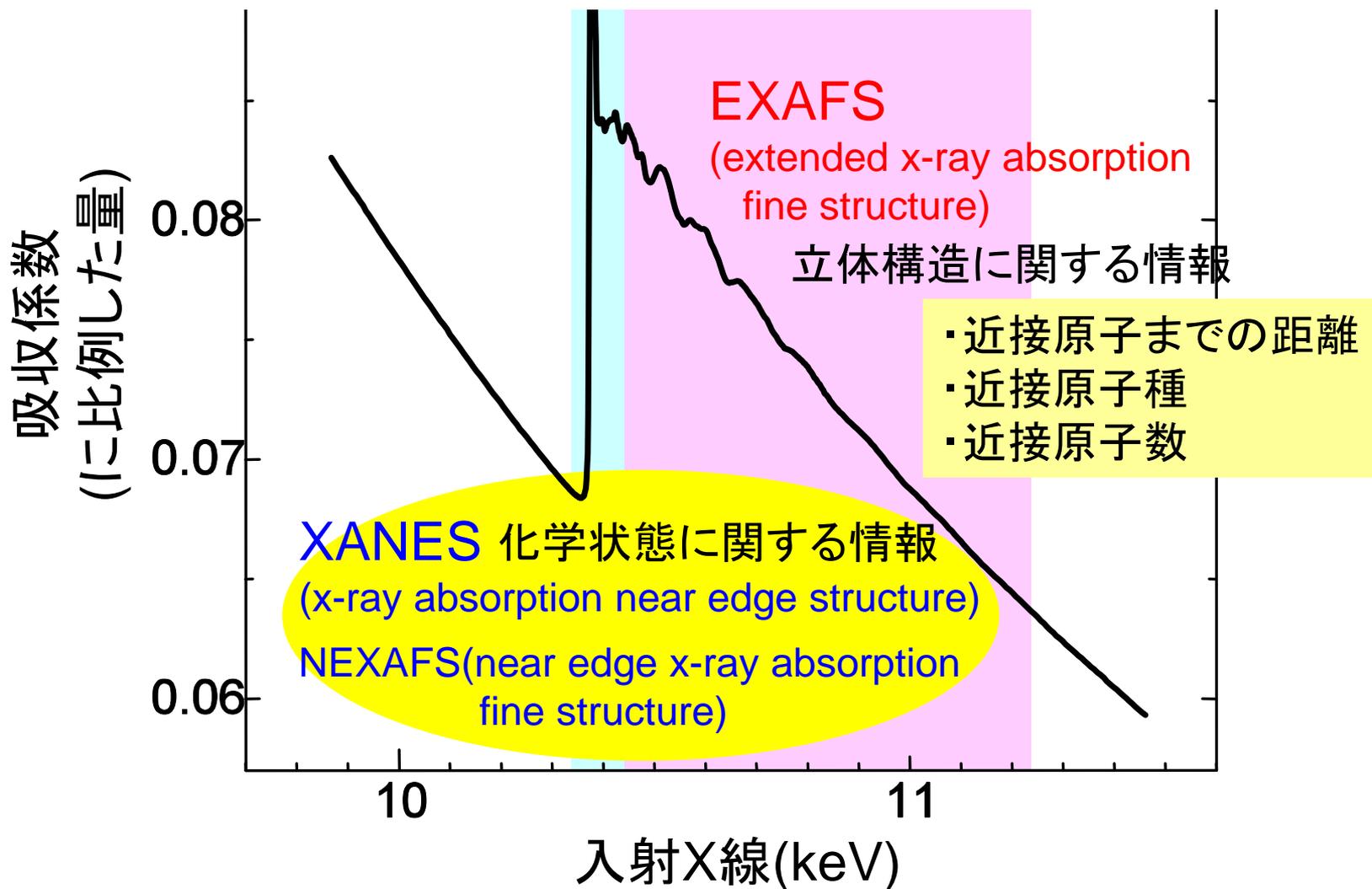
## EXAFS測定に当たって注意すべきこと

- 波の形(周期や、振幅や、振幅の変化)から情報を得るのでなるべく広い区間(= 高い  $k$  = 高いエネルギー)の測定を行うのが望ましい。
  - $k = 16$  程度まで測定できるとかなりいい。  $\sim 1000\text{eV}$
  - $k = 14$  程度ならまあいい。  $\sim 750\text{eV}$
  - $k = 12$  程度だと詳しい議論は難しい  $\sim 550\text{eV}$
  - $k = 10$  程度だと傾向が見えたらラッキー
- 高エネルギー側では振動の減衰が激しい。  
=> 測定時間を長くとる  
(XANES領域の5~10倍程度測ることも)
- 高エネルギー側での測定点の密度は高くなくても良い。  
( $k$  で見ても 0.1~0.05程度の間隔で十分)
- 他の吸収端が重なってくるとEXAFS解析は難しい。
- エネルギーの原点はあまり気にしない。  
(フィッティングパラメータにしても良い)

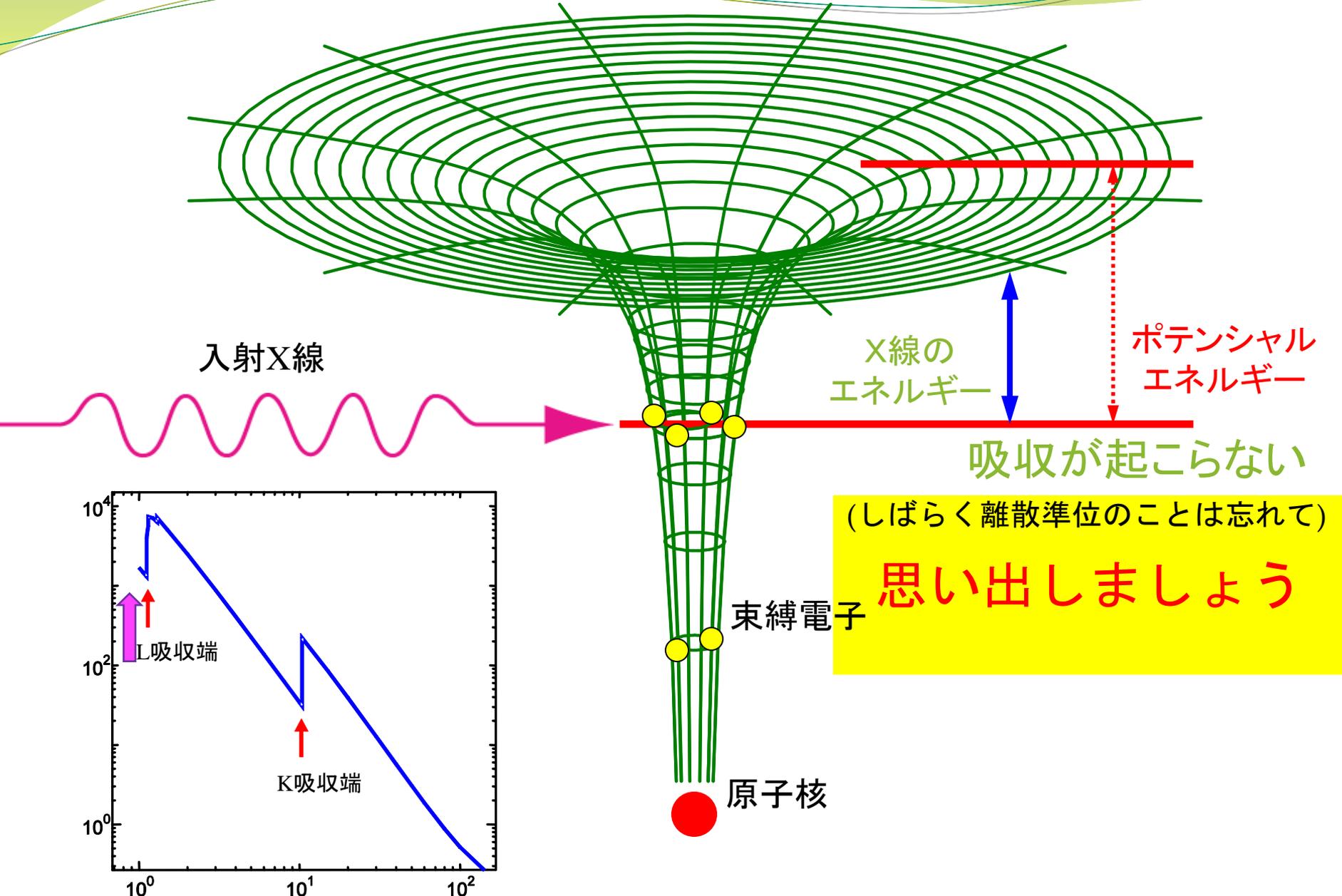


$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$E$ [eV]
1	3.8
2	15
3	34
4	61
5	95
6	140
7	190
8	240
9	310
10	380
11	460
12	550
13	640
14	750
15	860
16	980

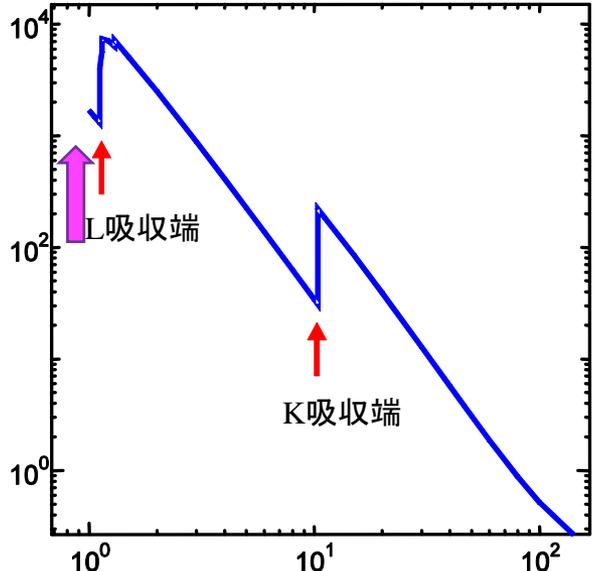
なぜこのような豊富な情報が得られるのかを  
知っておくことはより良い測定や結果の理解の為に重要



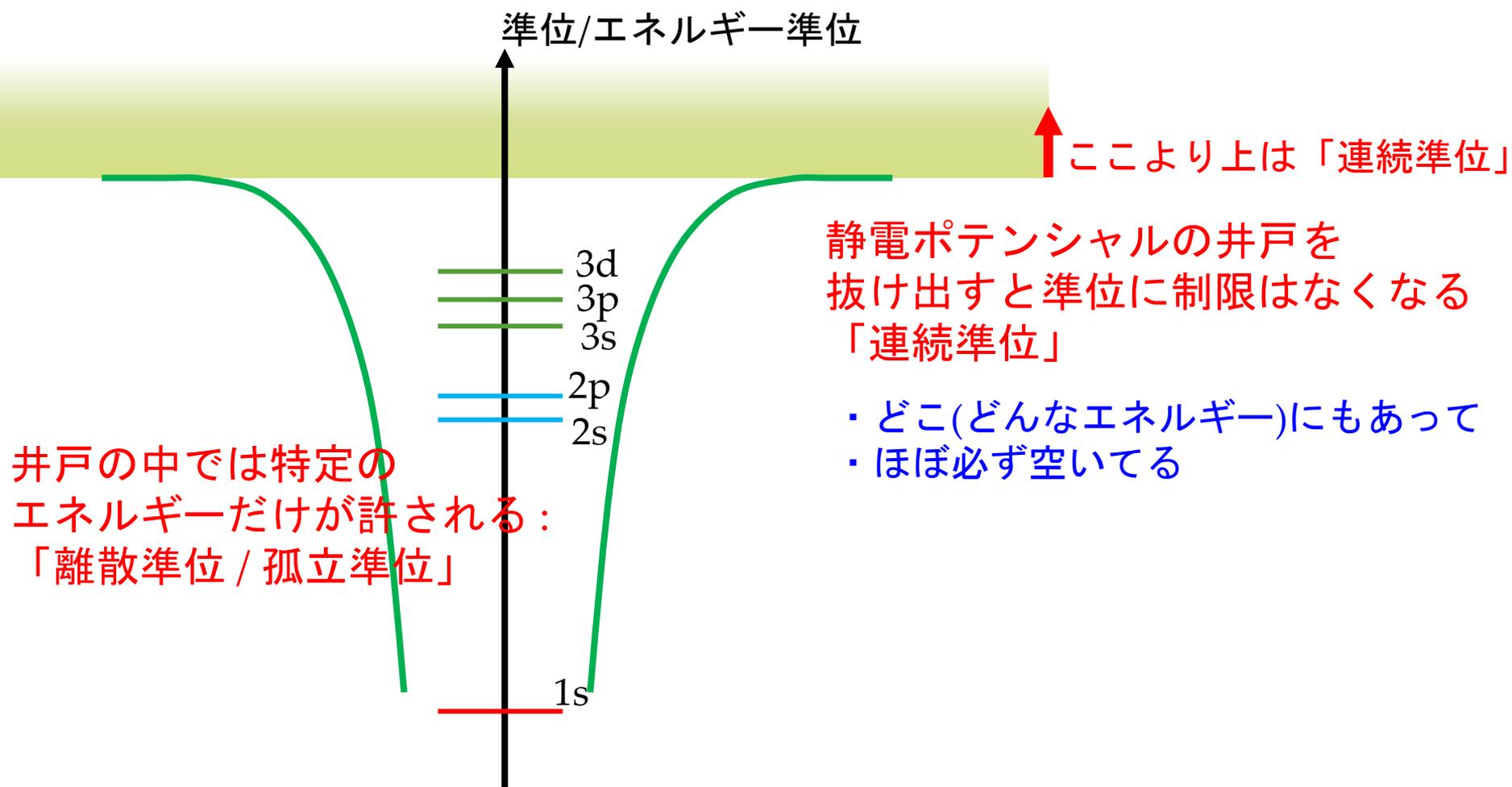
# XANESスペクトルの起源



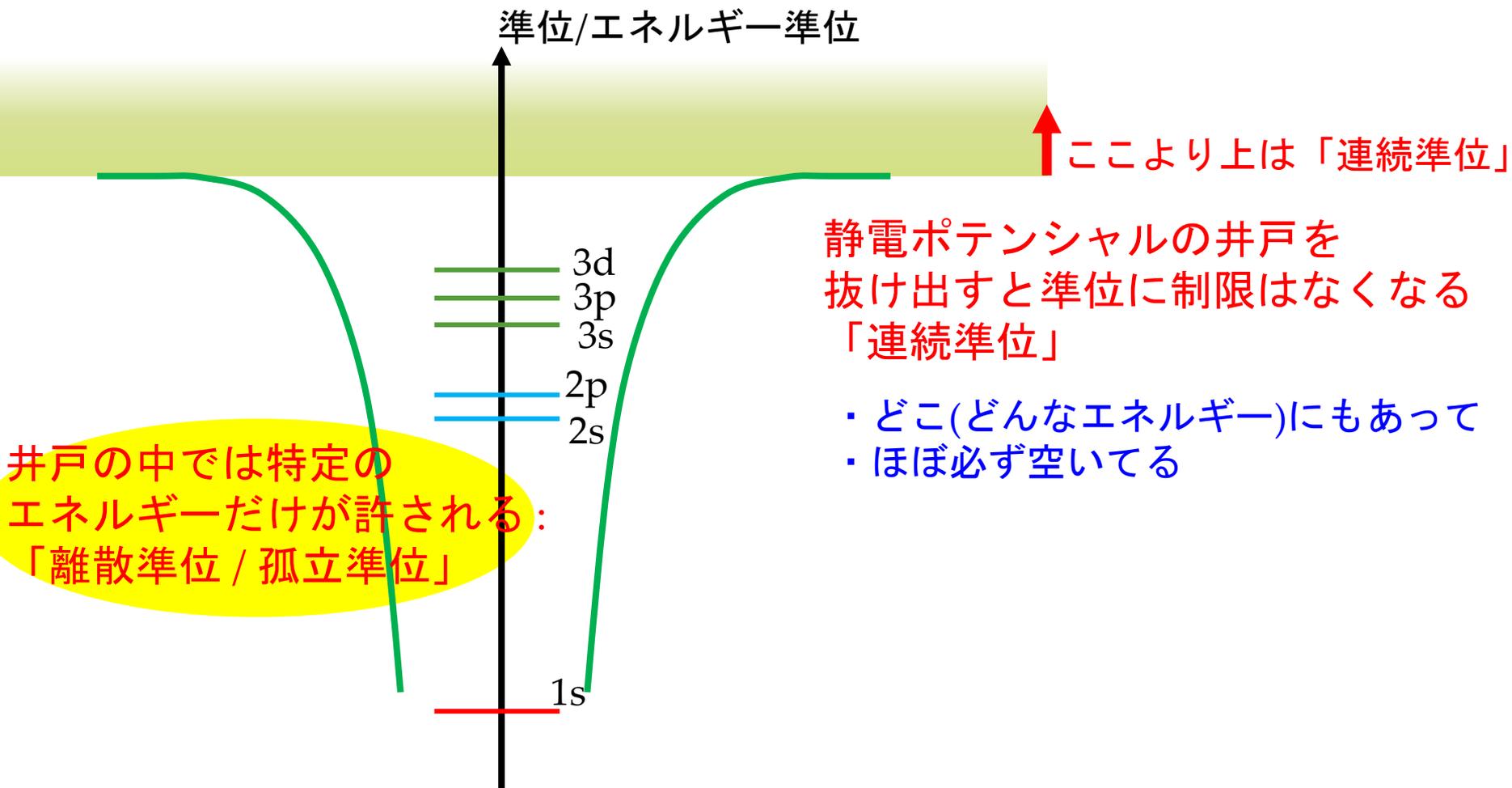
吸収が起こらない  
(しばらく離散準位のこと忘れて)  
**思い出しましょう**



# XANESスペクトルの起源

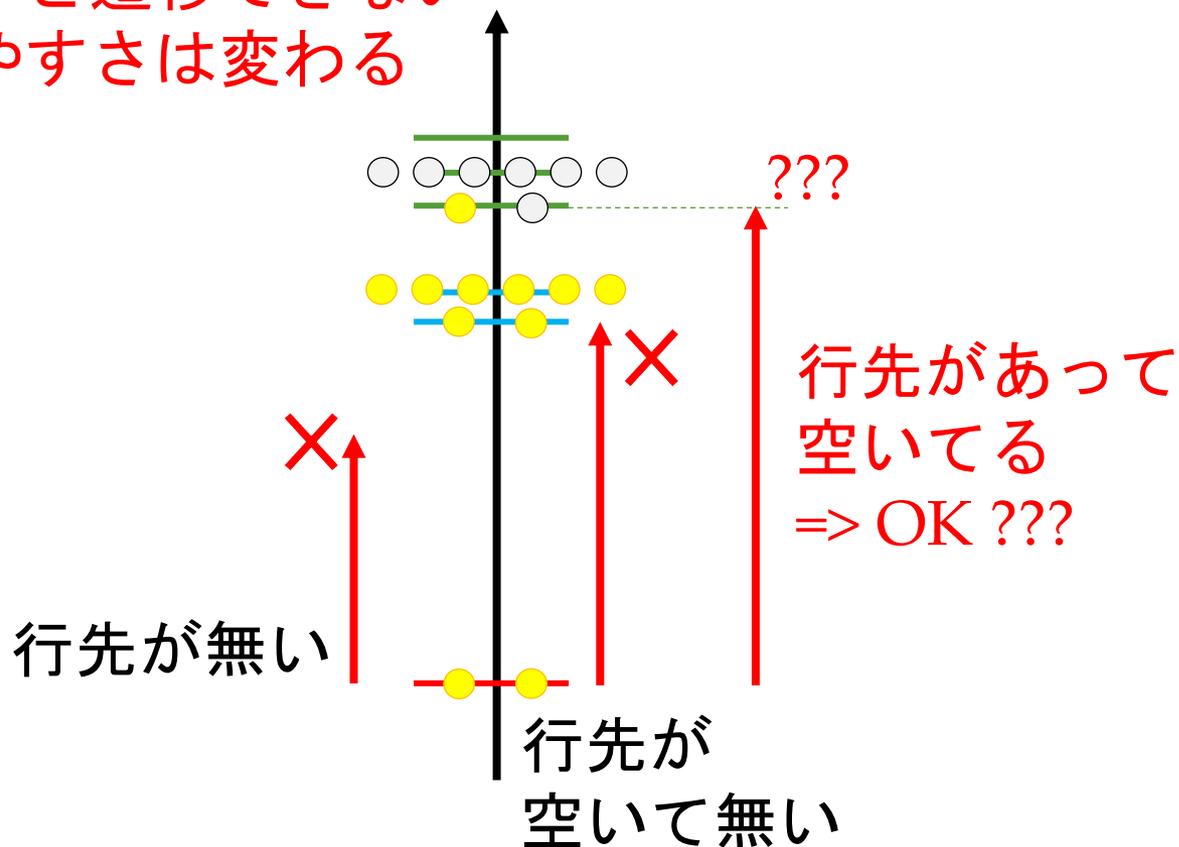


# XANESスペクトルの起源

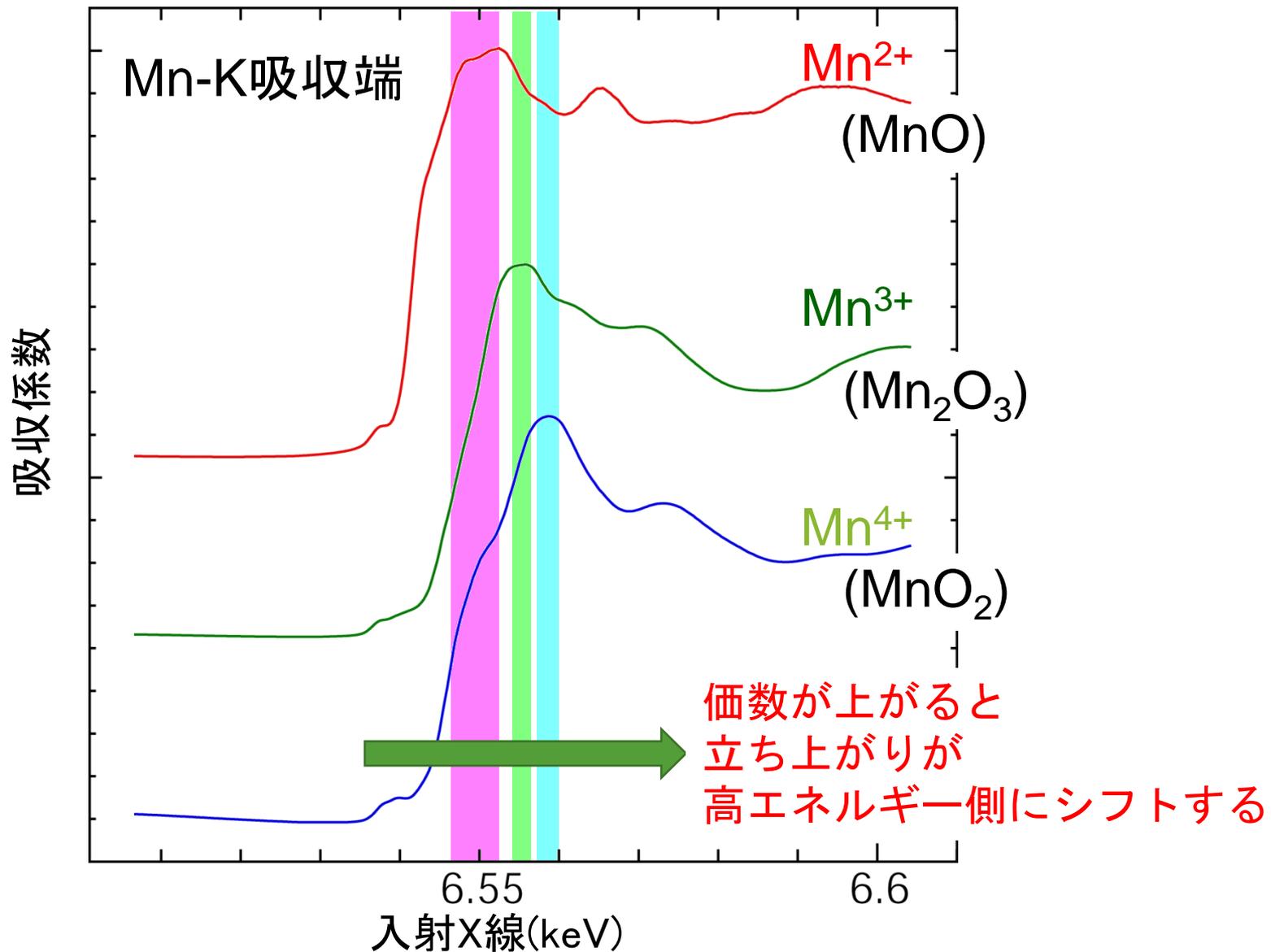


# XANESスペクトルの起源

- ・ 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

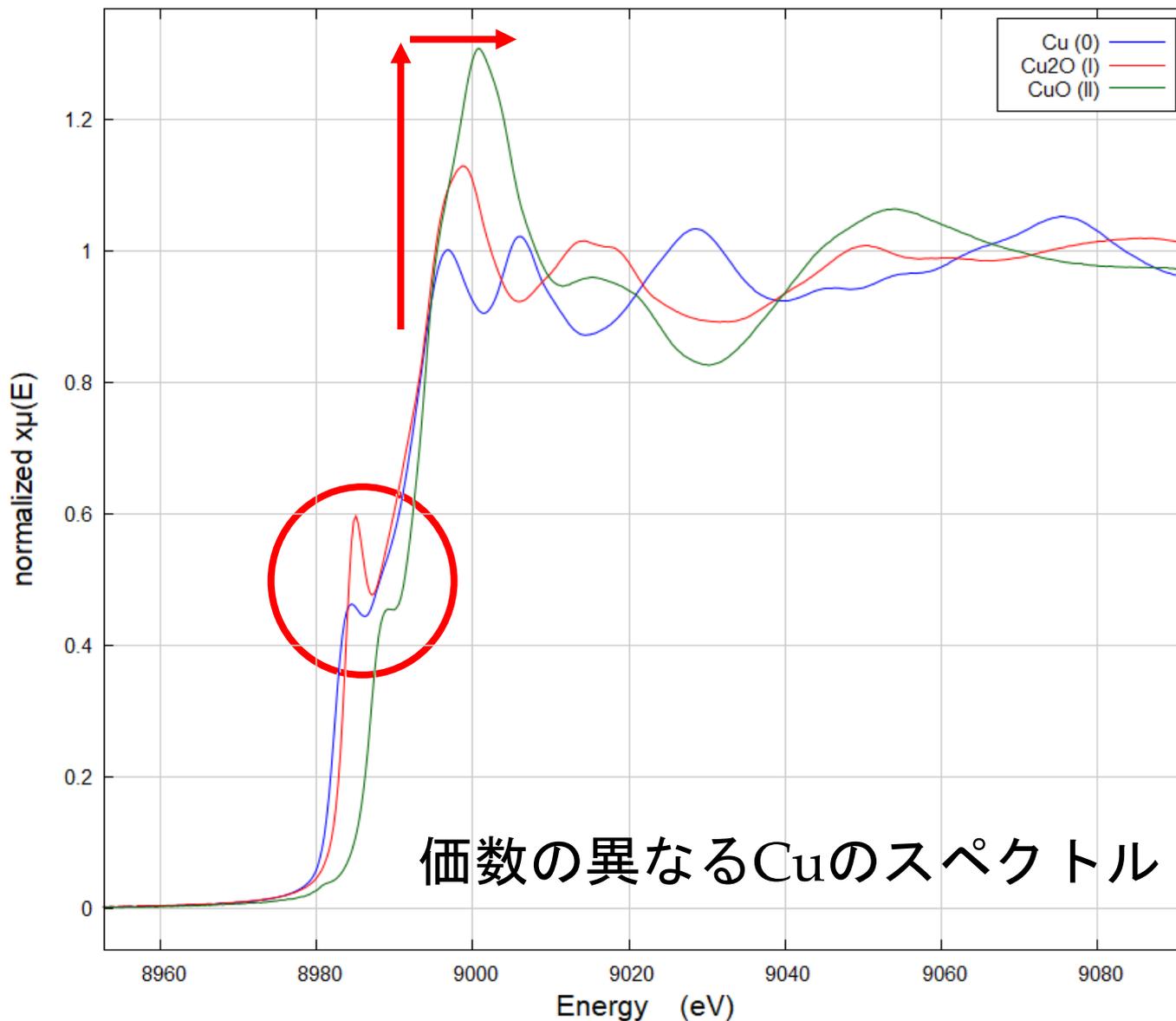


# XANESに見られる変化(1): 価数



# XANESに見られる変化(1): 価数

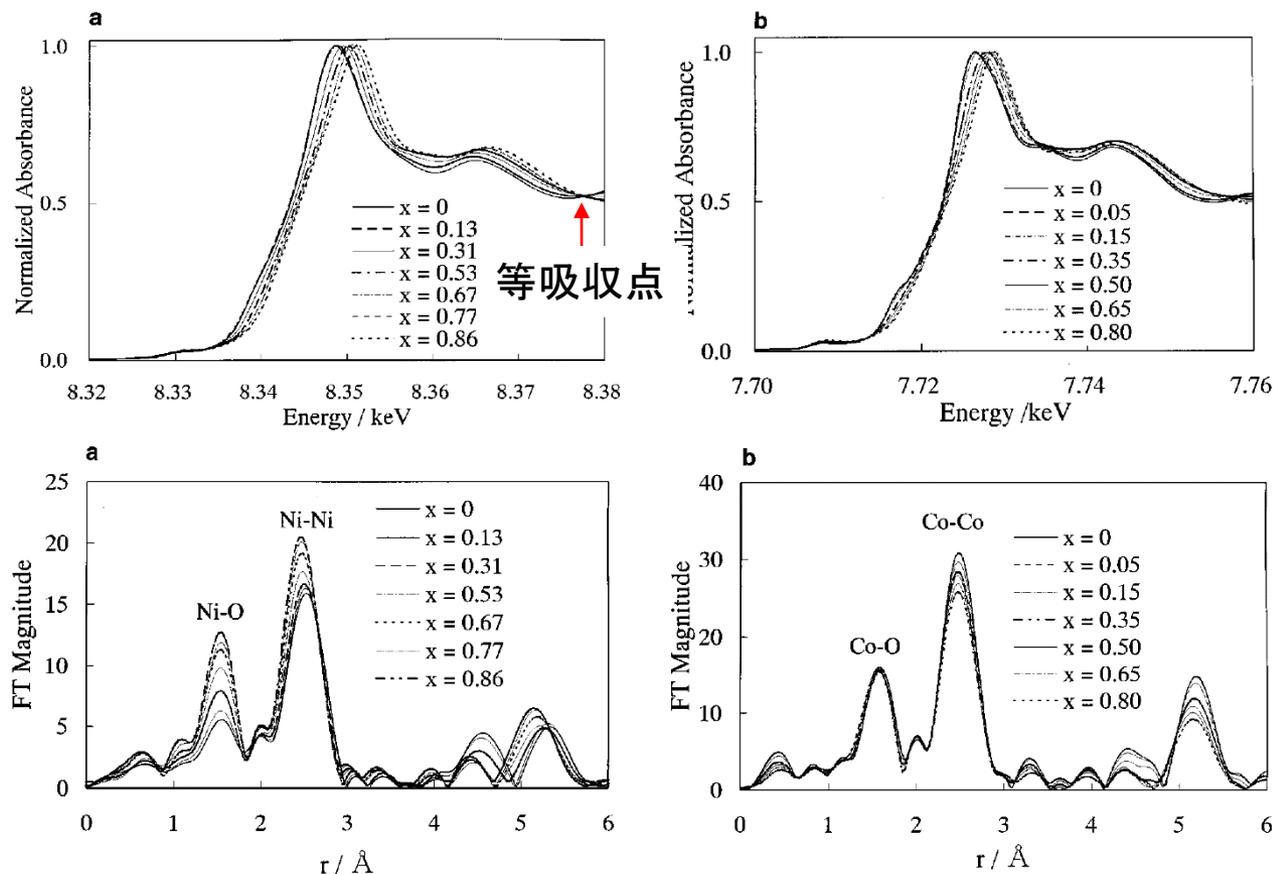
marked groups



# 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



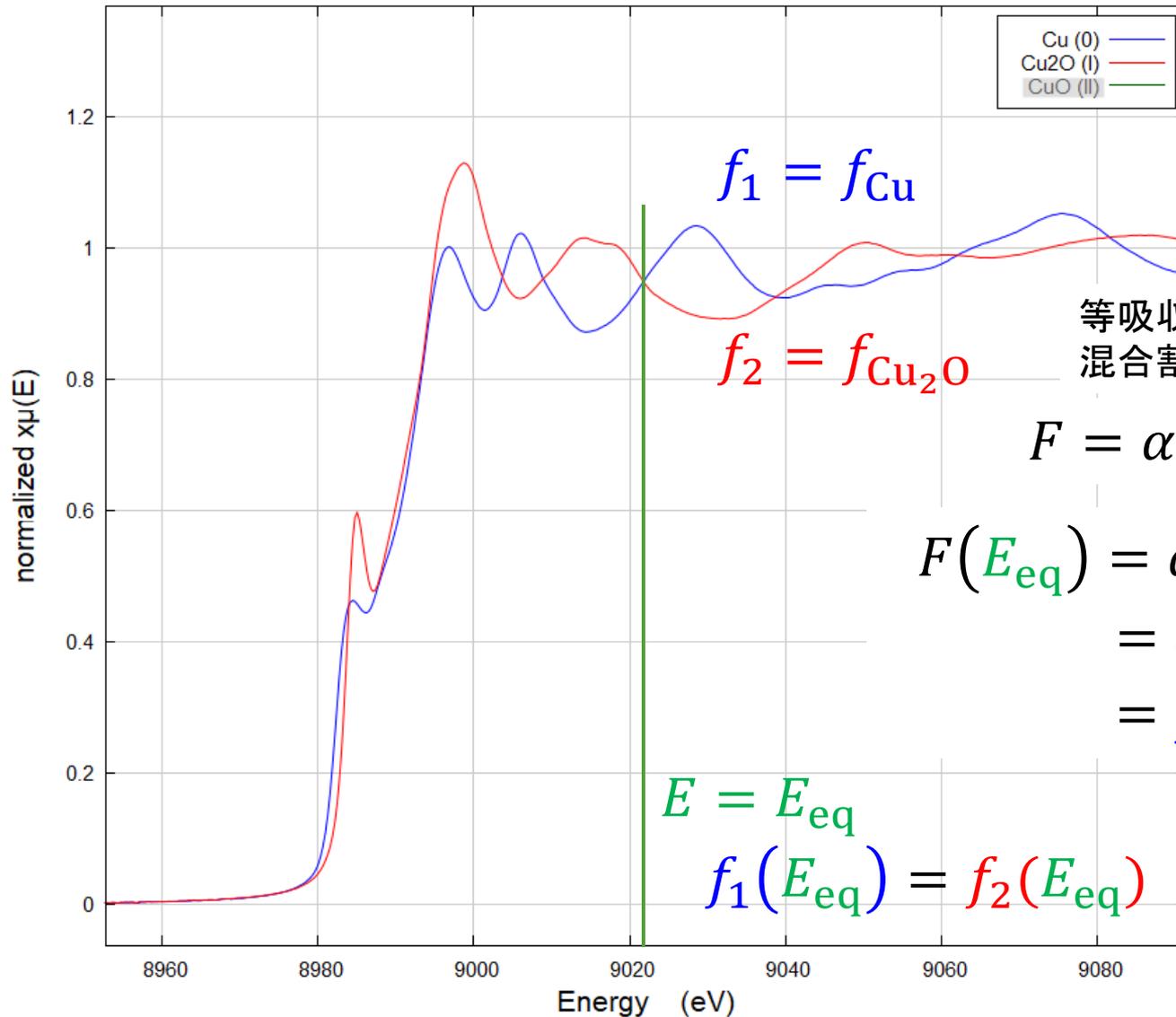
XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

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

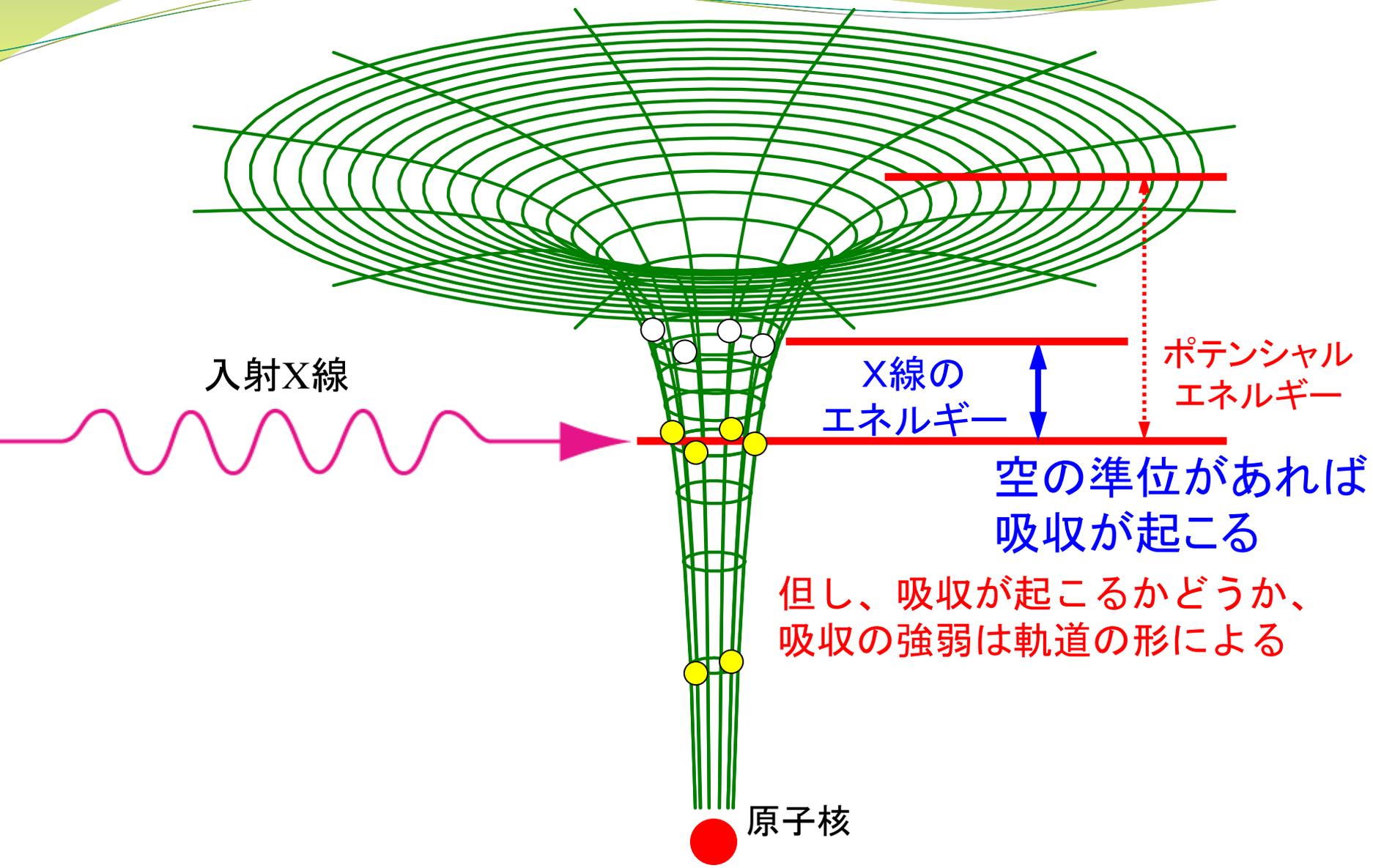


等吸収点では2つのスペクトルの混合割合が変わっても、値は一定

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

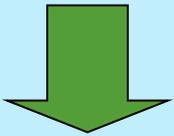
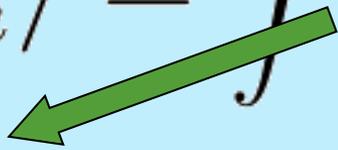
$$\begin{aligned} F(E_{\text{eq}}) &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_2^{\text{eq}} \\ &= \alpha f_1^{\text{eq}} + (1 - \alpha) f_1^{\text{eq}} \\ &= f_1^{\text{eq}} = f_2^{\text{eq}} \end{aligned}$$

# 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。

# 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

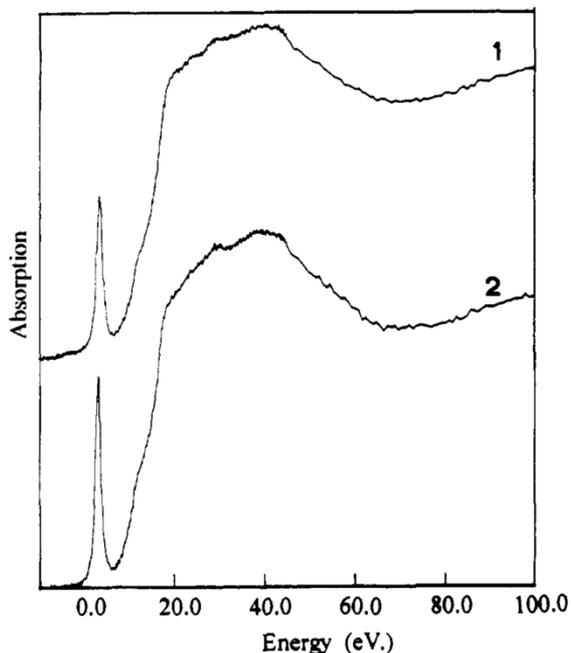


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

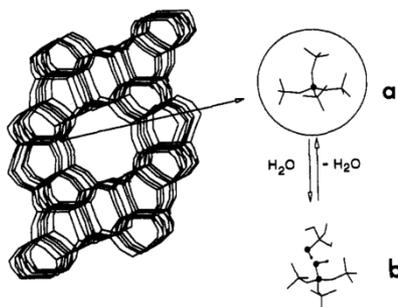


Figure 2. Silicalite framework where  $[\text{TiO}_4]$  is substituting for a  $[\text{SiO}_4]$  building unit. Inset a:  $[\text{TiO}_4]$  unit surrounded by four  $[\text{SiO}_4]$  units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in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

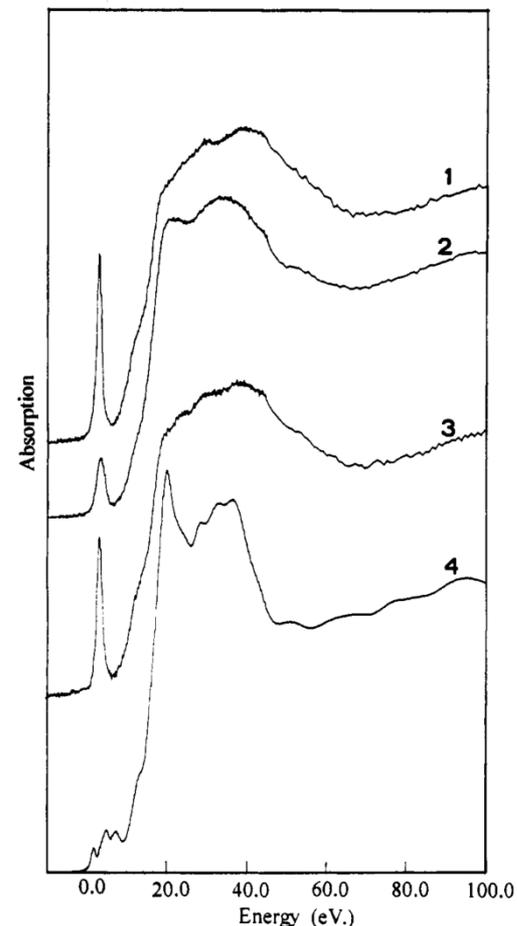


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of  $\text{NH}_3$  adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of  $\text{NH}_3$  (equilibrium pressure of  $10^4$  Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4)  $\text{TiO}_2$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

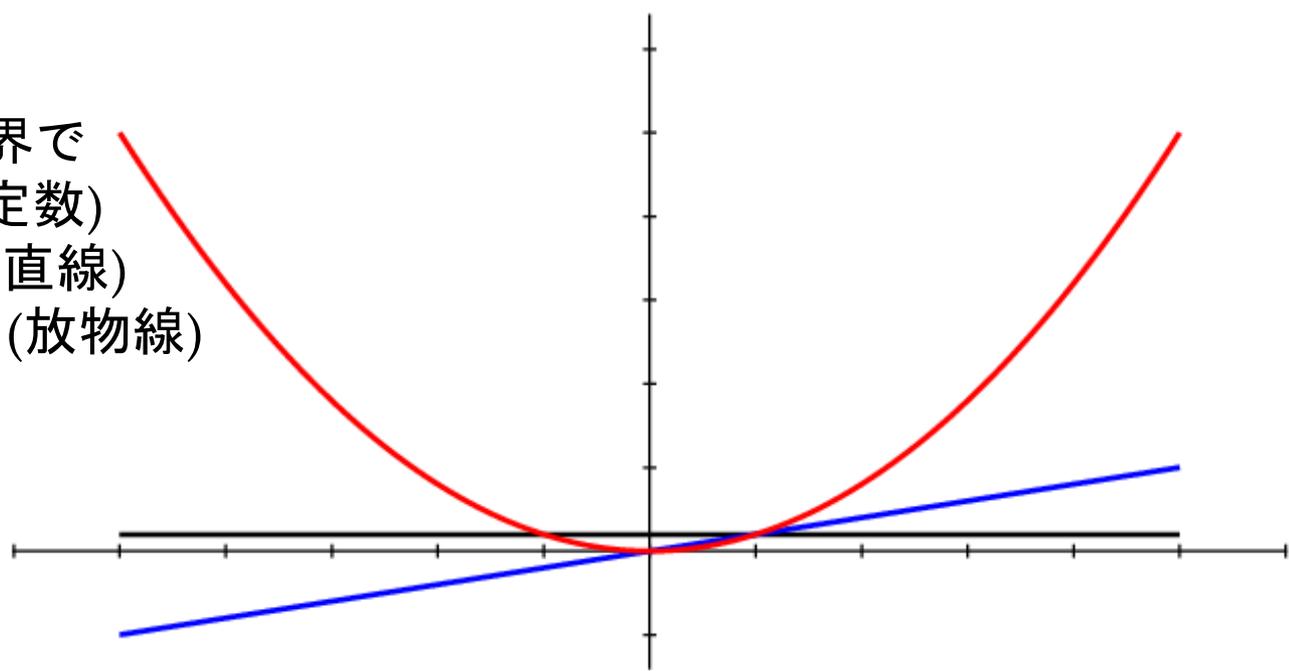
仮定の1次元世界で

s軌道： $y = a$  (定数)

p軌道： $y = bx$  (直線)

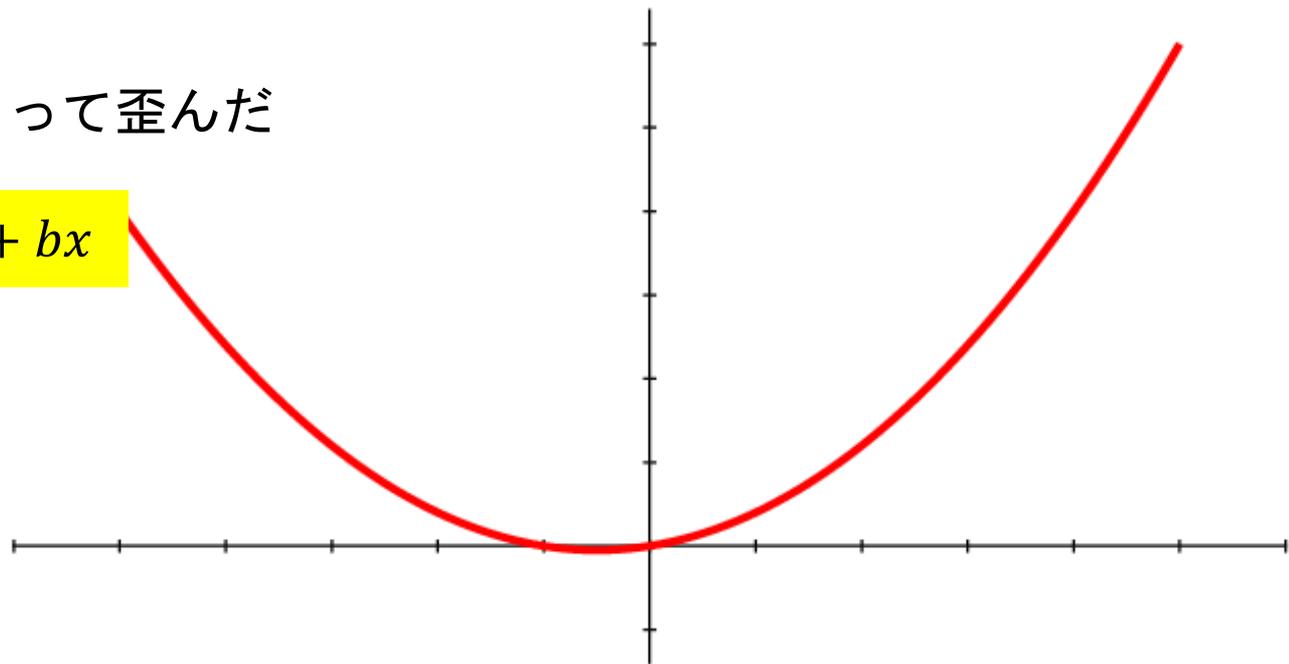
d軌道： $y = cx^2$  (放物線)

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測定に当たって注意すべきこと

- スペクトルの形そのもので議論するのでなるべく精密に形を見たい。  
例えば、価数変化をどこまで精密に議論したいか、等に依存するが、多くの場合 0.数eV の刻みで測定する(吸収端前後で 200~300点程度取ることが多い)
- 信号が十分強くスペクトル変化も大きい領域なので、1点あたりの測定時間は短くても大丈夫  
(ex. 1秒, ex. Quick で全体を 60秒 でも OK)
- **エネルギーの原点は非常に大事!**
  - 測定前に分光器のエネルギー較正をしっかりと行う
  - リファレンス試料を測定する
  - 毎回測定する試料を一つ持っておく