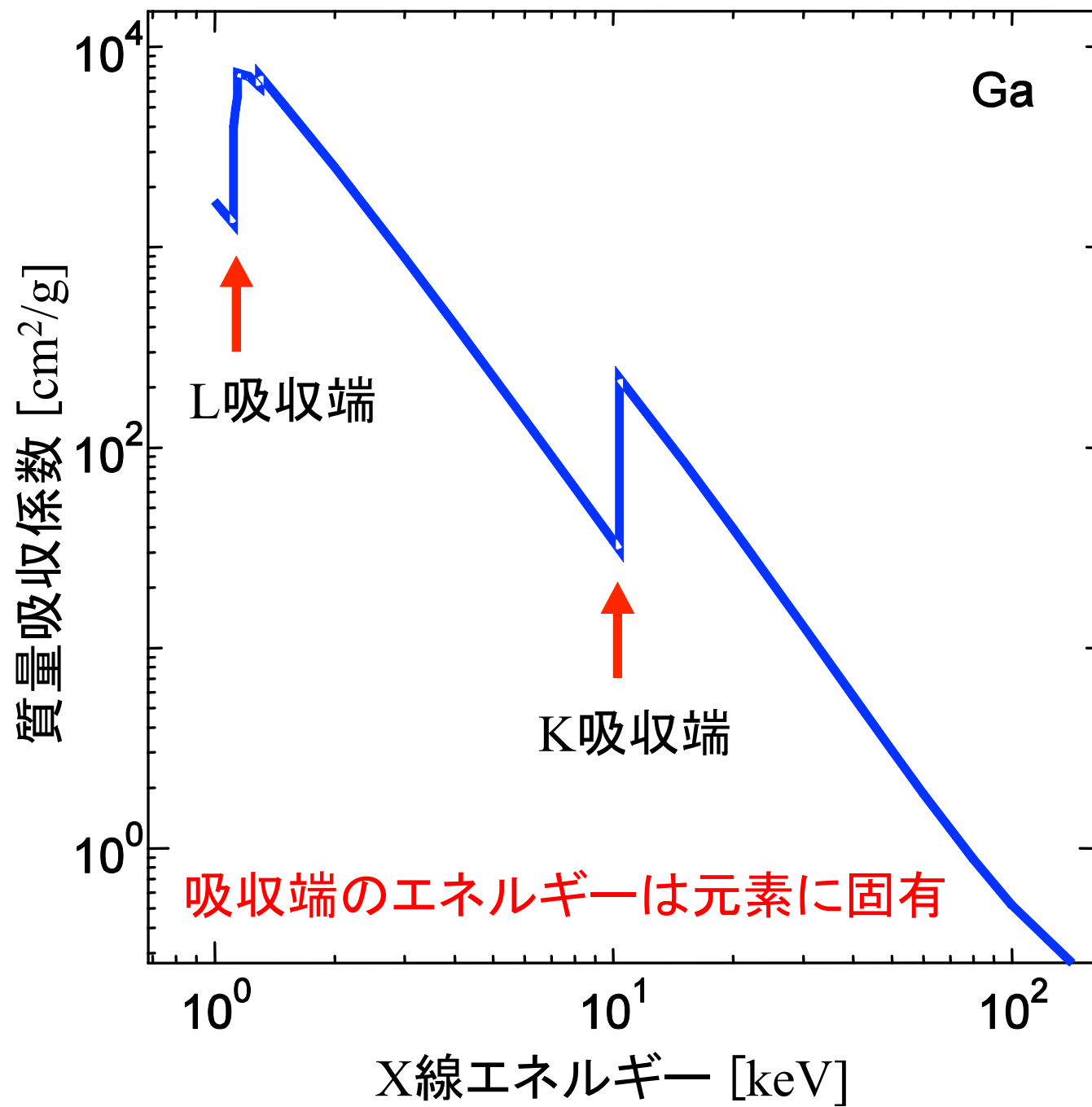


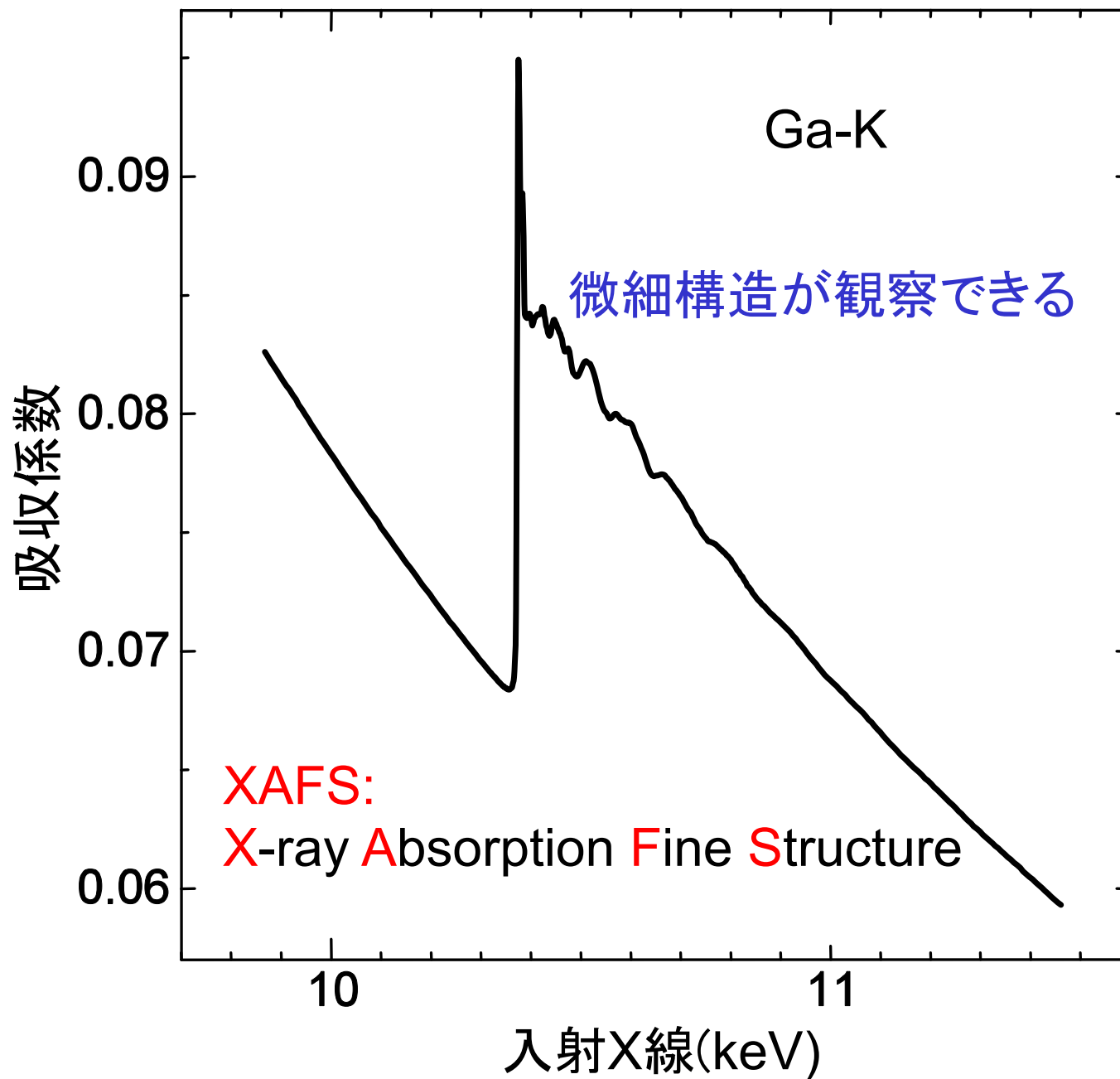
平成26年6月2日(月)

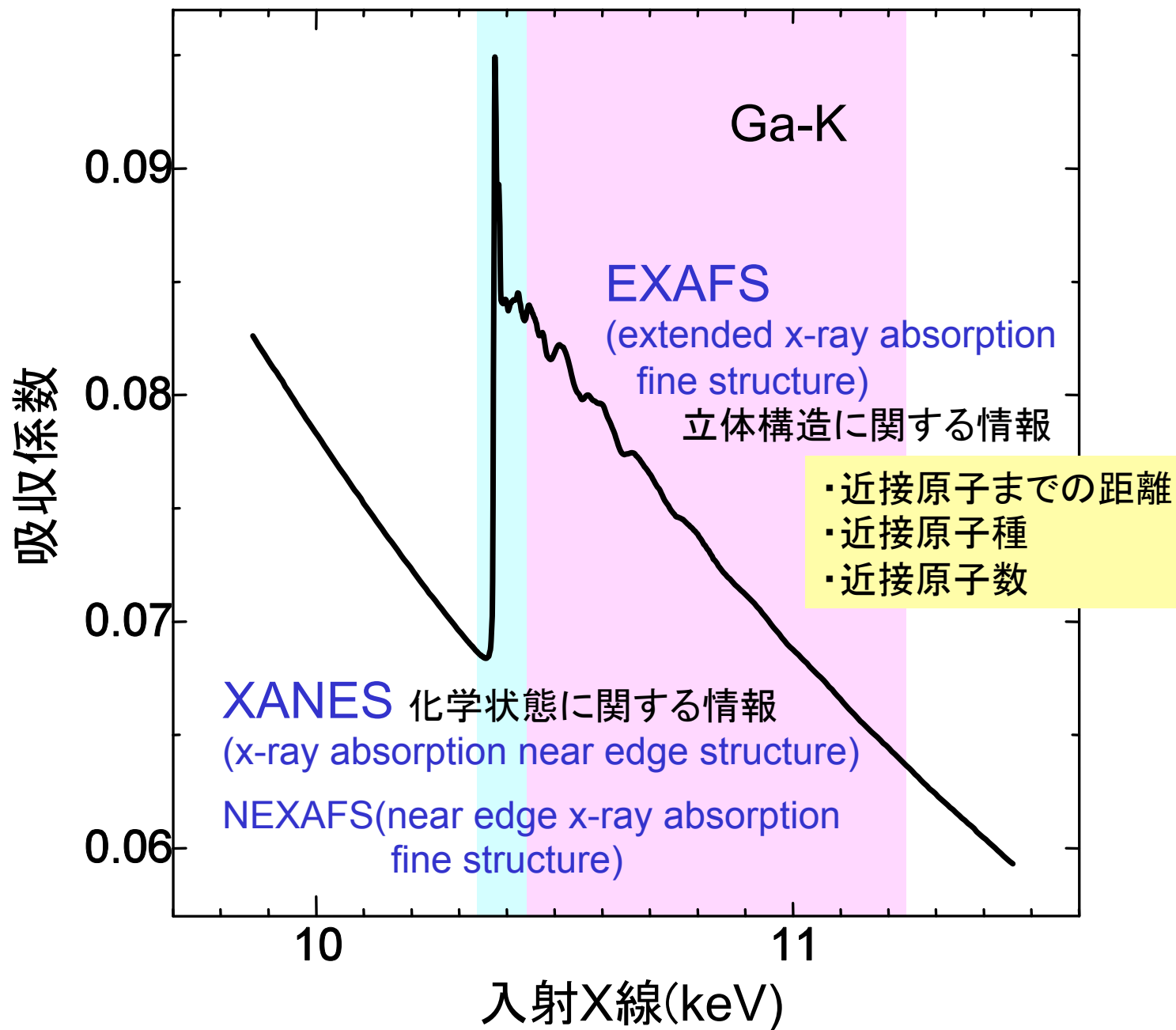
シンクロtron光利用者研究会 平成26年度 第3回XAFSグループ

# XAFS概論

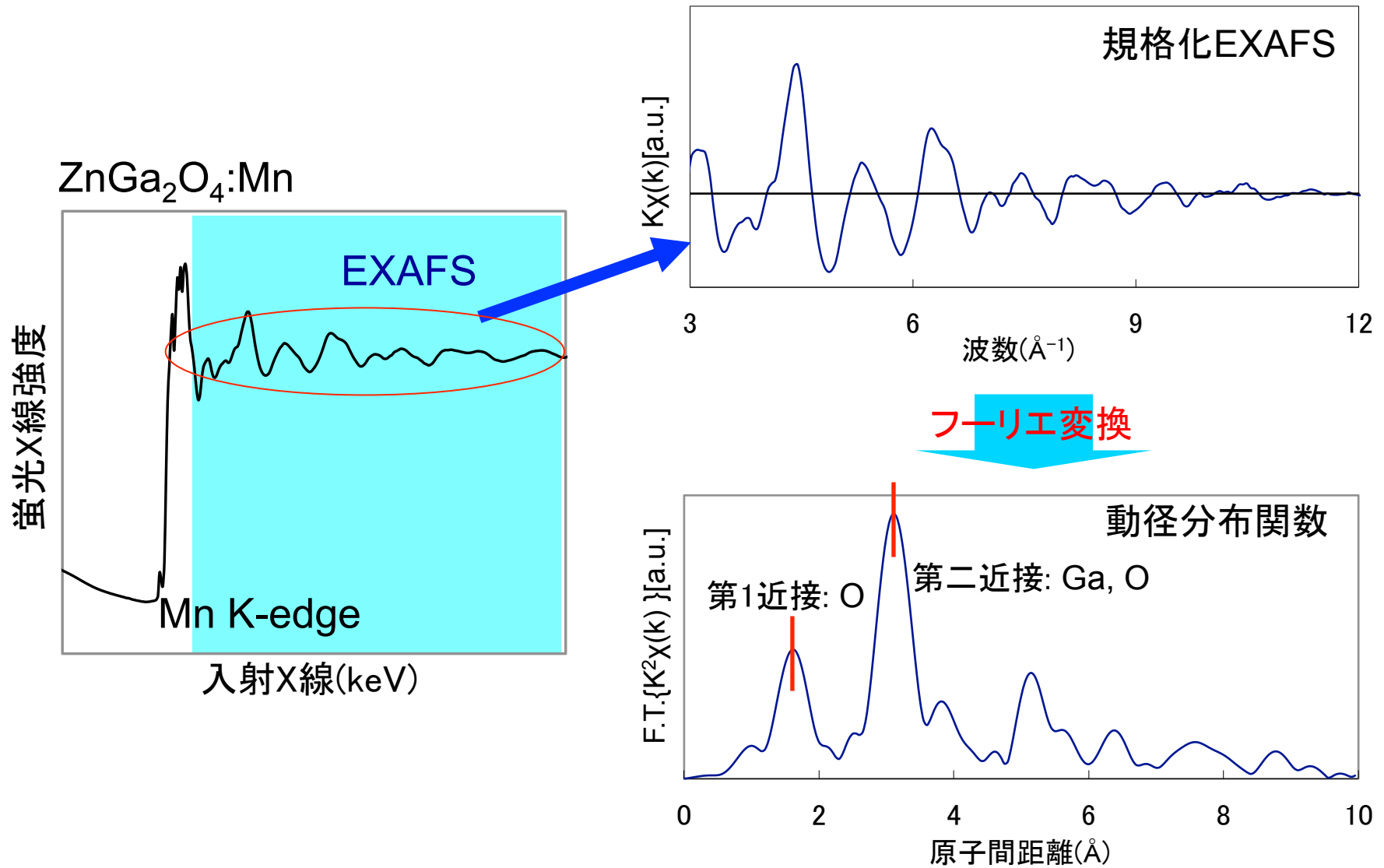
名古屋大学シンクロtron光研究センター  
田淵雅夫



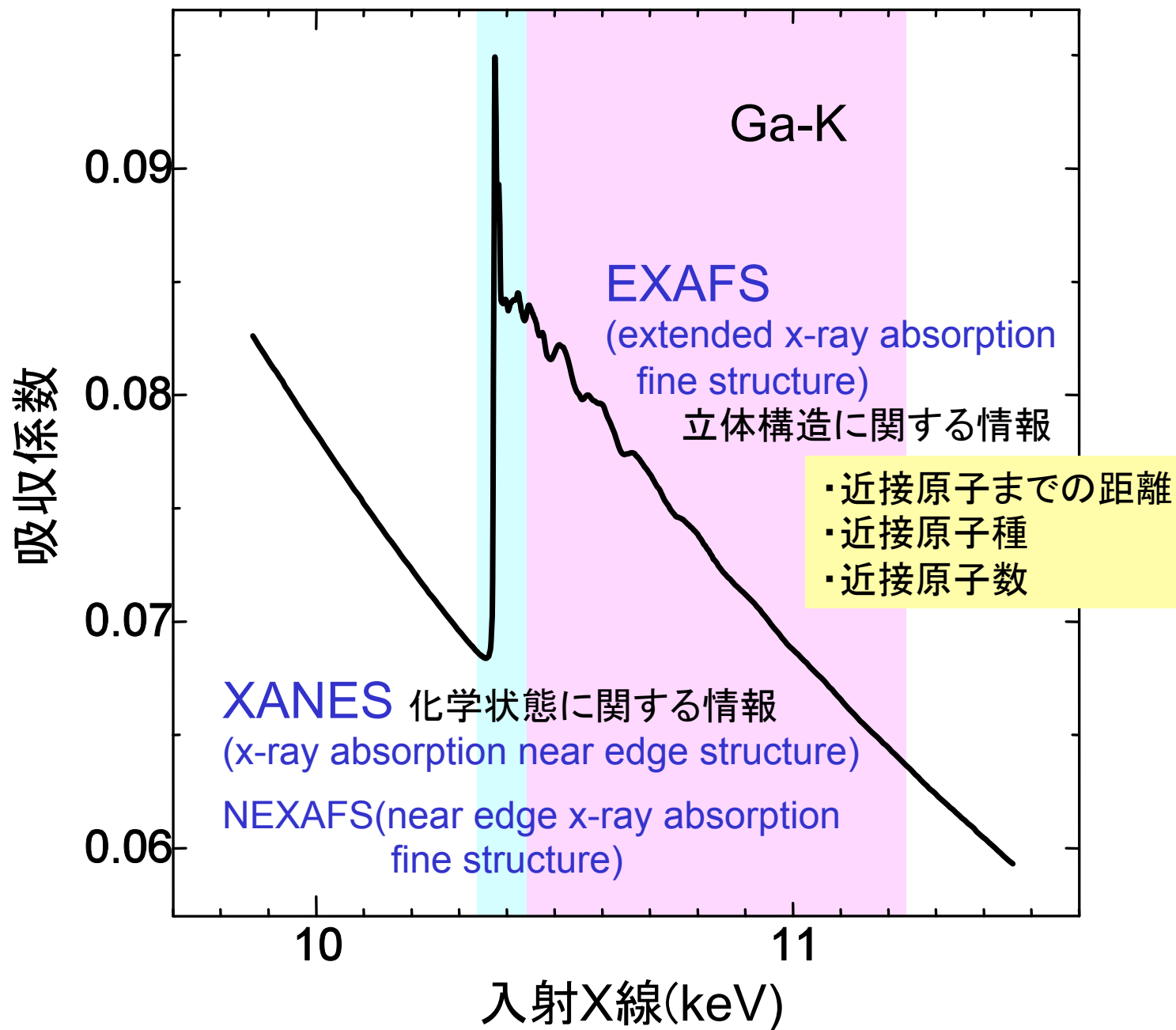


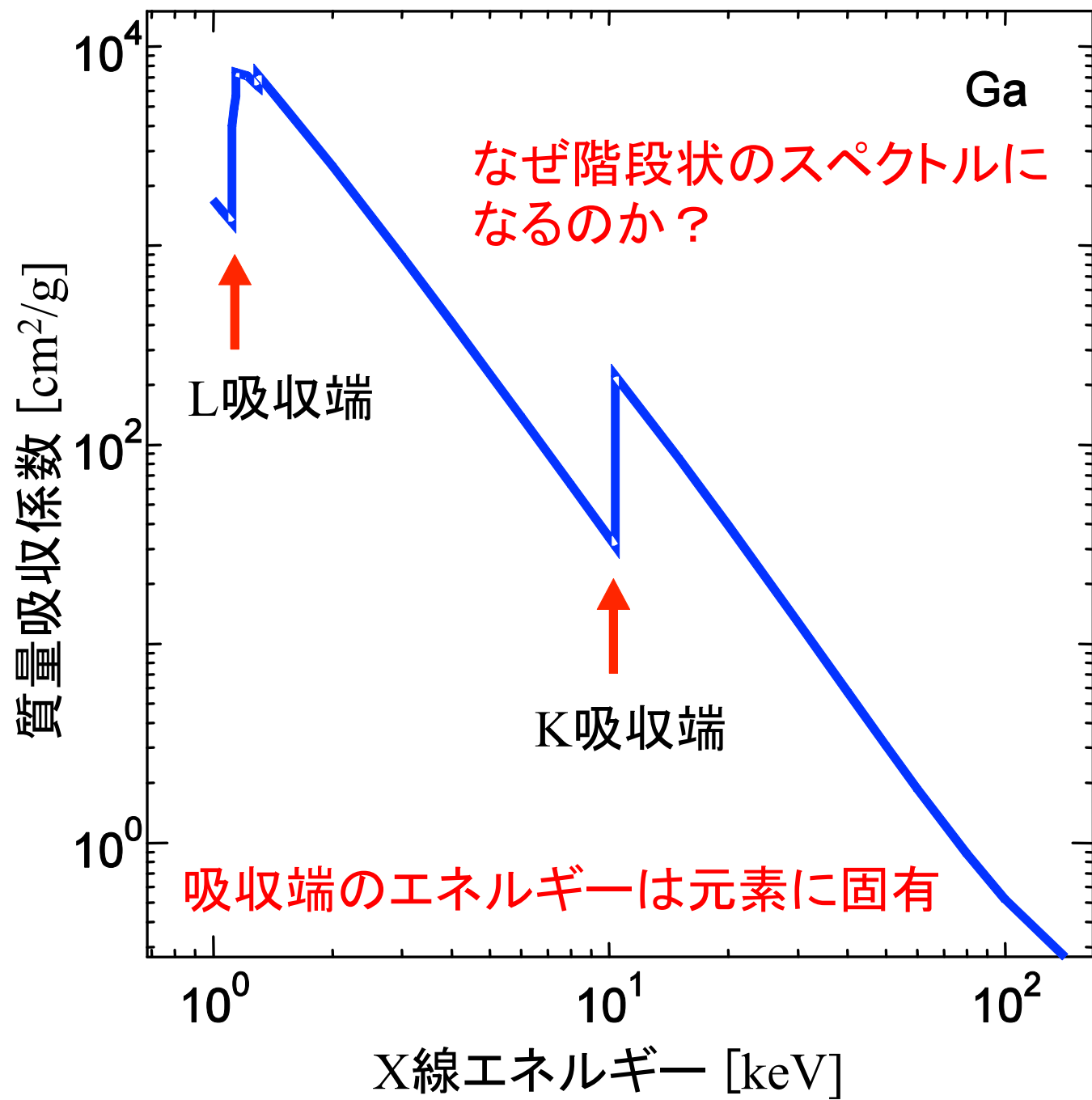


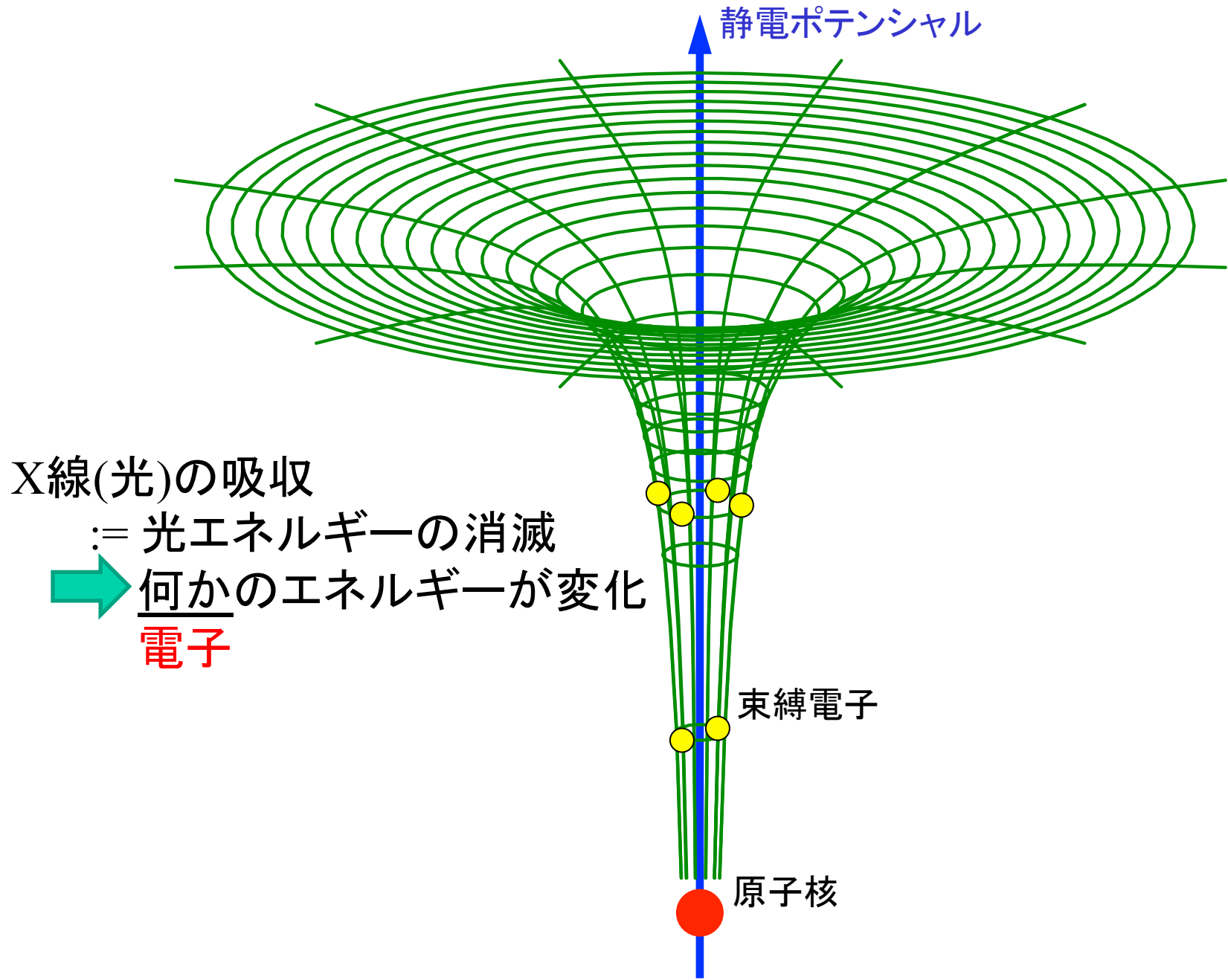
# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。







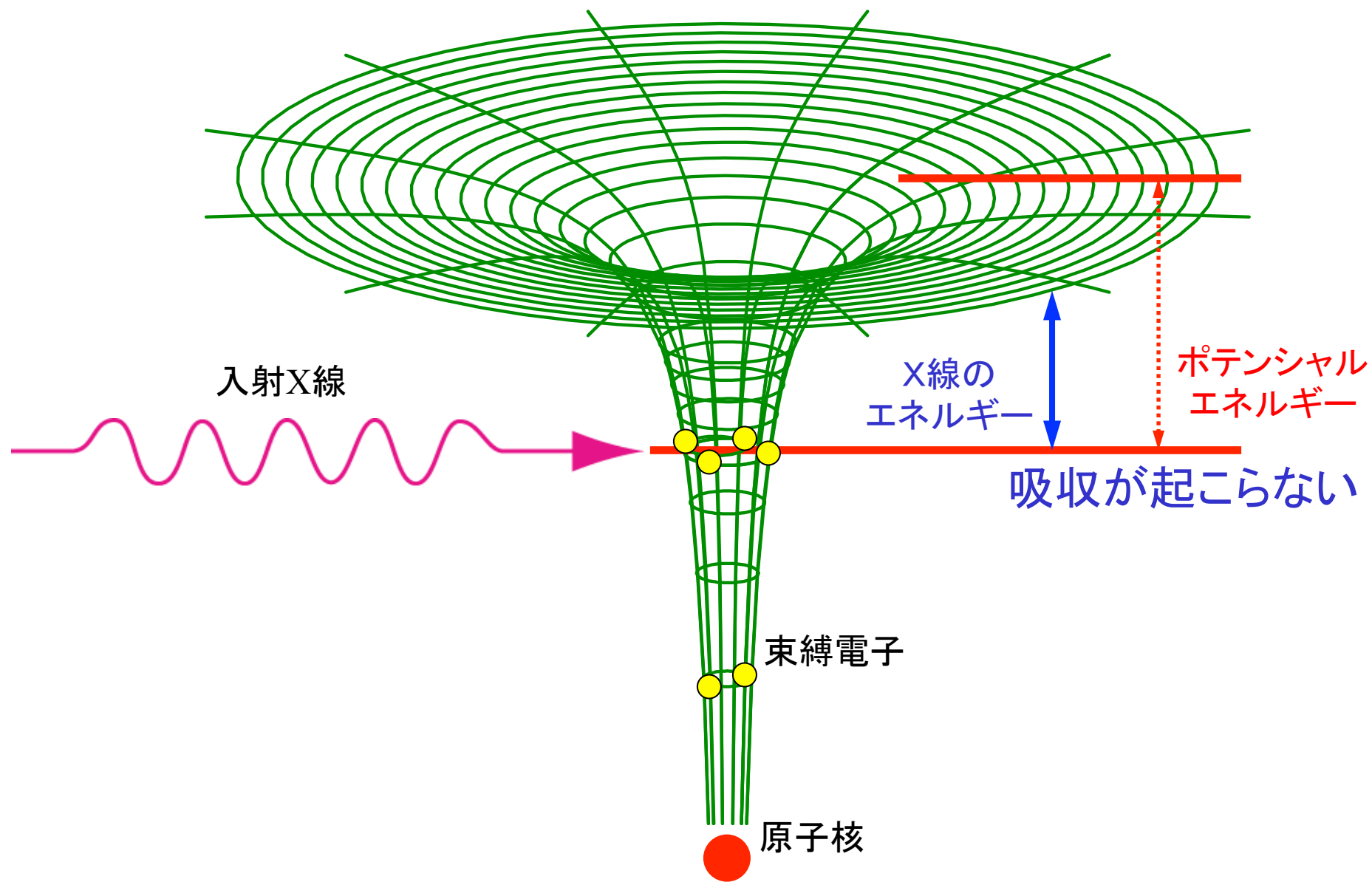
静電ポテンシャル

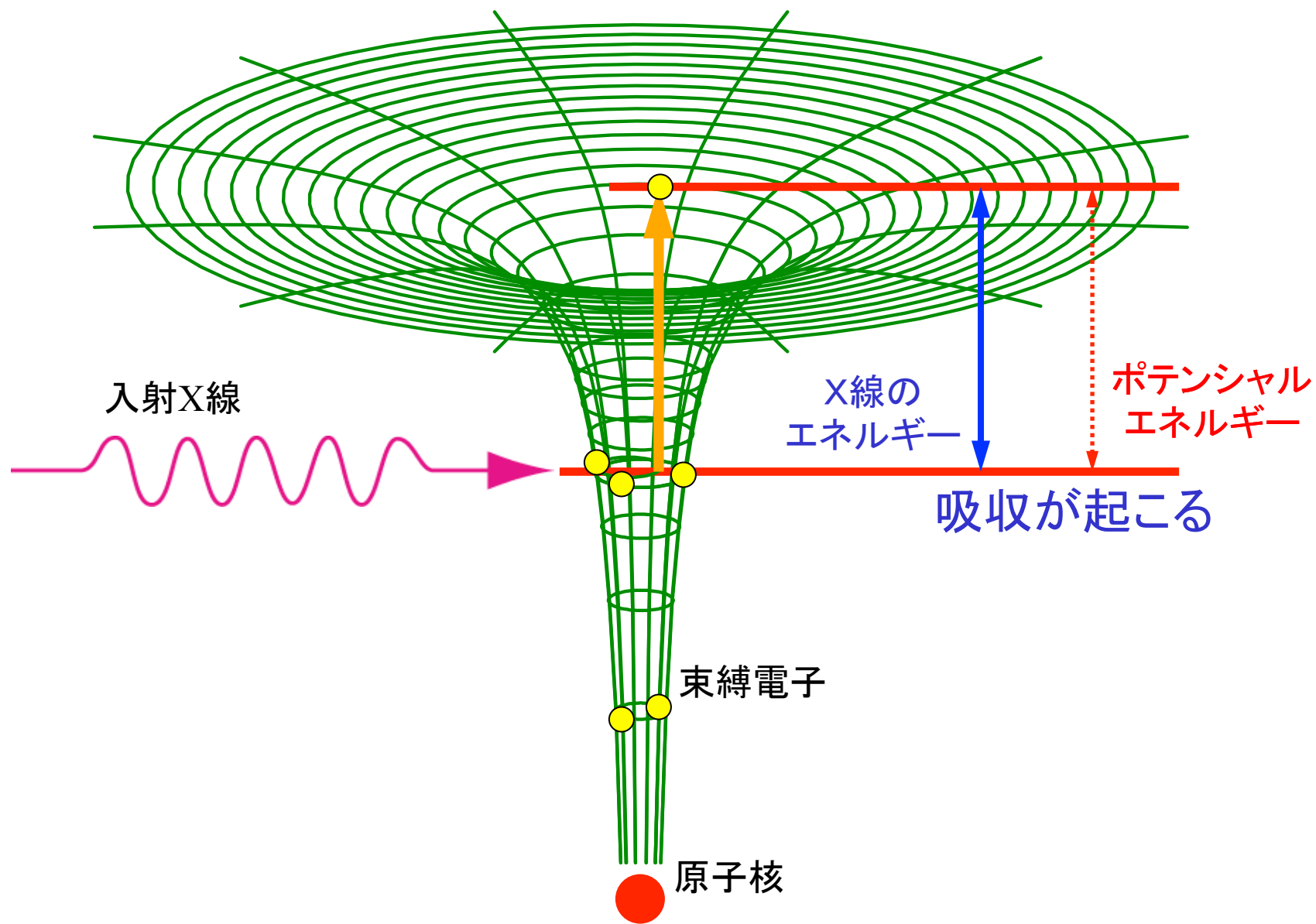
X線(光)の吸収  
≡ 光エネルギーの消滅  
→ 何かのエネルギーが変化  
電子

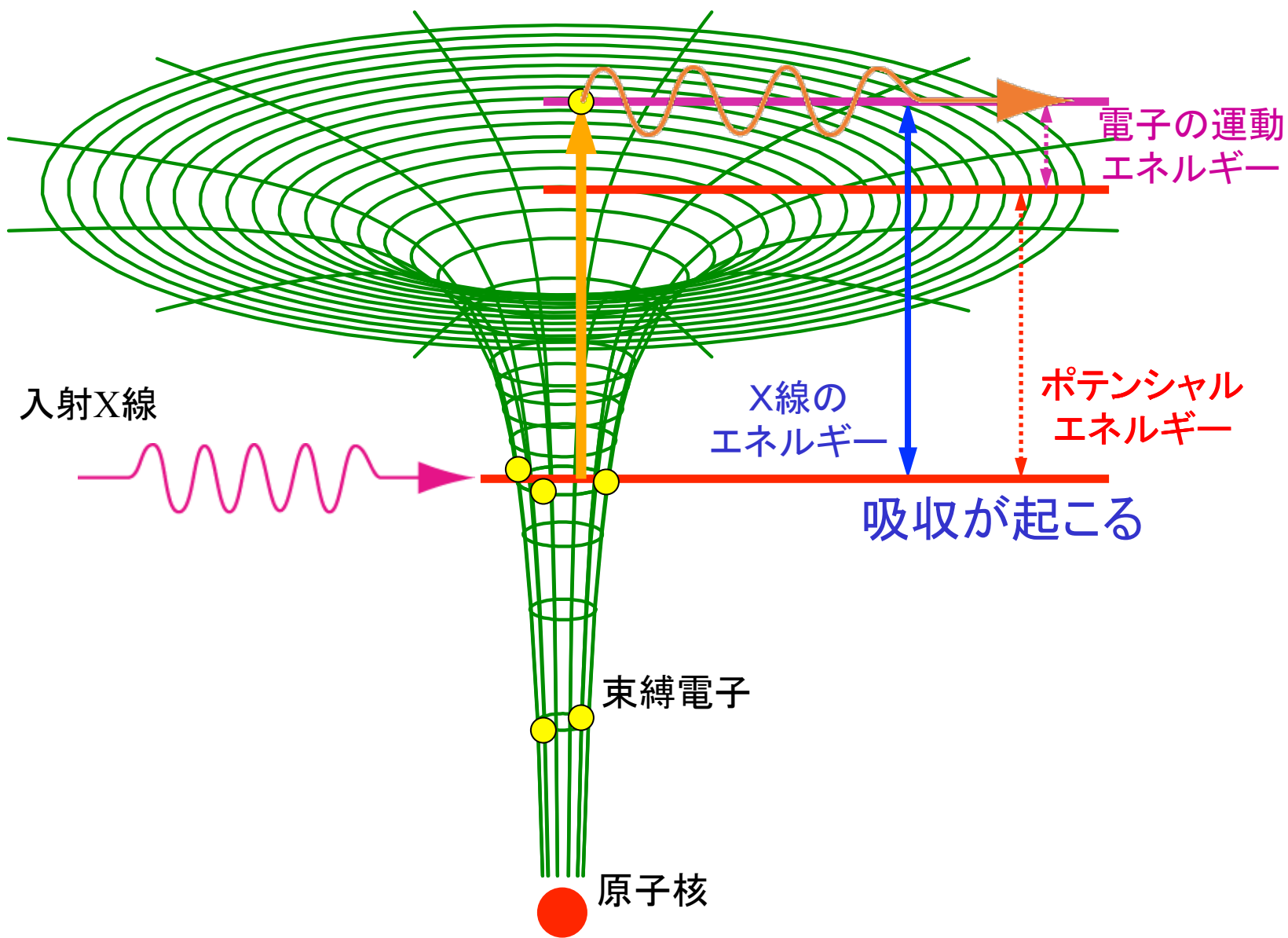
束縛電子

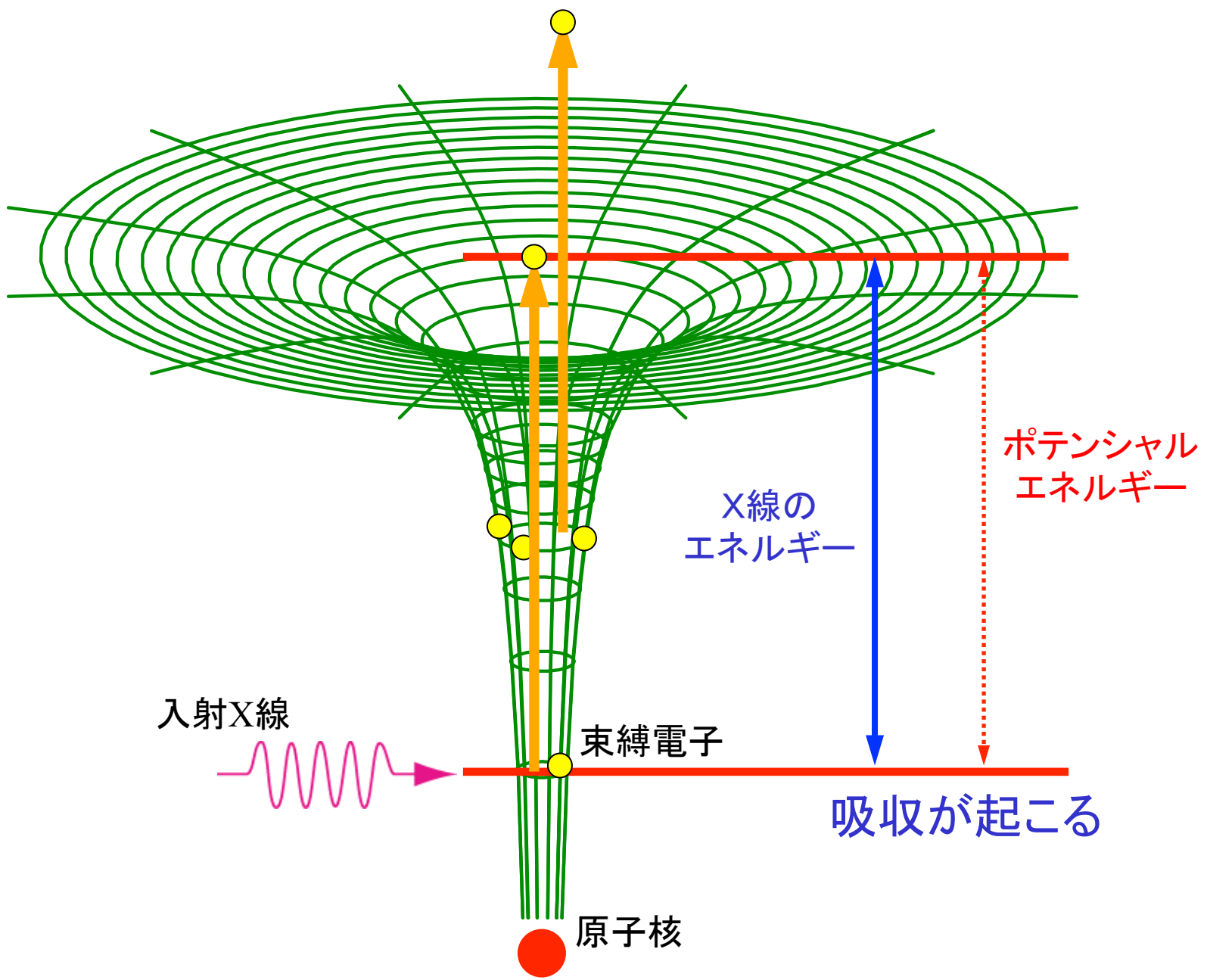
原子核











入射X線



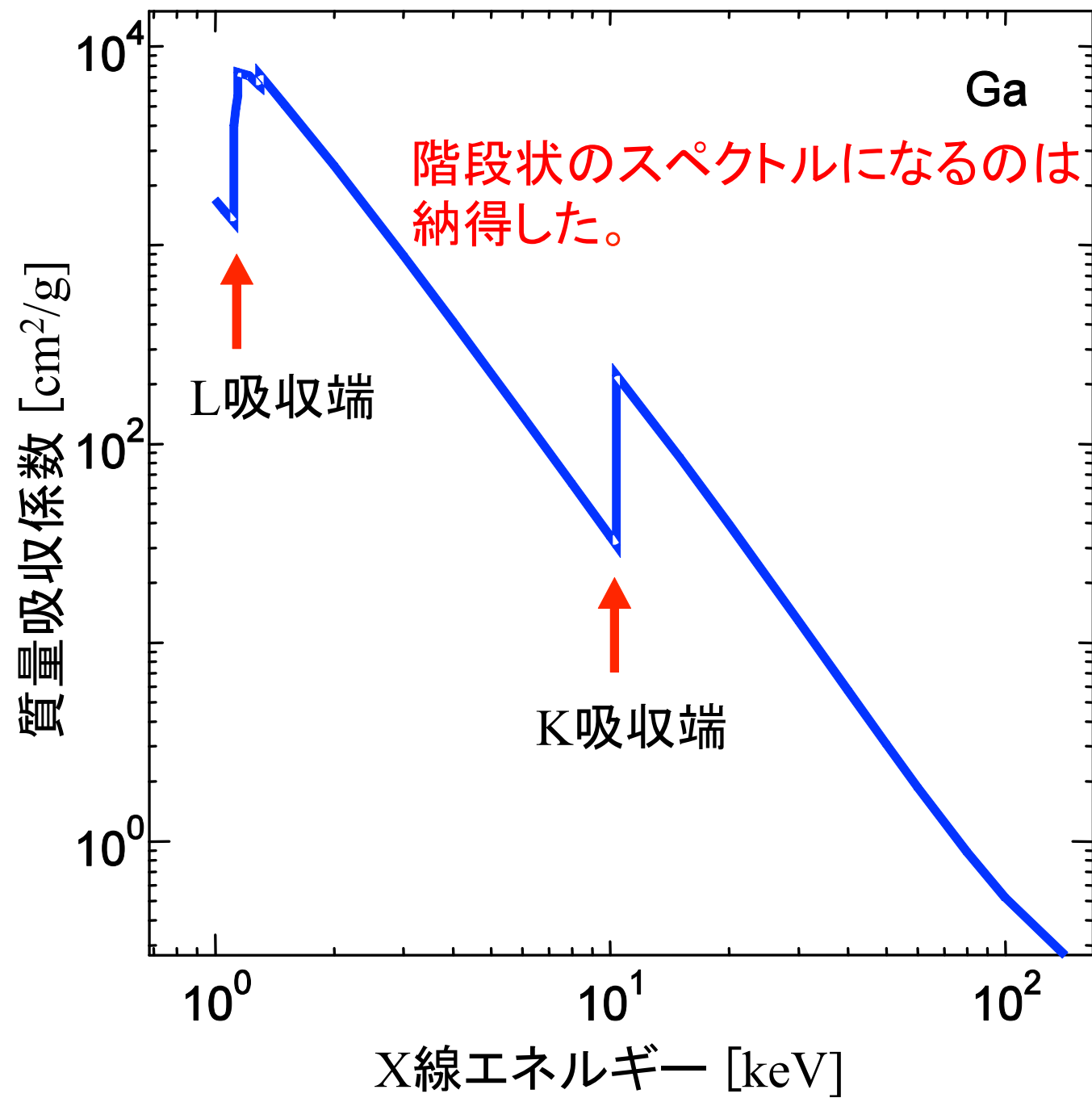
束縛電子

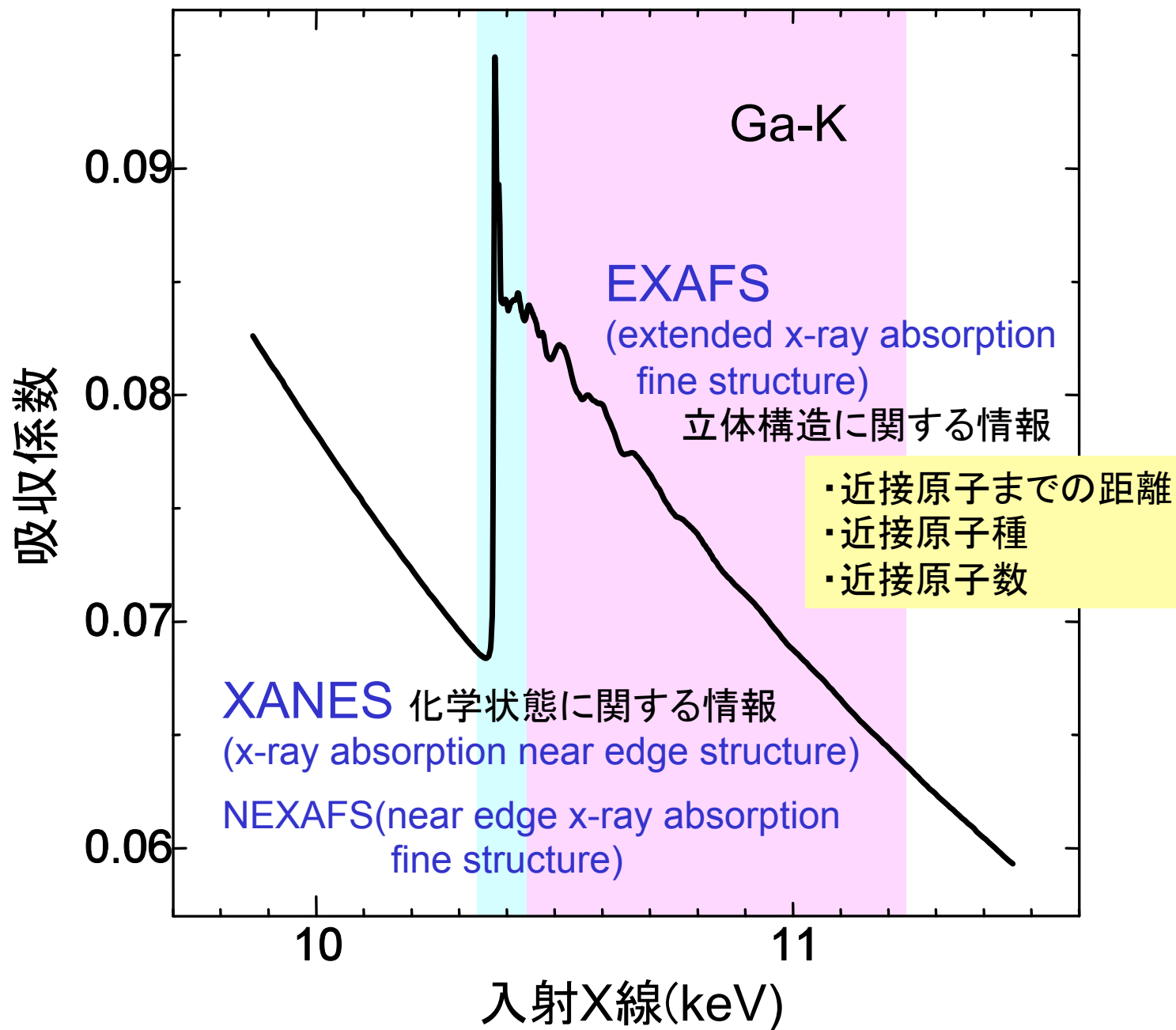
X線の  
エネルギー

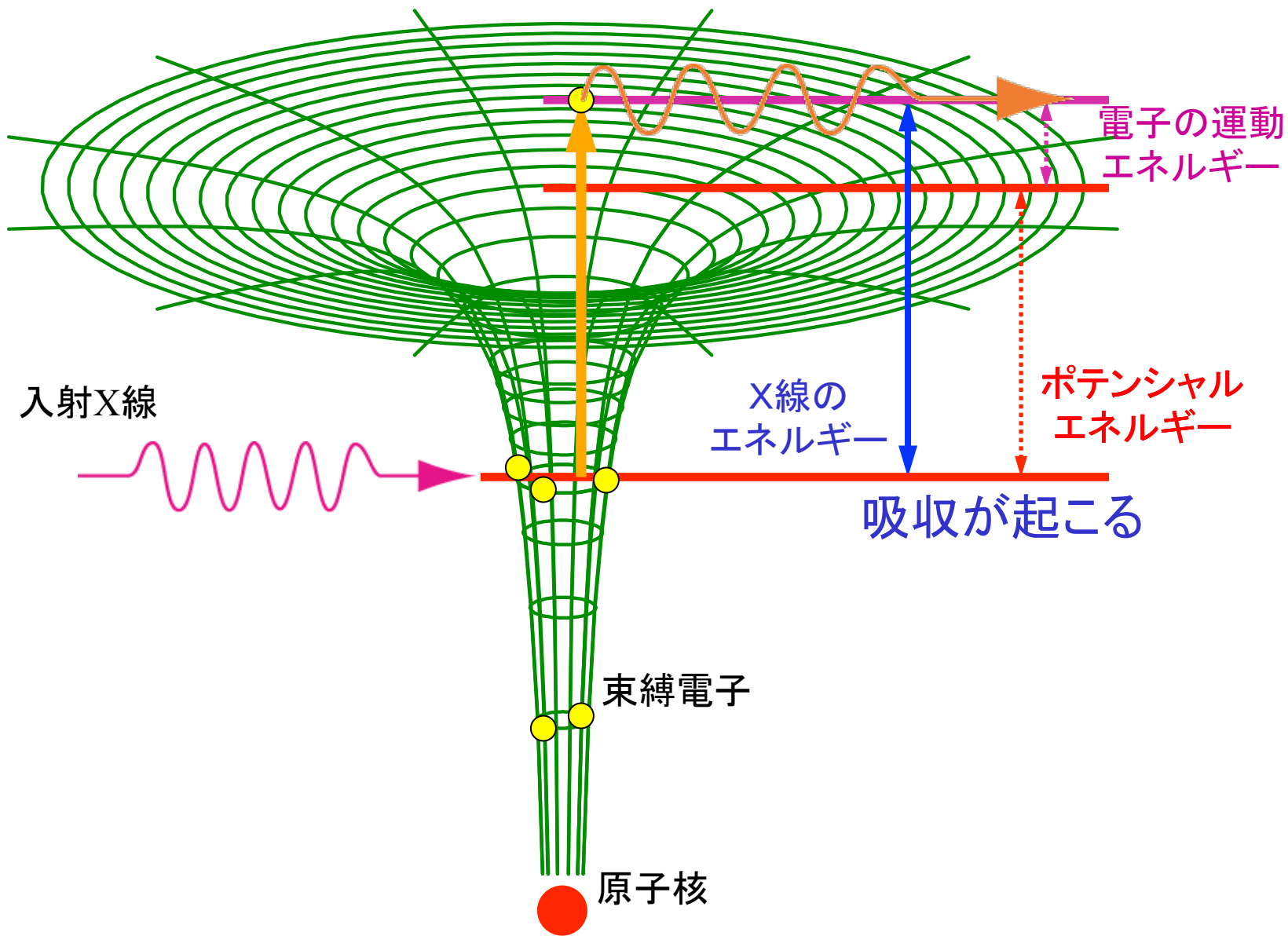
ポテンシャル  
エネルギー

吸収が起こる

原子核





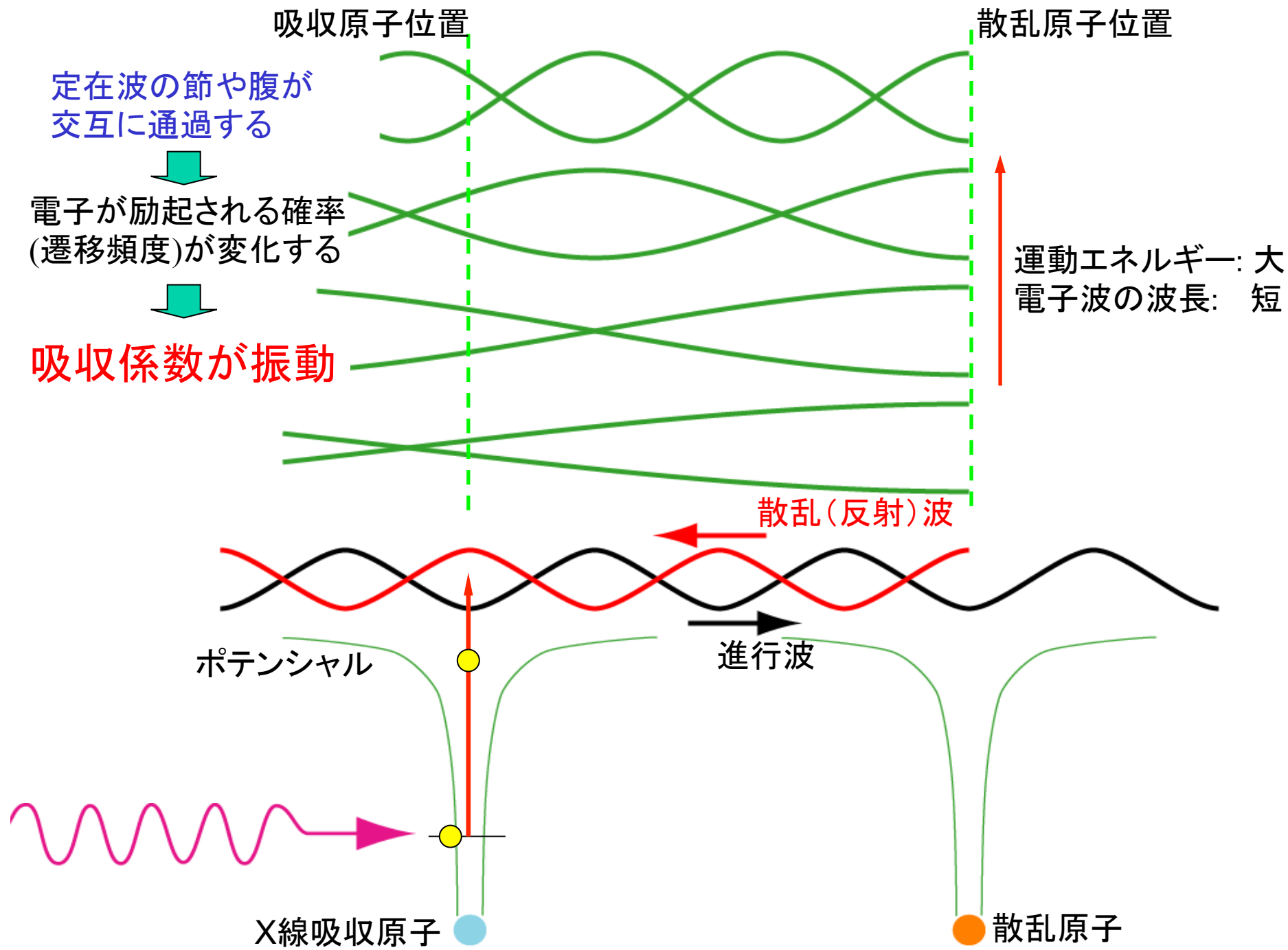


近傍の原子が  
電子波を散乱する



X線を吸収した原子  
(電子波の発生源)





電子の遷移確率(遷移頻度)

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

フェルミの黄金律

↑  
遷移後の状態  
(終状態)

↑  
遷移前の状態  
(始状態)

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

$\mathbf{A}$  : 電磁波を表すベクトルポテンシャル  $\mathbf{A} \propto \mathbf{E}$

$\mathbf{p}$  : 電子の運動量演算子  $\mathbf{p} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$

さらに変形して

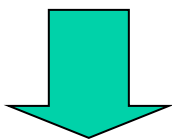
$$V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$$

例えば  $\hat{\mathbf{e}} = (1, 0, 0)$  なら

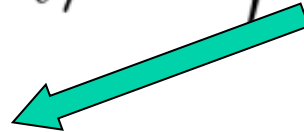
↑  
光の偏光方向の単位ベクトル。  $V : \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} = x$

## 双極子近似による吸収係数

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



$$\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* \hat{e} \cdot \mathbf{r} \psi_i d\mathbf{r}$$



「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、

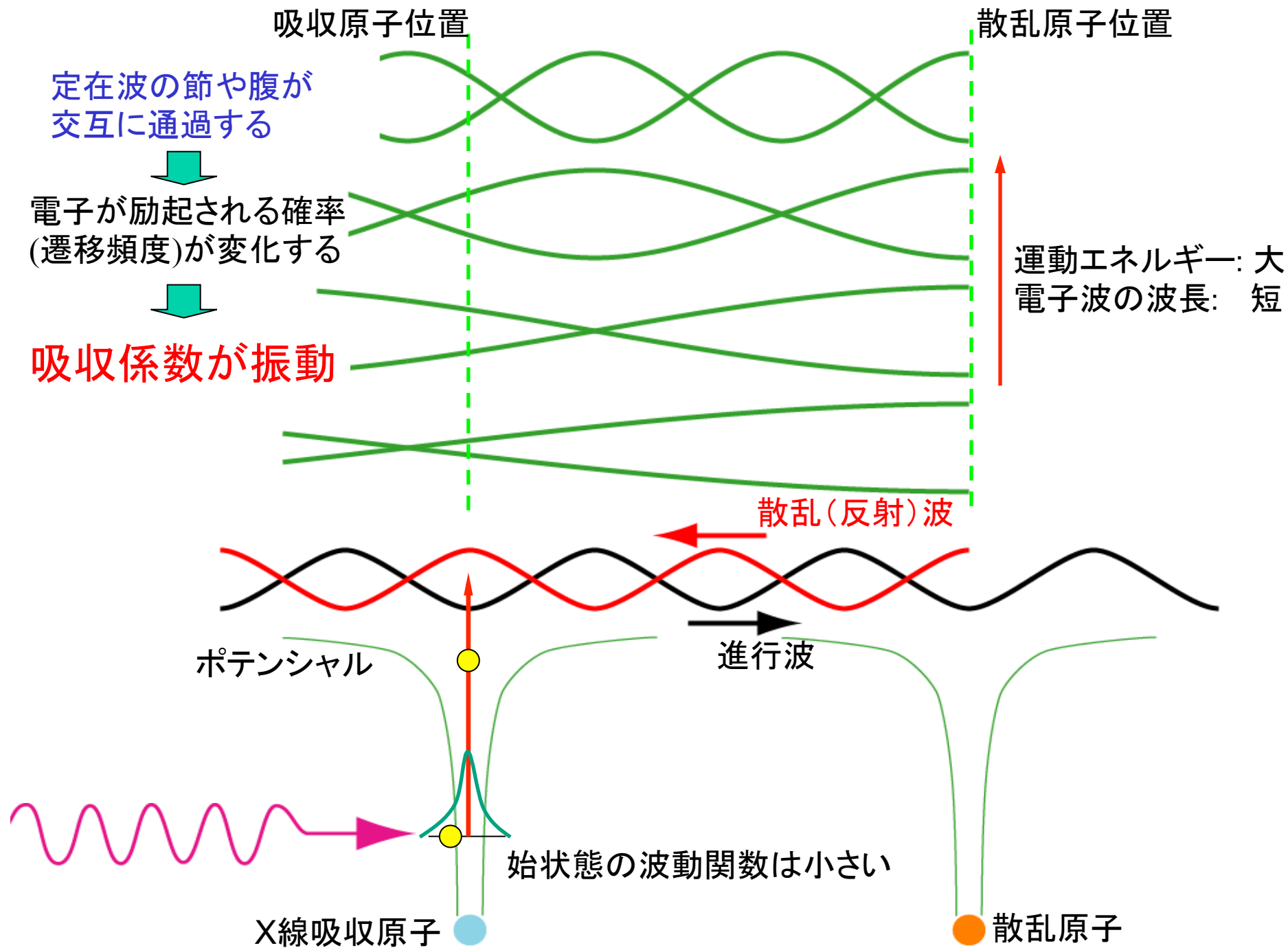
1) その波動関数は小さな範囲でだけ値を持つので、

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。

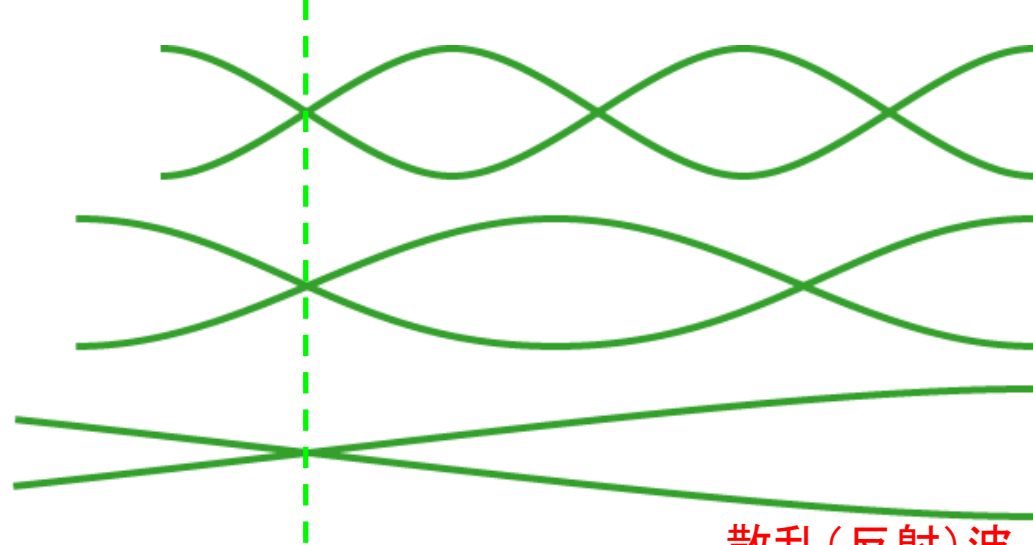
3) 「終」状態が、x 方向の奇関数の時、吸収が大きくなる  
偶関数の時、小さくなる。



吸収原子位置

散乱原子位置

反射で位相が180度回ると仮定



波長:  $\lambda$   
 $5\lambda/2 = 2R$

波数( $k=2\pi/\lambda$ ):  
 $k = 5\pi/2R$   
 $\Delta k = 2\pi/2R$

$3\lambda/2 = 2R$

$k = 3\pi/2R$   
 $\Delta k = 2\pi/2R$

$\lambda/2 = 2R$

$k = \pi/2R$

散乱(反射)波



周期:  $1/2R$   
 周波数:  $2R$   
 の振動



ポテンシャル

進行波

原子間距離:  $R$

フーリエ変換すると  
 原子間距離:  $R$ に対応した  
 位置にピークが現れる。

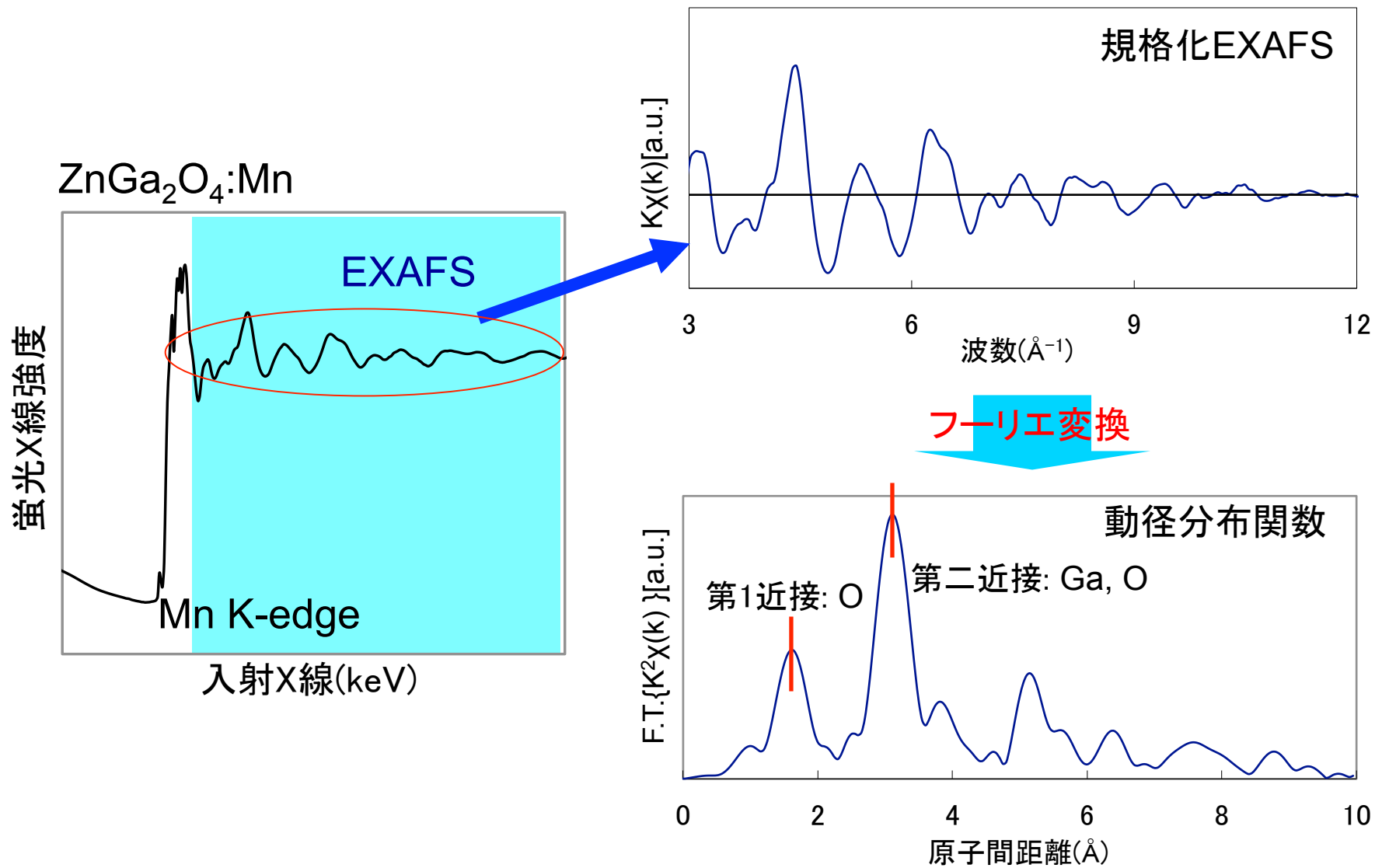
X線吸収原子



散乱原子

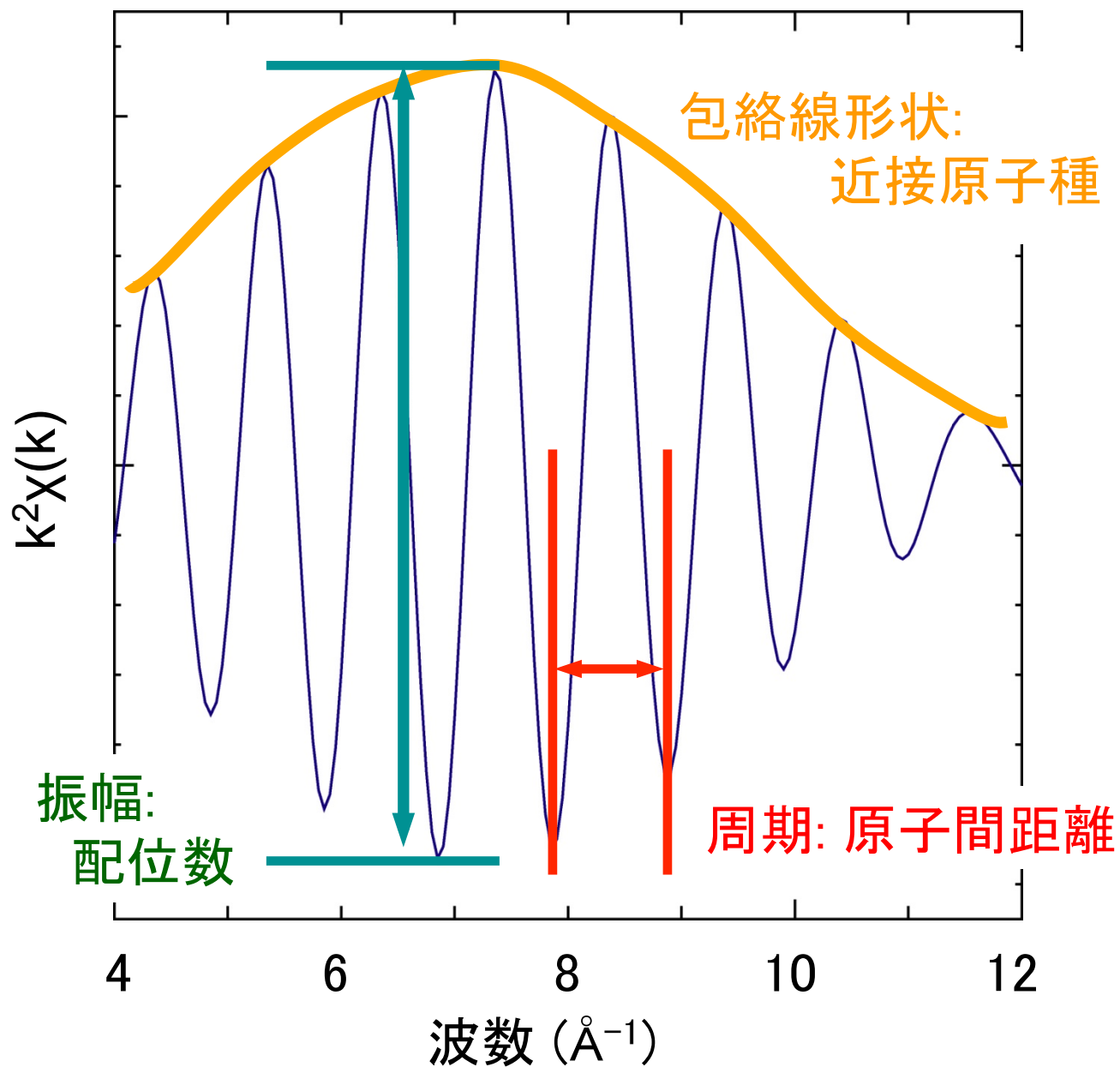


# EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)



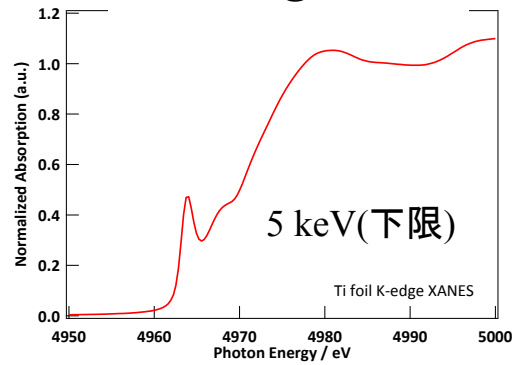
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

# EXAFSスペクトルに含まれる情報

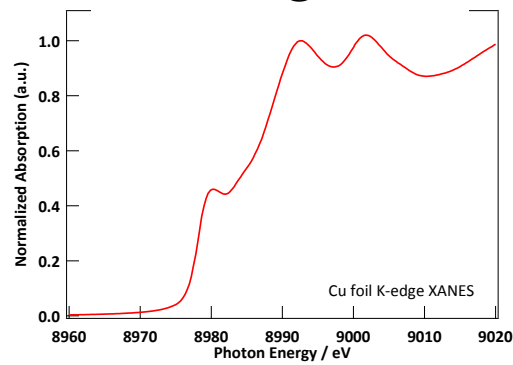


# 典型的な金属箔のスペクトル

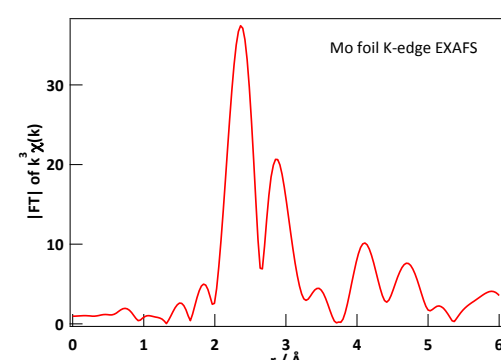
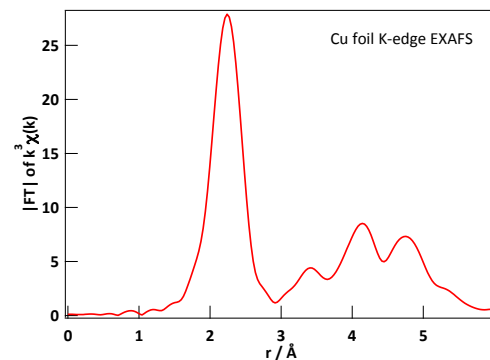
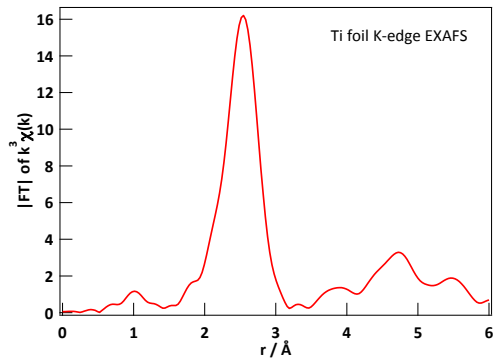
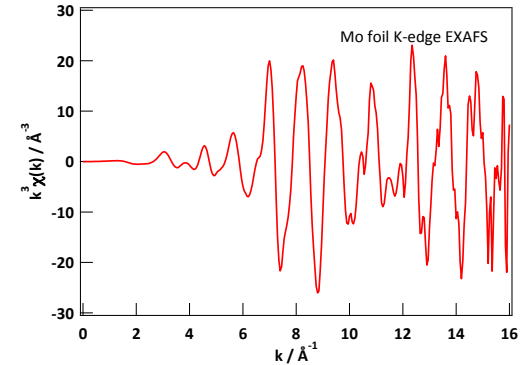
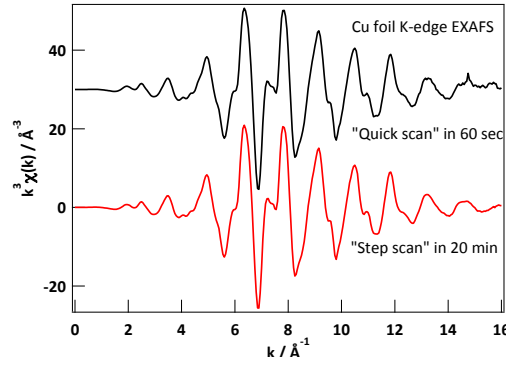
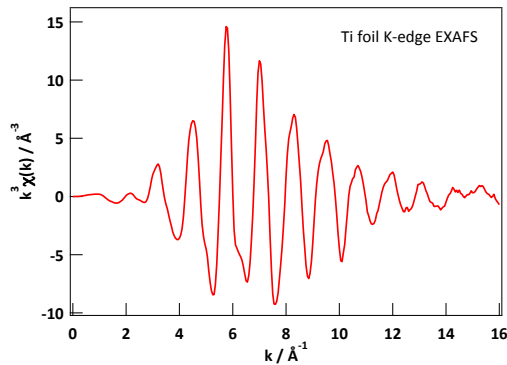
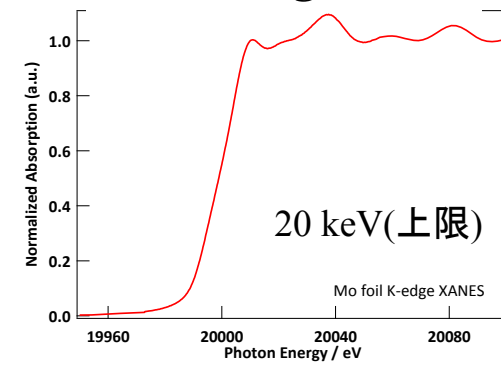
*Ti K-edge XAFS*



*Cu K-edge XAFS*

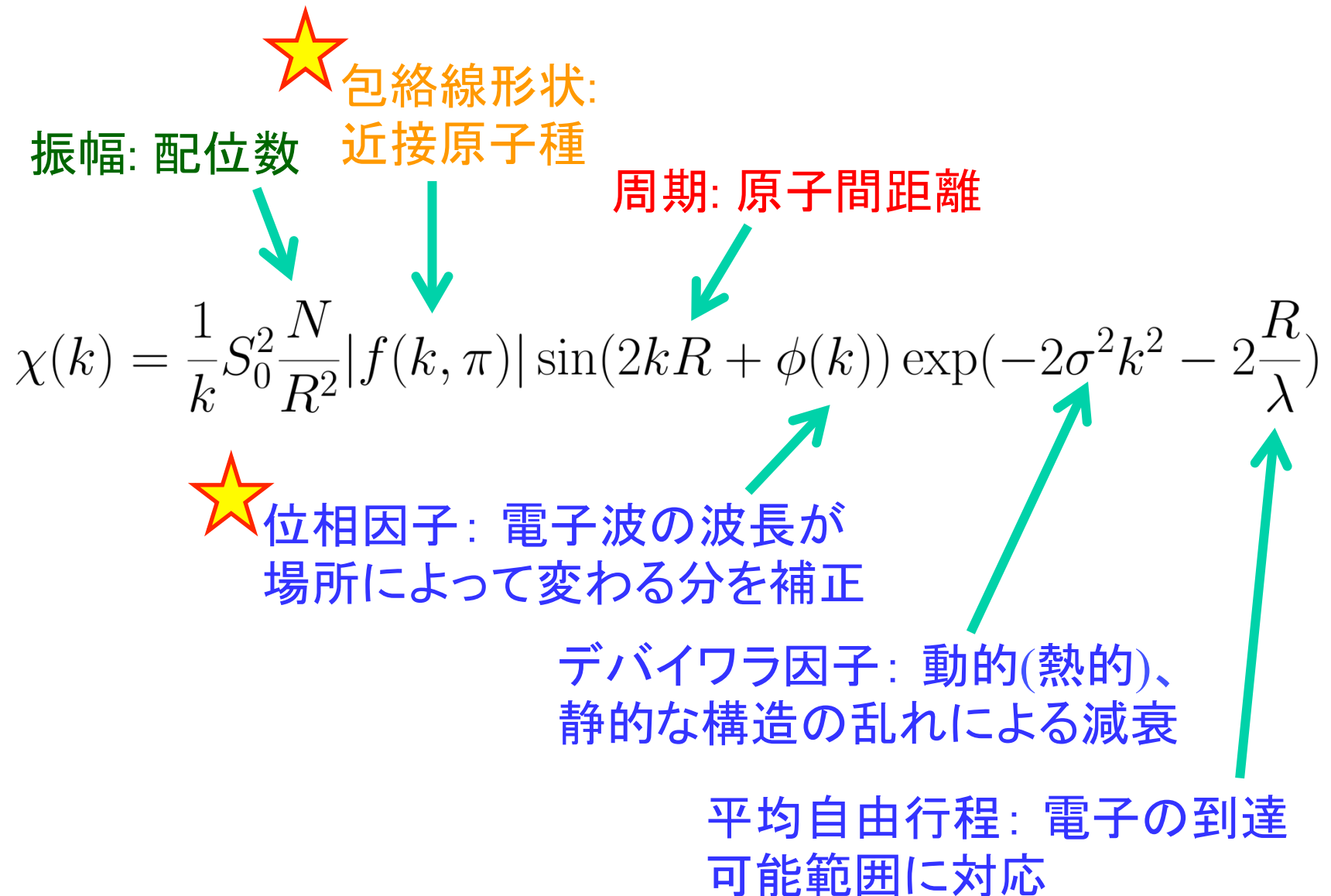


*Mo K-edge XAFS*

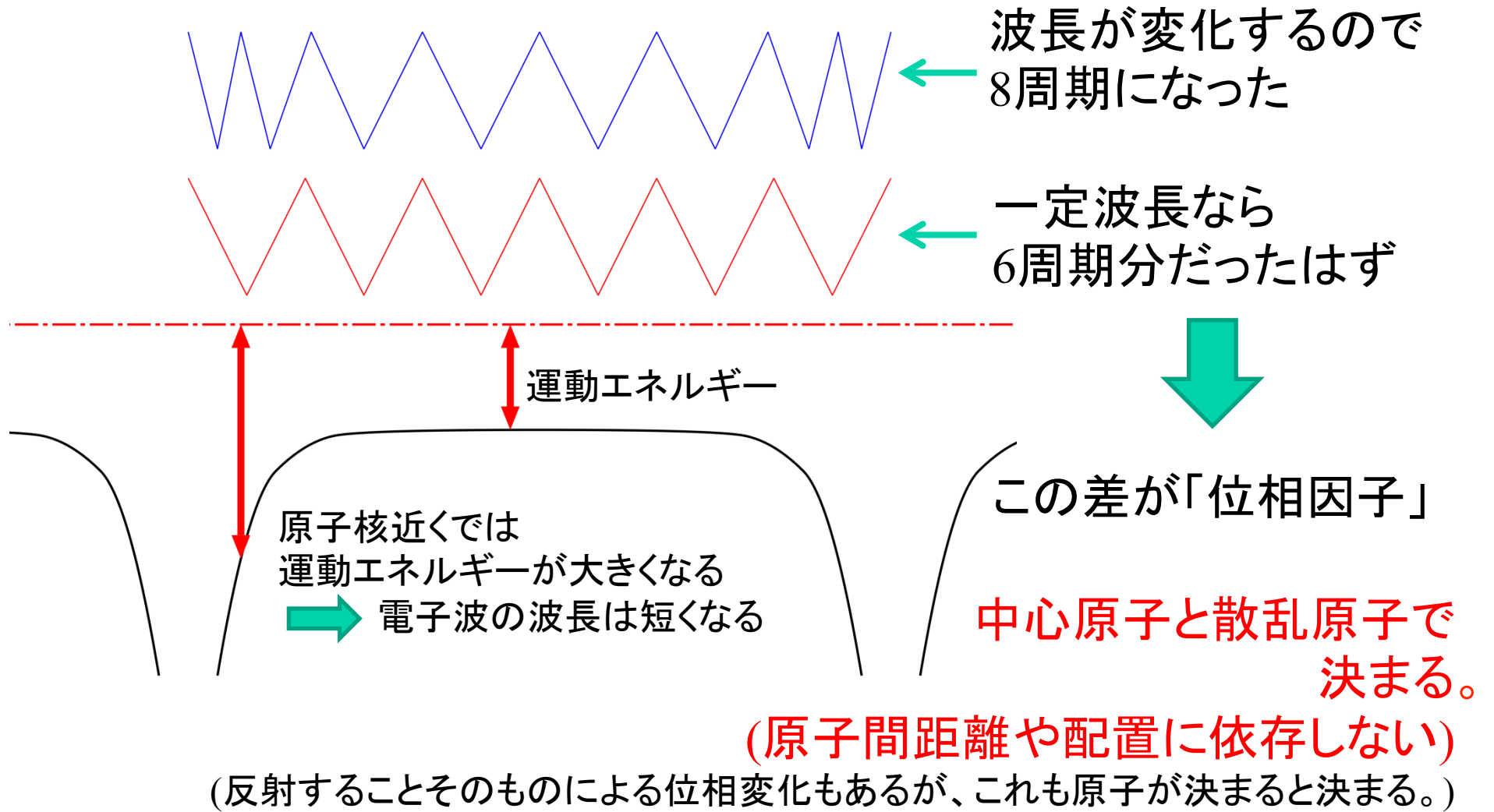




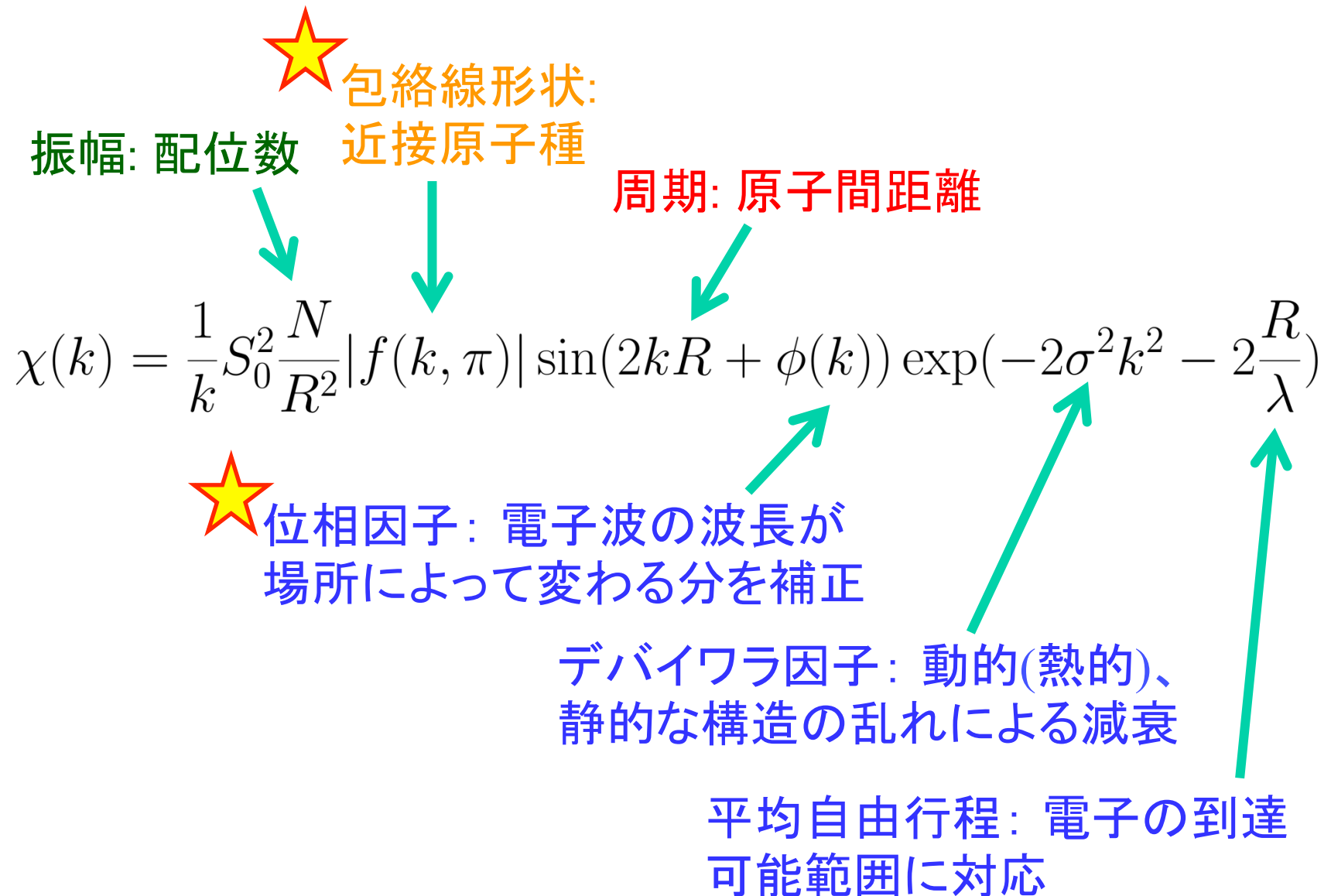
# EXAFSスペクトルに含まれる情報



# 位相因子の起源



# EXAFSスペクトルに含まれる情報



# 最も基本的な未知試料解析

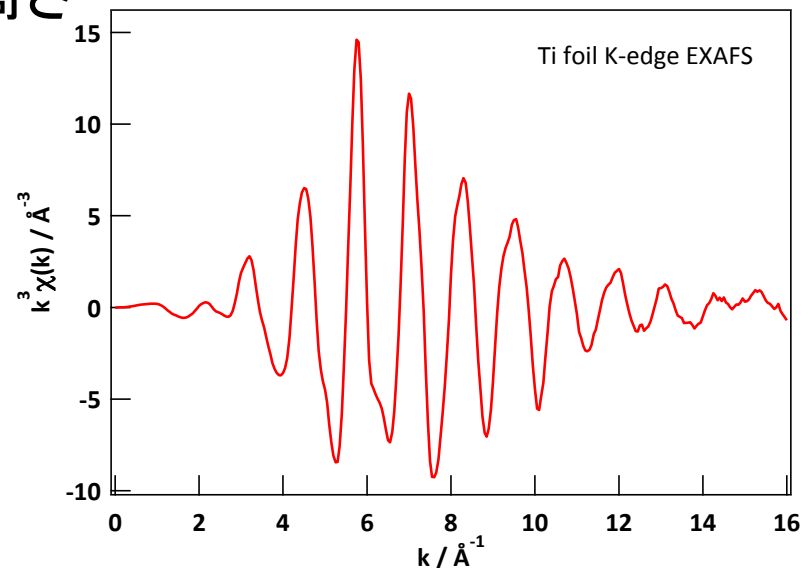
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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
- 振動のピーク的位置
- 振動の個々のピークの高さ



## 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。

## 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。

## 最も基本的な未知試料解析

---

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

(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。

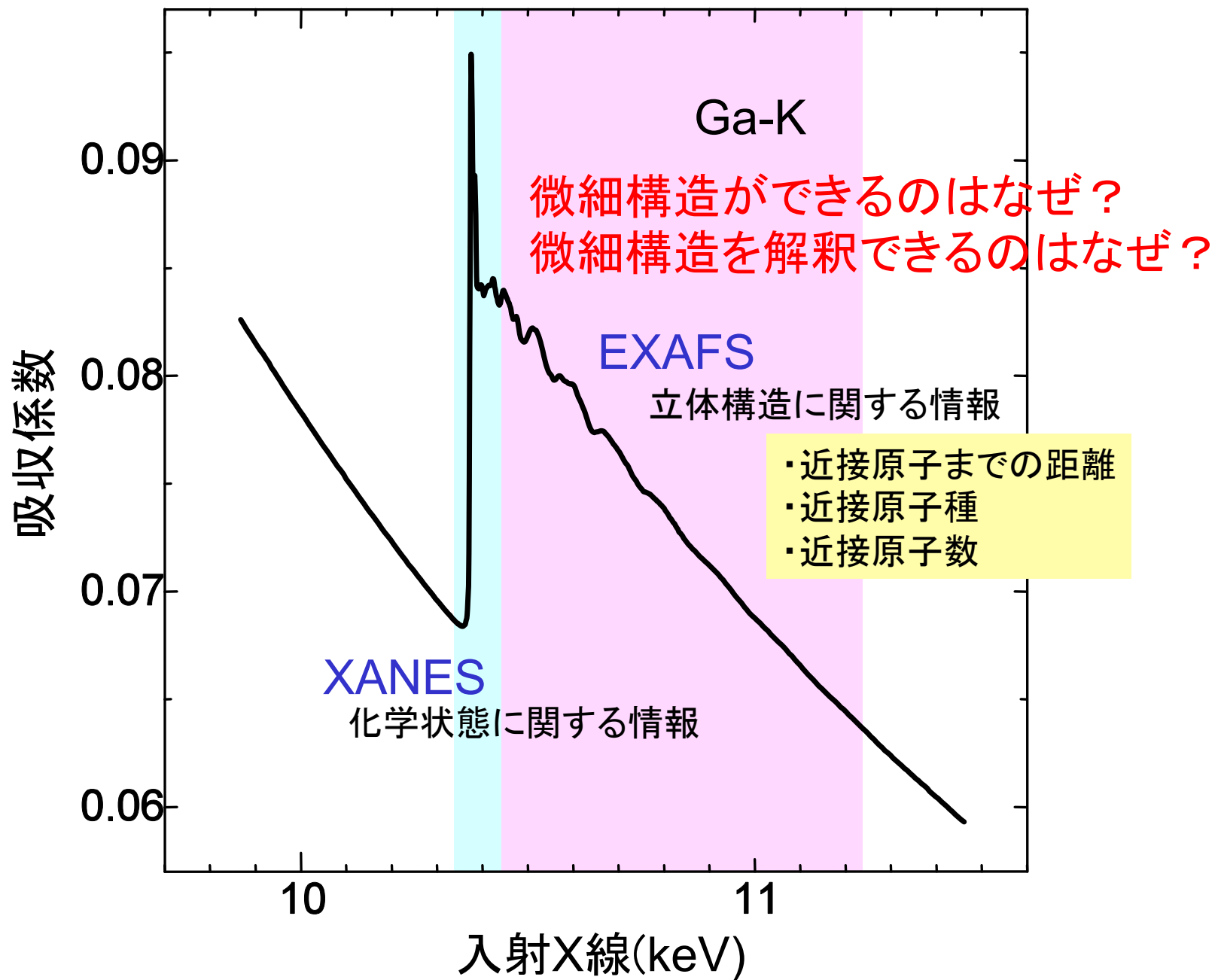
3) 構造未知の InGaAs を測定する。

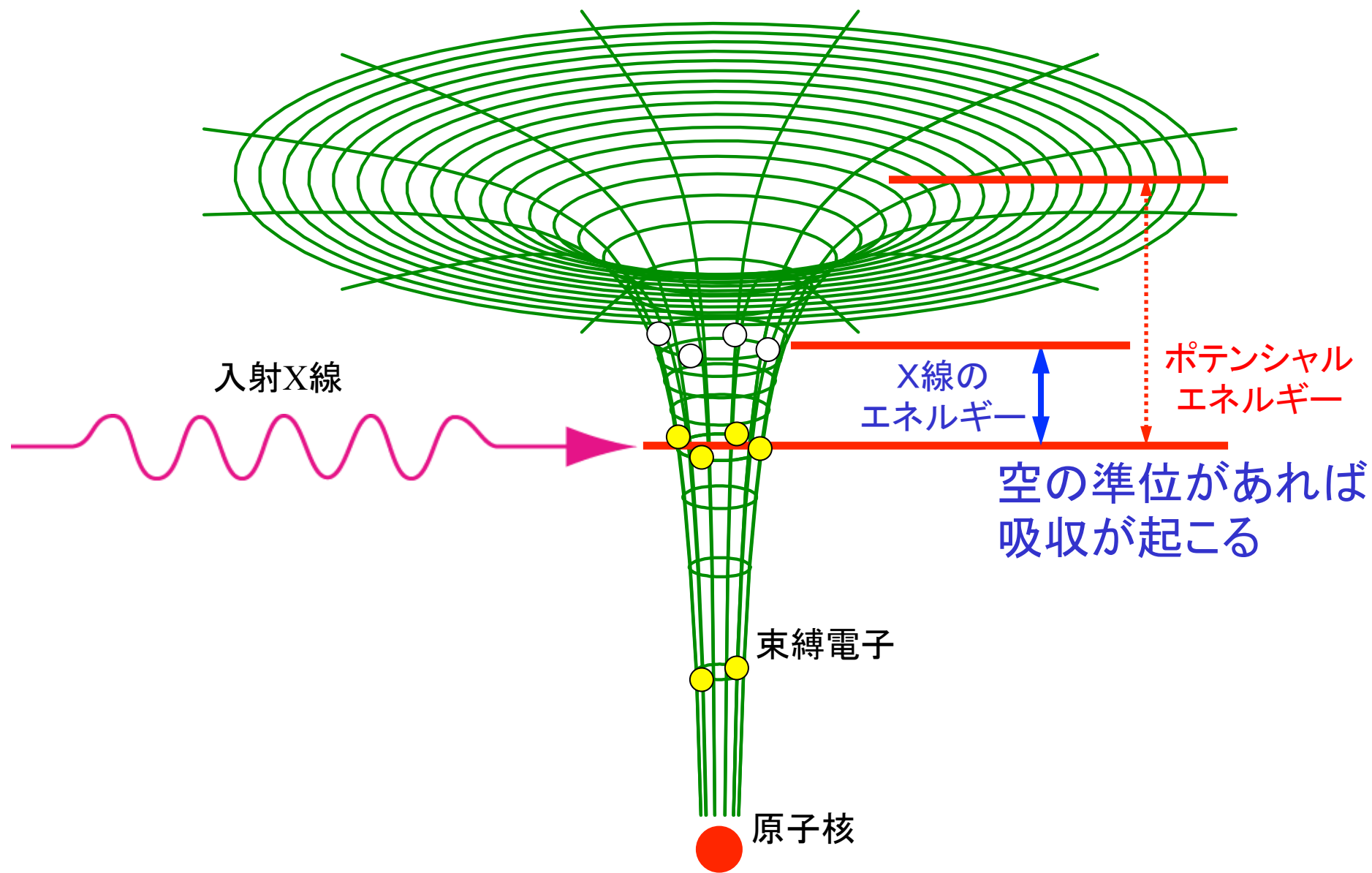
$S_0, f_{\text{As-In}}, f_{\text{As-Ga}}, \Phi_{\text{As-In}}, \Phi_{\text{As-Ga}}$  が分かっているので、

$\chi(k) = x \chi_{\text{As-In}}(k) + (1-x) \chi_{\text{As-Ga}}(k)$  と考えてフィッティングすると

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

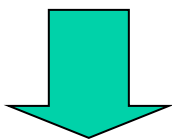




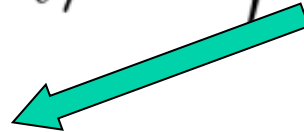


## 双極子近似による吸収係数

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



$$\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* \hat{e} \cdot \mathbf{r} \psi_i d\mathbf{r}$$



「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 (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results

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

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

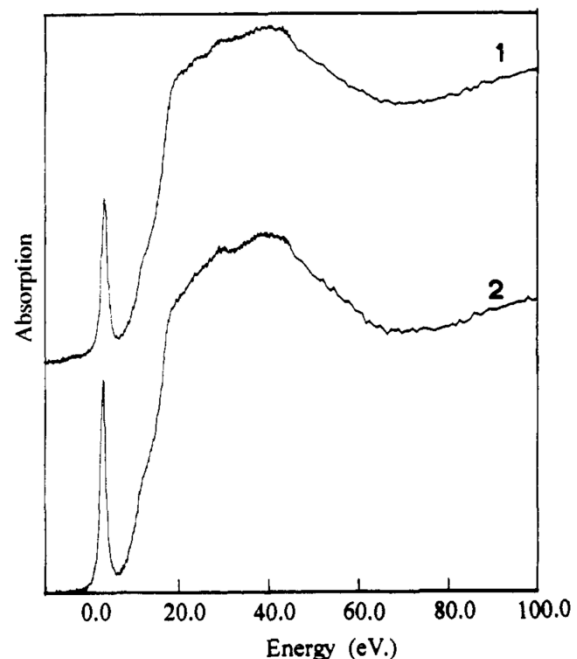


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSa] outgassed at 300 K; (2) [TSa] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

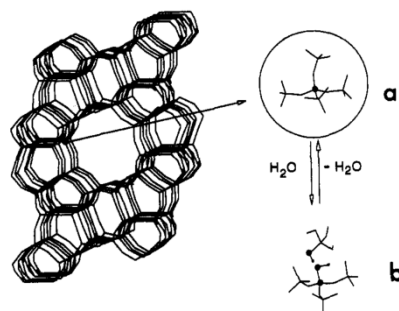


Figure 2. Silicalite framework where [TiO<sub>4</sub>] is substituting for a [SiO<sub>4</sub>] building unit. Inset a: [TiO<sub>4</sub>] unit surrounded by four [SiO<sub>4</sub>] units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti-O-Si bridge shown in a inset a (black balls indicate Ti(IV) and hydroxyl groups).

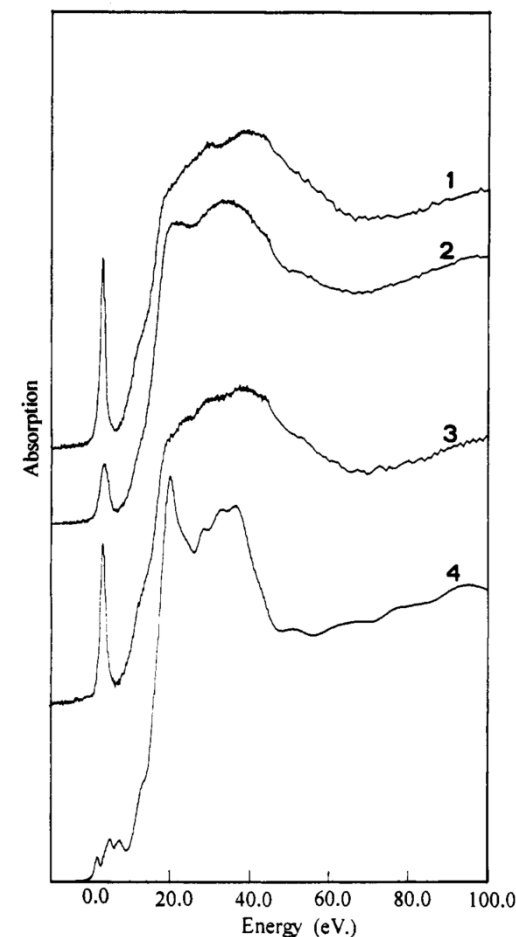
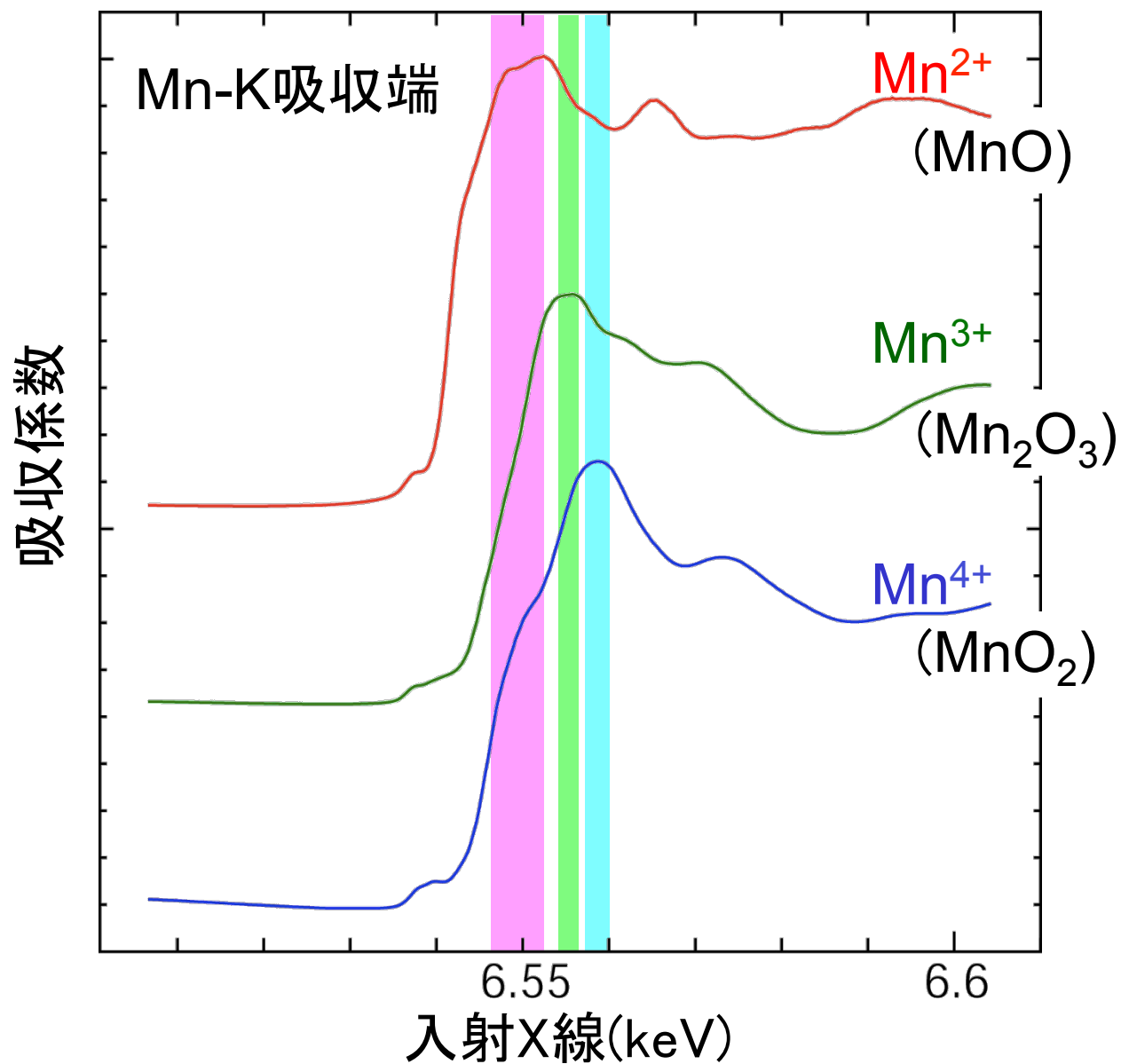


Figure 4. XANES spectra of [TSa] outgassed at 400 K, the effect of NH<sub>3</sub> adsorption and desorption: (1) [TSa] in vacuo; (2) after dosage of NH<sub>3</sub> (equilibrium pressure of 10<sup>4</sup> Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO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

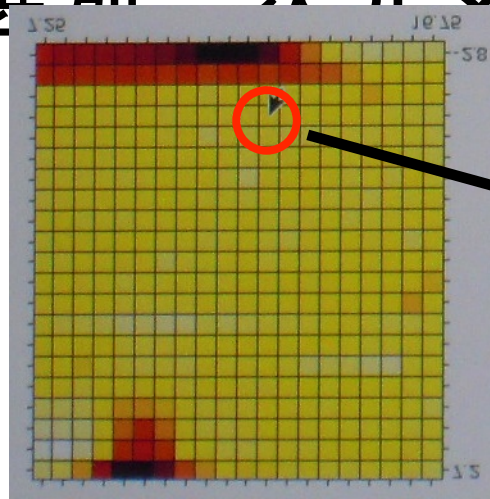
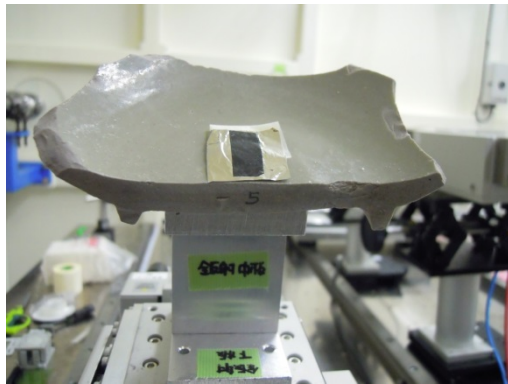
Tiはシリケートの骨格に入り4配位となる。  
その構造は吸湿・脱水で可逆的に変化する。  
アンモニアとの反応で可逆的にアナターゼに近い構造を作る。

# XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)の例

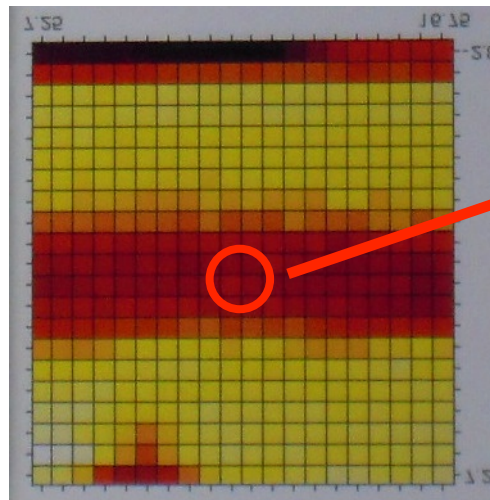
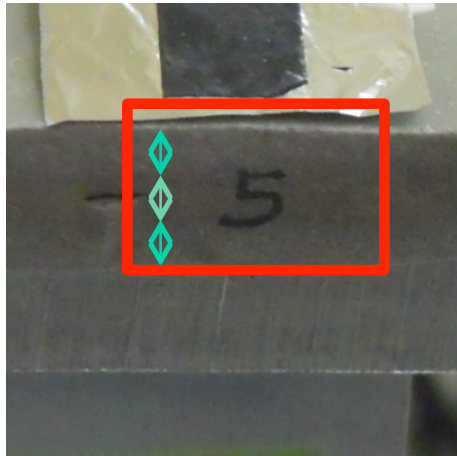


# 陶磁器に含まれる鉄

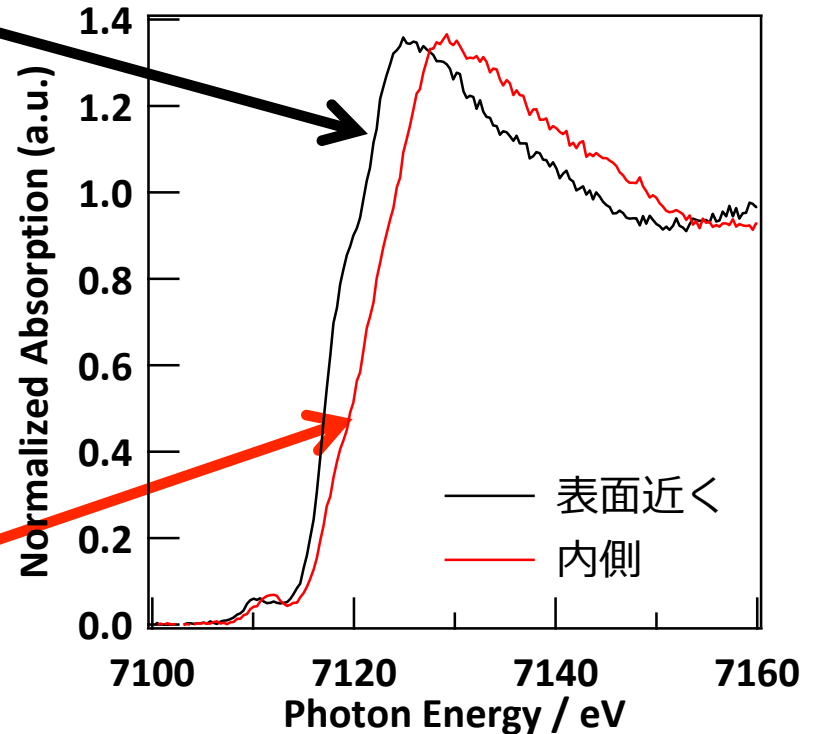
## 価数選別二次元マッピング



全Fe(8keV励起)



主にFe<sup>2+</sup>(7.12keV)



表面から Fe の還元  
が進行

# EXAFS測定に必要なX線

---

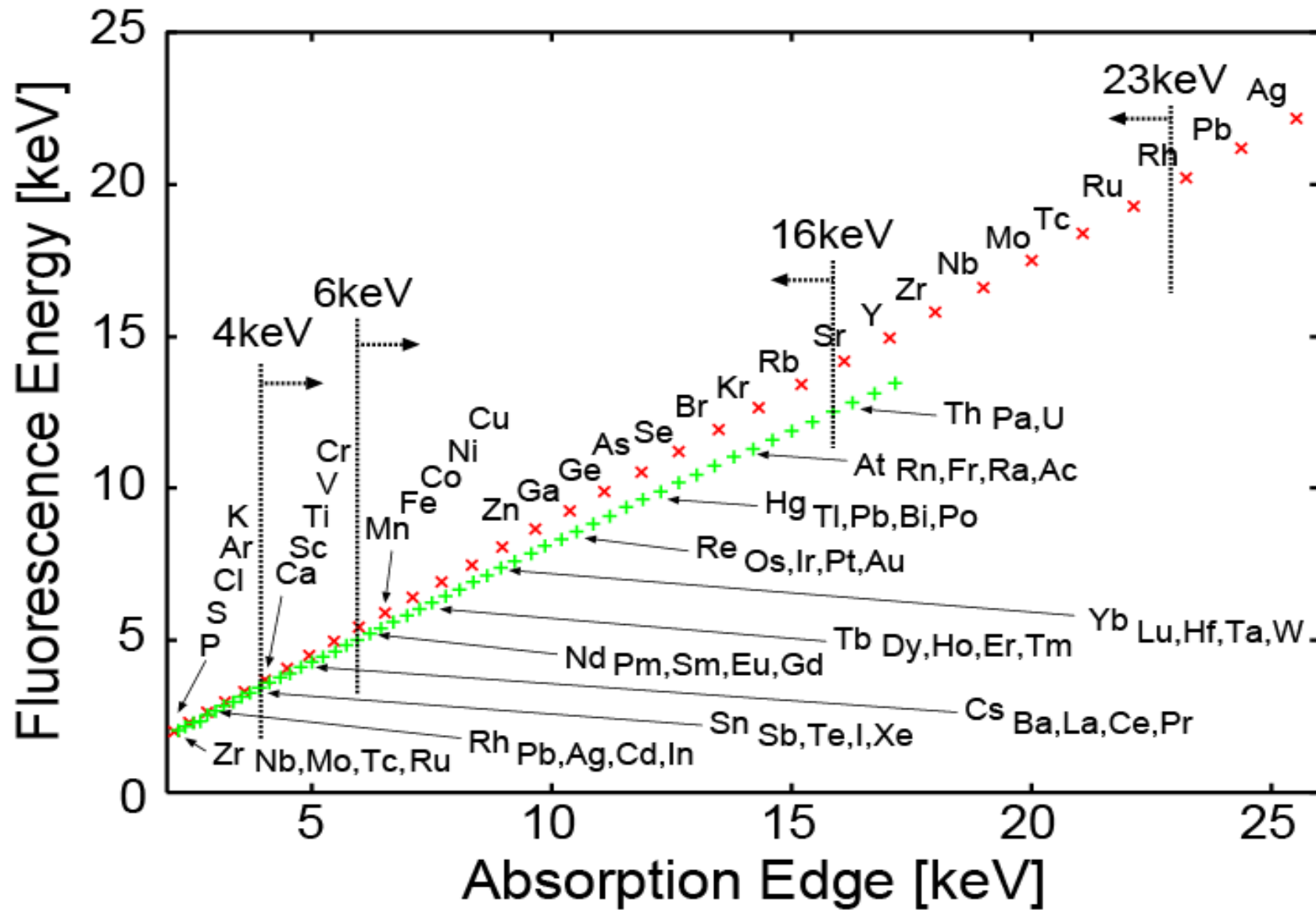
EXAFS測定: X線領域の吸収測定

- ・広いエネルギー範囲(500~1000eV)を  
をスキャンする必要がある。
- ・一つのスペクトルには数百の測定点  
が含まれる。



光源として、放射光が不可欠

# EXAFS測定可能な元素





END