

AthenaとArtemisを用いた EXAFSの解析方法の紹介

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
特任助教
塚田千恵

- X線吸収微細構造(XAFS)の中でも、広域XAFS(EXAFS)に関する解析方法に注目した内容を述べています。
- Bruce Ravel 博士により制作され、ネット上で無料で提供されているXAFSデータの解析ソフトウェアである **Demeter (Athena と Artemis を含むパッケージ)** を用いています。
- 本資料内の Demeter は、**64bit の 0.9.26版** です。なお、Demeter のバージョンは、随時に更新される可能性があります。
- Demeter のインストール方法、および、AichiSR の BL5S1 と BL11S2 のデータの開き方は、以下のURLの資料を参照してください。
http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/Demeter_install_data_reading.pdf
- 本資料内の EXAFS解析の手順や考え方が、他のXAFS経験者と異なる可能性は大いにありますので、解析の一例として捉えてください。
- Athena と Artemis の “基本的” な使い方を述べています。疑問が生じたときや更に詳しい内容を知りたいときは、「参考資料 (p.3)」のスライドに示しているURLの資料をぜひ参照してください。

- ◆ **Athena, Artemisの本家マニュアル 英語** (作成 : Bruce Ravel 博士)
<http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/index.html>
<http://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>
- ◆ **Athenaの本家マニュアルの日本語訳** (作成 : 京都大学 朝倉博行先生)
http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/asakura/ja/others/aug/
- ◆ **Athena, Artemisのチュートリアル** (作成 : 京都大学 朝倉博行先生)
http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/asakura/ja/others/dtj/
- ◆ **Athenaのインストール方法およびデータの開き方**
(作成 : AichiSR BL5S1, BL11S2 担当者)
http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/Demeter_install_data_reading.pdf
- ◆ **Athenaの便利な使い方** (作成 : AichiSR BL5S1 担当者)
http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/Athena_utilities.pdf

Demeter とは...

XAFS解析ソフトウェア Iffit を初心者でも扱いやすいように、Bruce Ravel 博士が GUI のソフトウェアとして開発したもの。

Athena (アテナ)



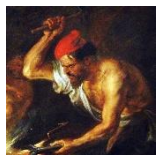
- 吸収端近傍XAFS (NEXAFS, XANES) スペクトルの各種処理
- Artemisで EXAFSスペクトルを解析するための条件決め (バックグラウンド処理、EXAFS振動の抽出、等)

Artemis (アルテミス)



- ATOMSを用いた結晶構造データによるFEFFファイルの作成
- FEFF (多重散乱理論に基づくXAFSの理論計算ソフト) による EXAFSスペクトルのフィッティング

Hephaestus (ヘパイストス)



- 対象元素の吸収端 や 蛍光X線 の各エネルギーの検索
- スペクトルに現れた未知の吸収端に由来する元素の検索、等

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「**吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$** 」と「**バックグラウンド (スプライン曲線)**」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「**kの範囲などの条件**」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「**Rの範囲などの条件**」を決定する

Artemis

- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFSスペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【未知試料】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①~③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する

Athenaでの「EXAFS解析の基礎的な考え方」で用いるデータ

- CuO-EXAFS.dat
- Cu-foil.dat

AthenaとArtemisでの「EXAFS解析の具体例」で用いるデータ

- AuFoil.dat
- Au100.dat
- Au200.dat
- Au300.dat
- Au400.dat

※ Cu関係の datデータ は **AichiSR BL5S1** で取得しました。データ形式は 9809フォーマット (p.9) です。AichiSR BL6N1, BL11S2 も同データ形式です。

※ Au関係の datデータ は **KEK** の **仁谷浩明先生**からご提供いただきました。**SPring-8 BL01B1** で取得されたデータで、9809フォーマットです。

※ 全て「**透過法**」で得られたデータです。



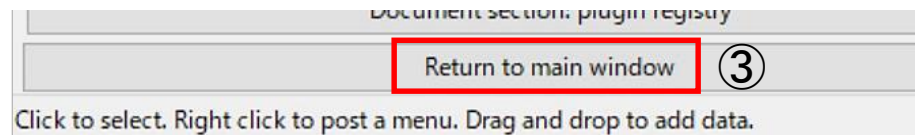
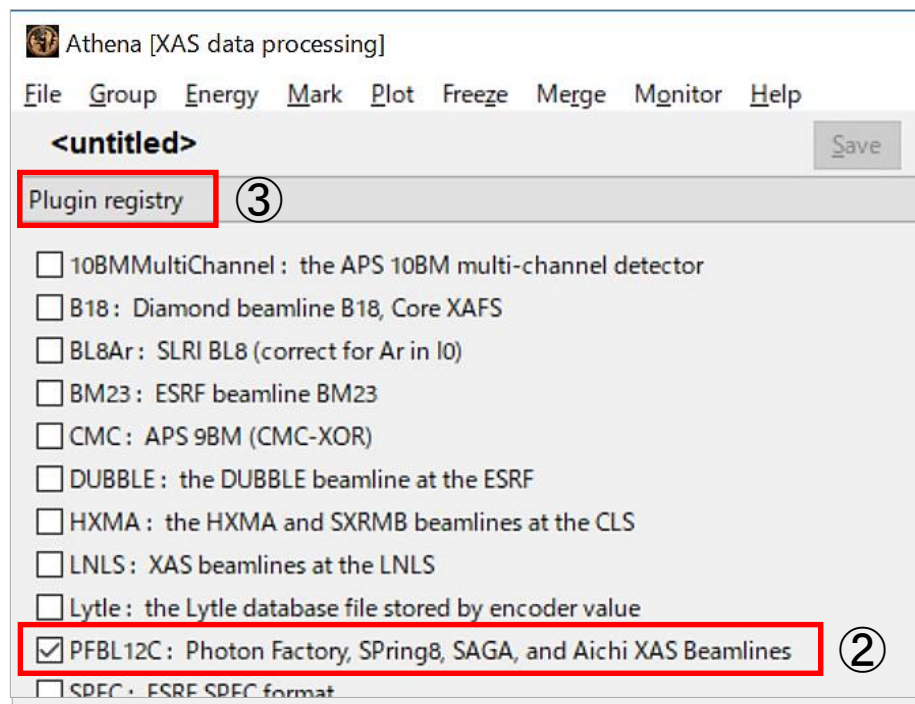
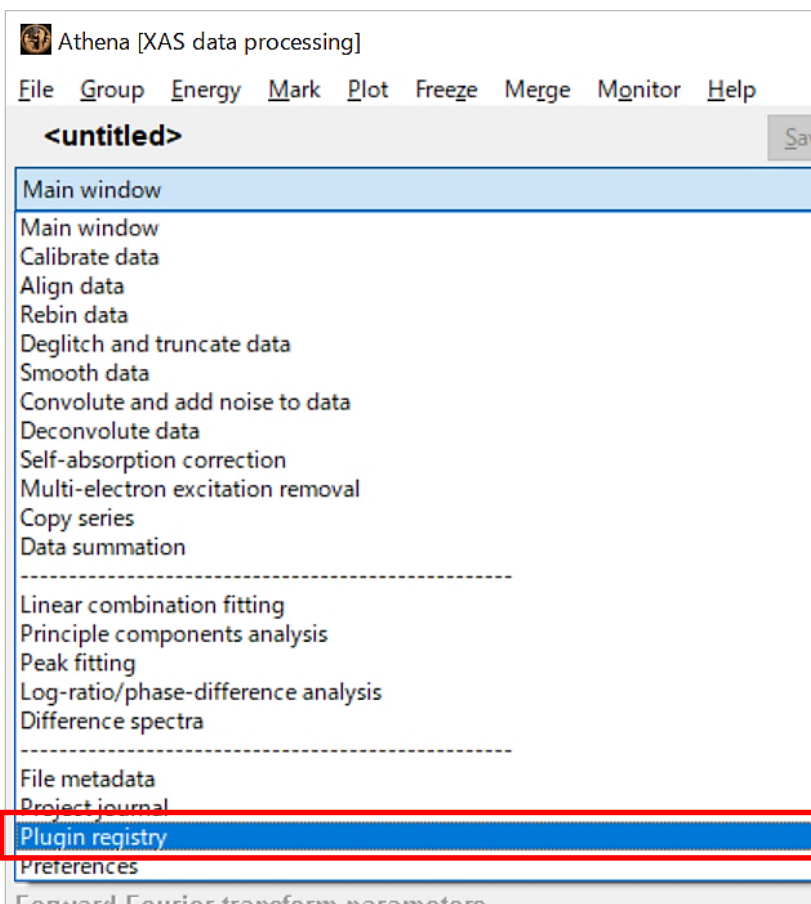
Athenaの使い方

～EXAFS解析の前準備～

プラグイン(PFBL12C)の有効

プラグインを有効にして、Athenaでデータを読み込めるようにする。

- ① [Main window] を左クリックして [Plugin registry] を選択する
- ② [PFBL12C : Photon Factory, SPring-8, SAGA, and Aichi XAS Beamlines] に☑を入れる
- ③ 左下の [Return to main window] を左クリック、もしくは、左上の [Plugin registry] を [Main window] に変更して、メインウィンドウに戻る



データ形式 (9809フォーマット)

ヘッダ部

```
9809      AichiSR  BL5S1↓
170615-CuO-2  17.06.15 12:50 - 17.06.15 12:52↓
Ring :    1.2 GeV    0.0 mA -    0.0 mA↓
Mono :    Si(111)   D= 3.13553 Å Initial angle= 13.15937 deg↓
BL5S1    Aux input  (2)  Repetition= 1    Points= 4447↓
Param file : DUMMYNAME.prm  energy axis (2)  Block = 1↓
```

↓

Block	Init-Eng	final-Eng	Step/eV	Time/s	Num↓
1	8684.36	10084.36	0.31	0.02	4448↓

↓

ORTEC(0) NDCH = 4↓

データ部

Angle(c)	Angle(o)	time/s	1	2	3↓
Mode	0	0	1	2	2↓
Offset	0	0	7026.100	12038.000	9392.300↓
13.15936	13.15941	0.0244	14815474	45922662	7462088↓
13.15894	13.15898	0.0244	14815474	45922662	7462088↓
13.15853	13.15856	0.0244	14809274	45905662	7461578↓
13.15811	13.15815	0.0244	14795474	45869762	7456268↓
12.15760	12.15774	0.0244	14700974	45905262	7462190↓

角度 (指示値) 角度 θ (実測値) 測定時間 各検出器の強度

- ・ 分光結晶の種類
- ・ 格子面間隔 d

d [Å] と θ [deg] から 入射X線のエネルギー E [eV] を算出する。【プラグインの☑が必要】

$$E = \frac{12398.52}{2d \cdot \sin\theta}$$

E : 入射X線のエネルギー [eV]

d : 分光結晶の格子面間隔 [Å]

θ : 分光結晶に対する入射光の視射角 (分光器の角度) [deg]

[Energy]

energy_attained に◎が付いていることを確認する。

energy_requested energy_attained time i0 i1 6

Energy Numerator Denominator

Natural log Invert Multiplicative constant 1

Data type $\mu(E)$ Energy units eV Replot

Energy kjdqz.energy_attained

$\mu(E)$ $\ln(\text{abs}((\text{kjdqz.i0}) / (\text{kjdqz.i1})))$

Preprocess Rebin Reference

Import reference channel

energy_requested energy_attained time i0 i1 6

Numerator Denominator

Replot reference Natural log Same element

OK Cancel About

- ・透過法 → を入れる
- ・その他 → を外す

[Numerator] (分子)

[Denominator] (分母)

の位置はBL毎で異なるため、利用したBLで確認してください。

透過法で測定する場合、

I_0 : 入射X線の強度

I : 透過X線の強度

μ : 線吸収係数

t : 試料の厚さ

とすると、

$$\mu t = \ln \frac{I_0}{I}$$

と表せるため、[Natural log] にを入れる。

[Data type]

$\mu(E)$: EXAFSも解析可能

xanes : NEXAFS (XANES)

のみの解析可能

計算式が合っているかを確認する。(i0とi1の前の英字はランダムに表示されるため、本図(kjdqz.)と異なっても問題ない。)

- 測定データをデスクトップ(もしくは、Cドライブ)に保存する
(2バイト文字を使ったフォルダ内に保存するとデータが開けません！)
- File → Import data → CuO-EXAFS.dat → 開く
- データを Athena の白枠部分 (p.13 ⑥) にドラッグする
- 下図のように設定した後、左下の [OK] を押す

Athena: Column selection

Select range Clear numerator Pause plotting

energy_requested energy_attained time i0 i1 6

Energy

Numerator

Denominator

Natural log Invert Multiplicative constant 1

Save each channel as its own group

Data type $\mu(E)$ Energy units eV Replot

Energy fdunw.energy_attained

$\mu(E)$ $\ln(\text{abs}((\text{fdunw.i0}) / (\text{fdunw.i1})))$

Preprocess Rebin Reference

[Energy] → energy_attained
に●を入れる

[Numerator] → i0 に☑を入れる

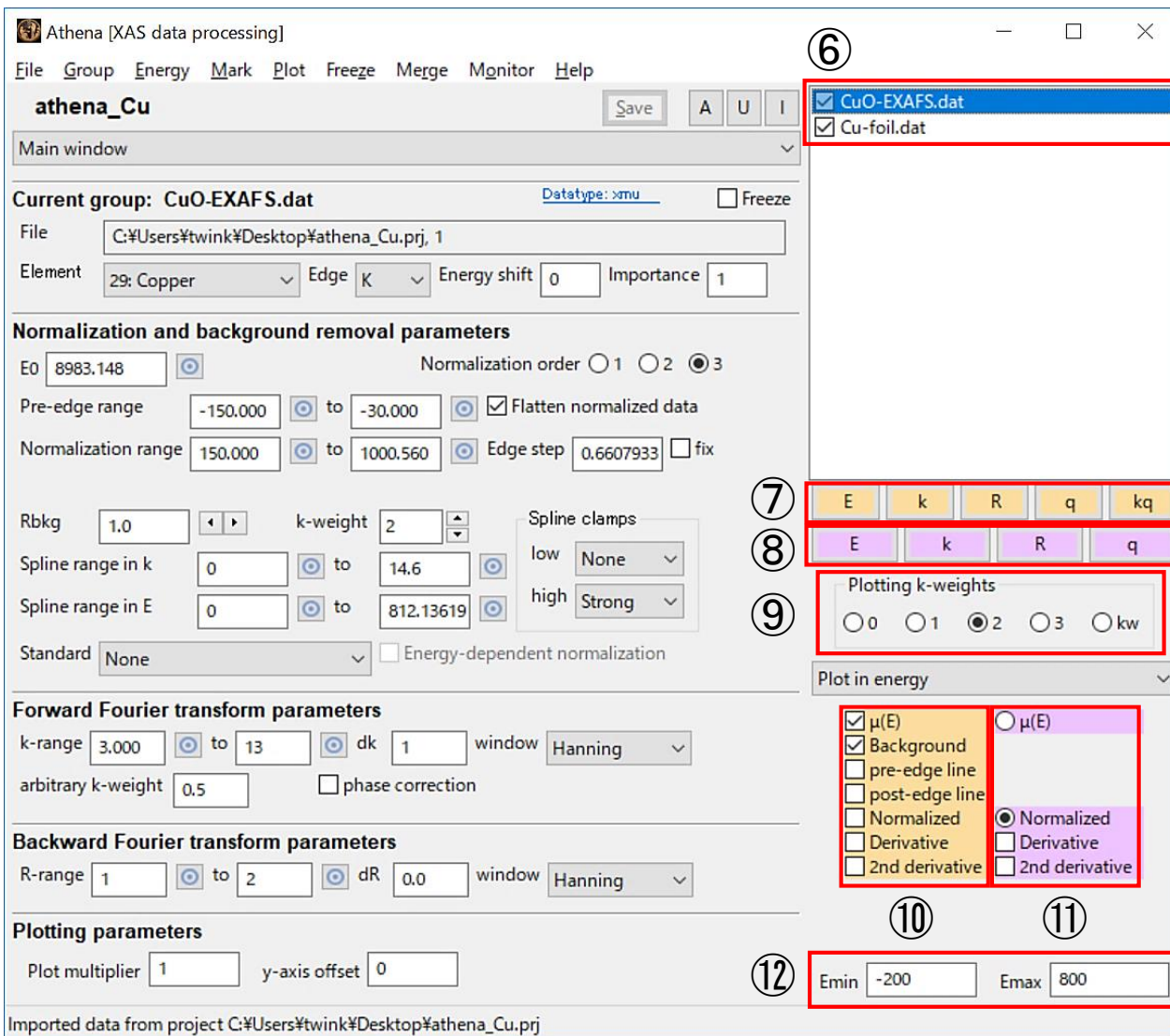
[Denominator] → i1 に☑を入れる

[Natural log] → ☑を入れる

[Data type] → $\mu(E)$ にする
(xanes を選ぶとEXAFS解析が行えません！)

他の配布データ (p.6) の設定も同様です。

計算式が合っているかを確認してください。



⑥ 開いたデータのリスト

⑦ ⑥で青色反転したデータのみをグラフに表示

- E : エネルギー
- k : EXAFS振動
- R : フーリエ変換
- q : 逆フーリエ変換
- kq : kとqを同時に表示

⑧ ⑥でを入れたデータをグラフに表示 (各記号の意味は⑦と同じ)

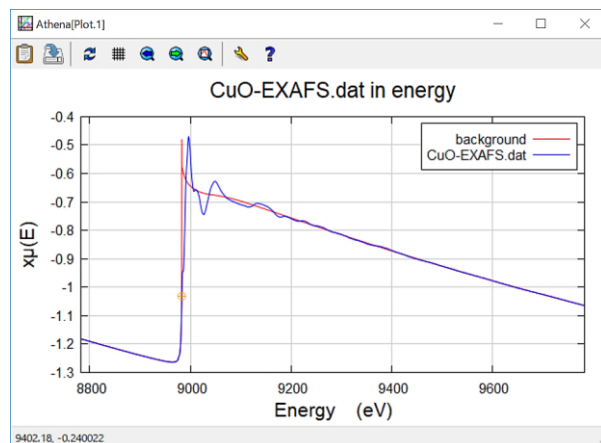
⑨ kで表示させる時の重み付け ($k^n \chi(k)$ のn)

⑩ ⑦の表示条件

⑪ ⑧の表示条件

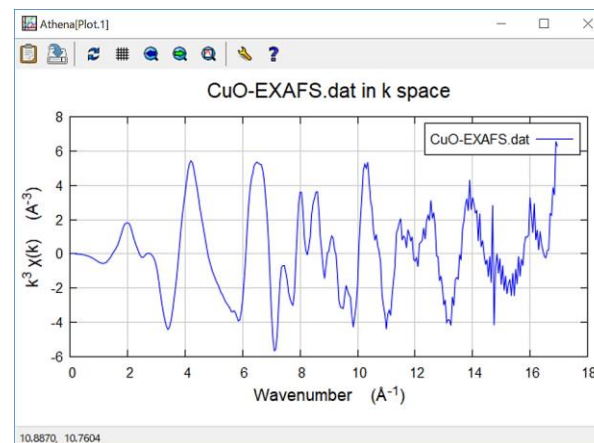
⑫ グラフの表示範囲

E



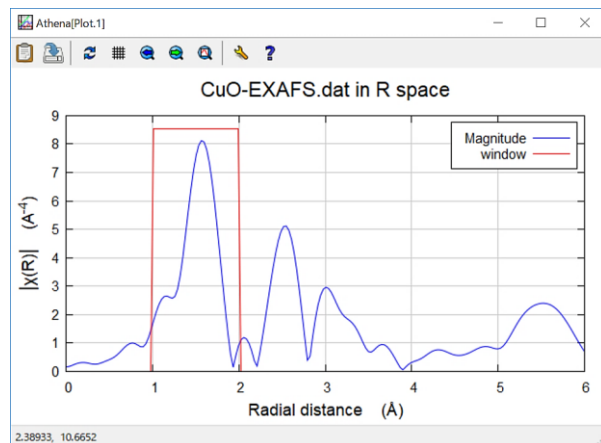
- XAFSスペクトル
- NEXAFSスペクトル, XANESスペクトル (表示するエネルギー範囲が短いとき)

k



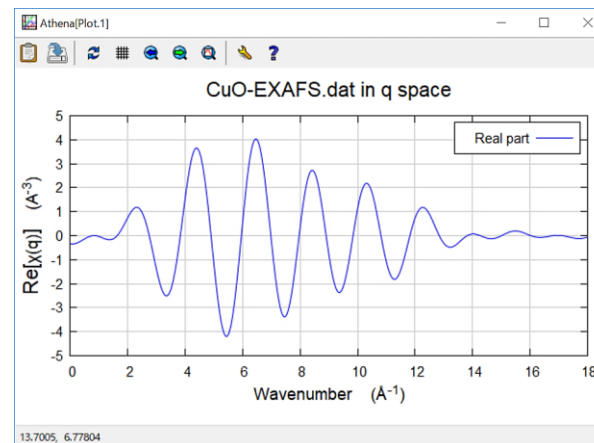
- EXAFS振動
- EXAFSスペクトル

R



- 動径構造関数 (XAFS特有の呼び方)
- 動径分布関数 (一般的な呼び方)

q



- 動径構造関数に窓関数をかけてフーリエ変換して得られたEXAFSスペクトル

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「**吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$** 」と「**バックグラウンド (スプライン曲線)**」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「**kの範囲などの条件**」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「**Rの範囲などの条件**」を決定する

Artemis

- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFSスペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【未知試料】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①~③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する

Athenaでは **EXAFS振動** を抽出する式が以下のように表されるため、 $\mu_0(E_0)$ を決定する必要がある。

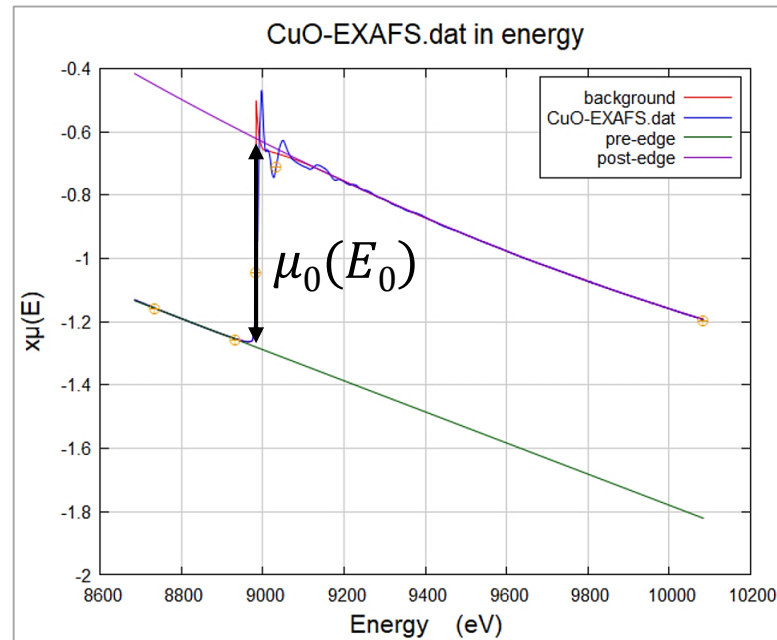
$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$

$\chi(k)$: **EXAFS振動**

$\mu(E)$: 吸収スペクトル

$\mu_0(E)$: 単純な原子のX線吸収スペクトル

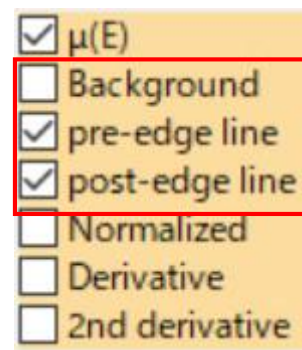
$\mu_0(E_0)$: 吸収端におけるエッジジャンプ










- E0(吸収端)のエネルギーの小数点以下の値を消す (EXAFS解析を行う場合にオススメ。Athenaでは1次微分したピークトップにE0が自動設定される)

- 右下の黄色の枠

Background → を外す
 pre-edge line → を入れる
 post-edge line → を入れる

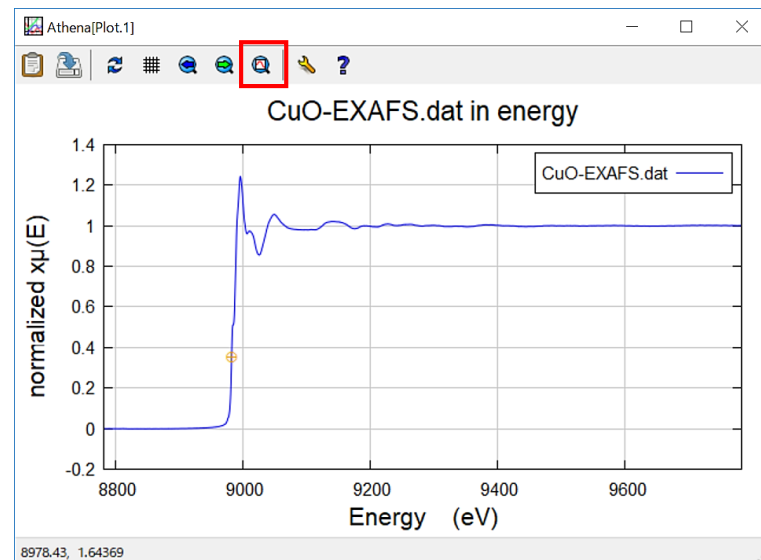


- Normalization order → 3 (2次関数)
- Pre-edge range → -250 ~ -50 (E0からの相対値)
- Normalization range → 50 ~ 1100 (同上)
-  を押してグラフ上をクリックすると、その位置が設定点になる (表示範囲が短い場合は、グラフ上部の  を押すと全体が表示される)

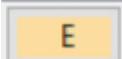
E0 8983  Normalization order 1 2 3
 Pre-edge range -250  to -50  Flatten normalized data
 Normalization range 50  to 1100  Edge step 0.6587108 fix

- スペクトルの規格化のパラメータが問題ないことを確認するために、
 右下の黄色の枠の Normalized を左クリックして、XAFSスペクトルを表示する

- $\mu(E)$
- Background
- pre-edge line
- post-edge line
- Normalized
- Derivative
- 2nd derivative



AthenaでのEXAFS解析の手順 や 各パラメータの考え方について、**CuO-EXAFS.dat** を用いて説明する。

- CuO-EXAFS.dat を左クリックして青色反転させる
-  を左クリックする

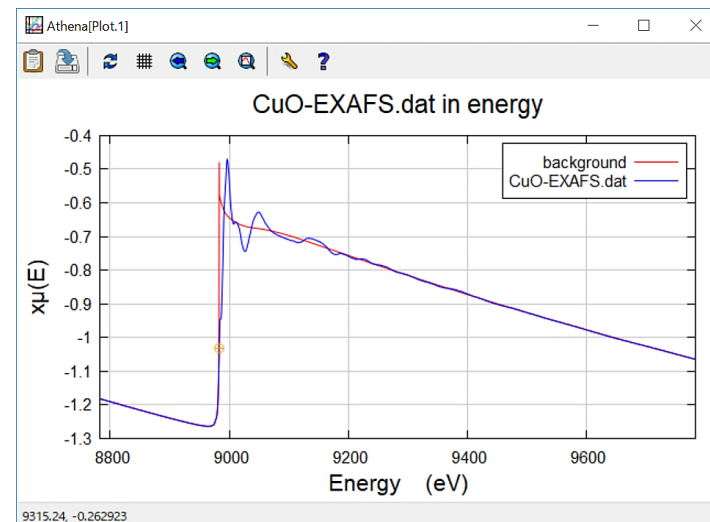
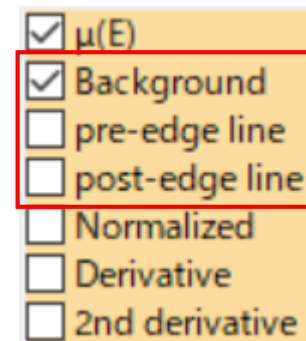
- 右下の黄色の枠

Background → を入れる

pre-edge line → を外す

post-edge line → を外す

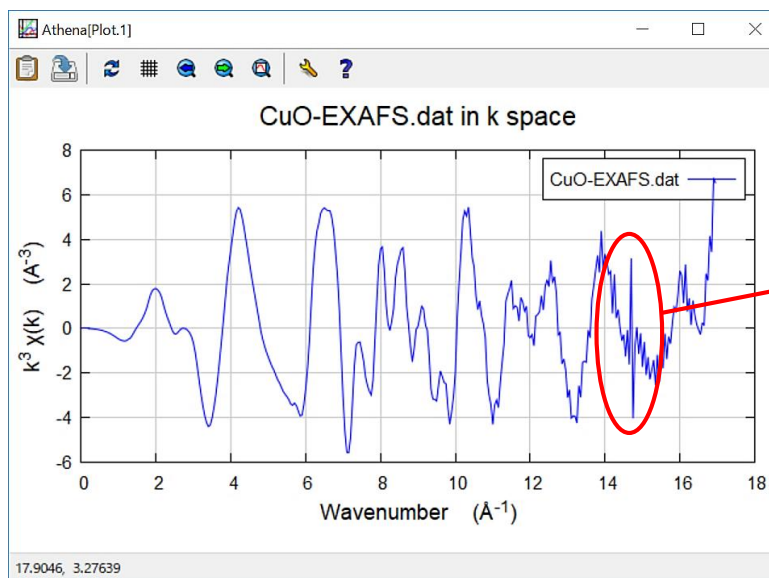
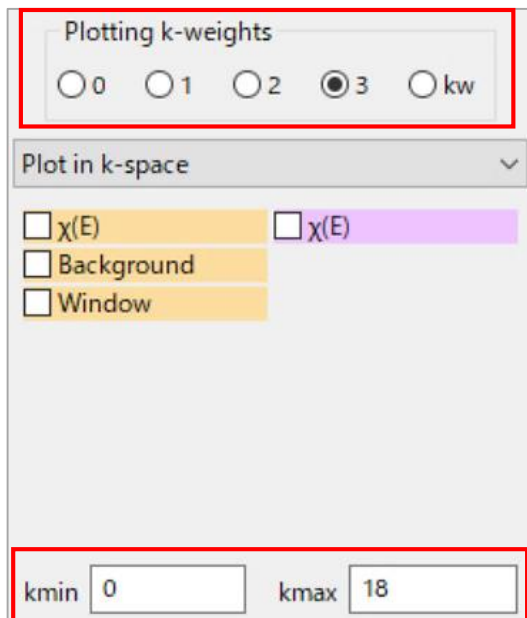
- 右図の**赤線**はスプライン曲線である。
本解析でのスプライン曲線は、
EXAFS振動の抽出のために測定データから差し引くバックグラウンド (単純な原子のX線吸収スペクトルの近似曲線) のことを指す



バックグラウンドの決定 (Spline range の決定手順) ¹⁹

スプライン曲線（バックグラウンド）をデータから差し引くための **Spline range** を決定する手順は以下の通りである。

- (1) Plotting k-weights を 3 にする
(但し、**散乱原子** が **軽元素** の場合は 2、**金属** の場合は 3 を選択することが目安)
- (2) **k** を押した後、k の表示範囲を kmin 0、kmax 18 にする
- (3) k のスペクトルに、**試料**由来のノイズがどこから含まれるか、算段を付ける (p.20)
- (4) k のスペクトルに、**測定**由来のノイズがあるかを確認する (p.21)



測定由来の
ノイズ

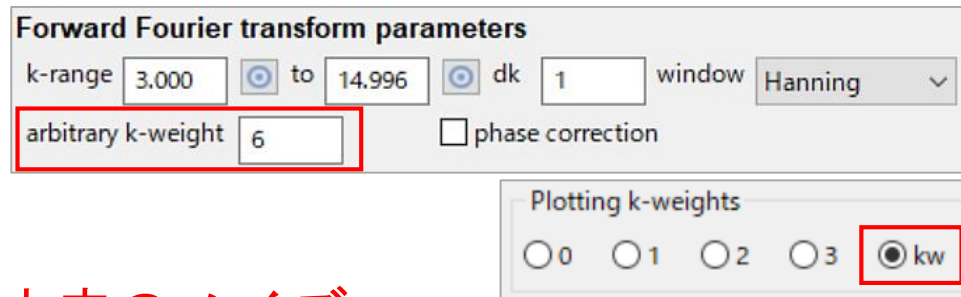
バックグラウンドの決定 ((3)試料由来のノイズ判断) ²⁰

- CuO-EXAFS.dat の **試料由来のノイズ**が入ってくる k の範囲の算段を付けるために、**Forward Fourier transform parameters** で

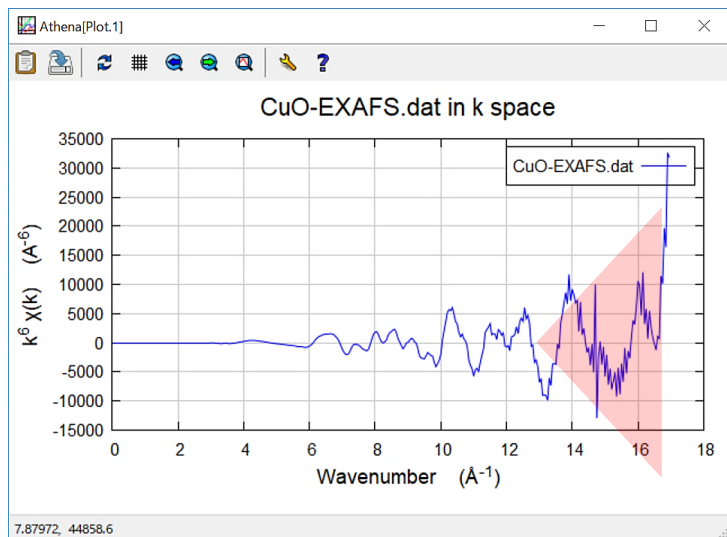
arbitrary k-weight : 6~7

Plotting k-weights : kw

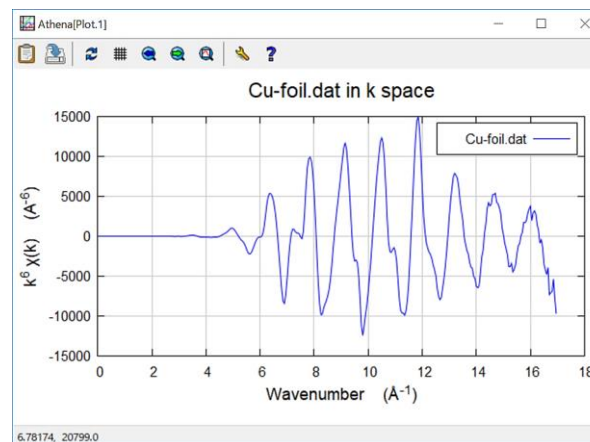
にした後、**k** をクリックする



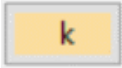
- 発散していく部分からが、**試料由来のノイズ**であると推測される (但し、重元素の測定では判断しにくいことがある。p.32)
- **k=3~13** を「k のフーリエ変換の範囲の“目安”」と考える



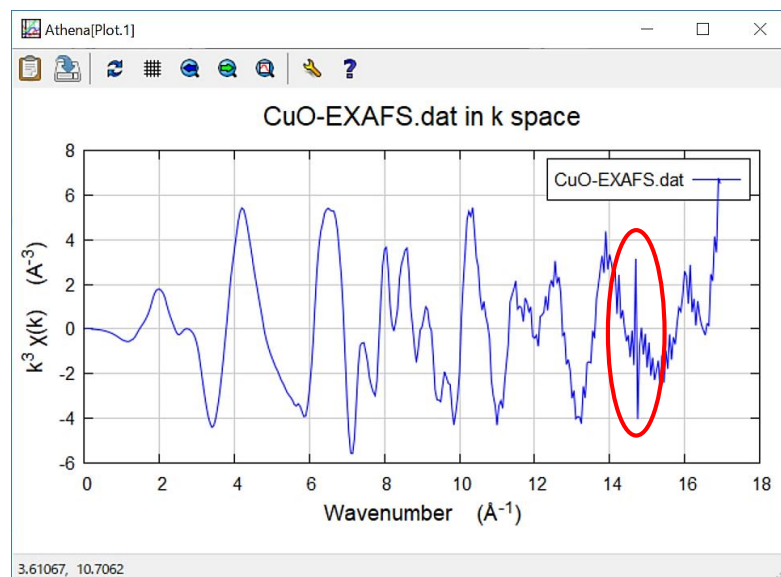
Cu-foil.datを同条件で表示させたとき



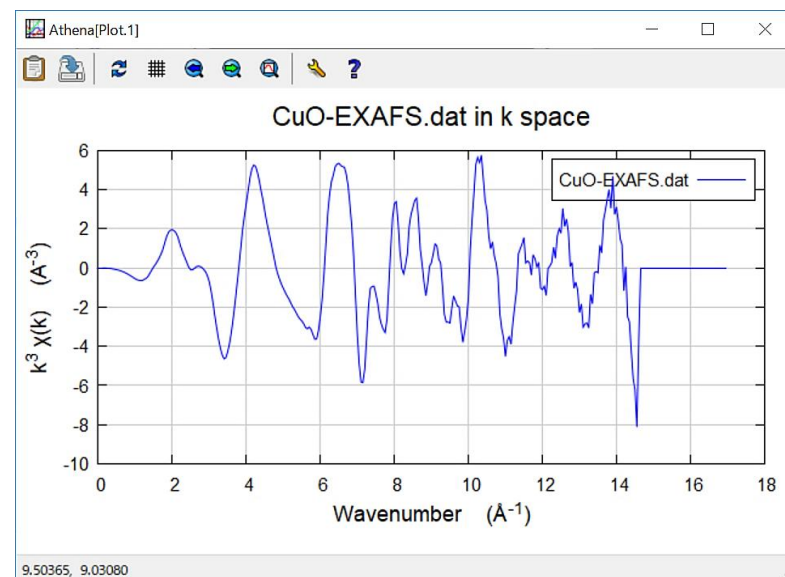
バックグラウンドの決定 ((4)測定由来のノイズ判断) 21

- Plotting k-weights を 3 に戻して、 でグラフを表示させる
- CuO-EXAFS.dat は k=14.7 辺りに測定由来のノイズがあるため、Spline range in k を **0 to 14.6** にする

※ 測定由来のノイズ（例：パルスノイズ、等）が見られなければ、解析中に不具合が出ない限り、Spline range は変更しなくて良い



➔
0~14.6



**EXAFS解析を行いたい全てのデータについて、
E0, Spline range, k-range, R-range の値を揃えること！**

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「**kの範囲などの条件**」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「**Rの範囲などの条件**」を決定する

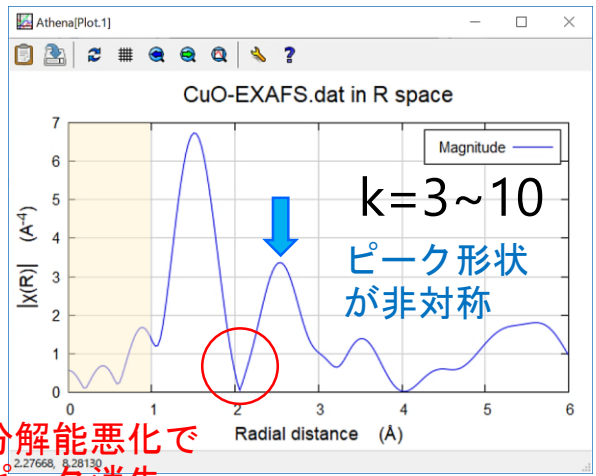
Artemis

- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFS スペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【未知試料】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①~③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する

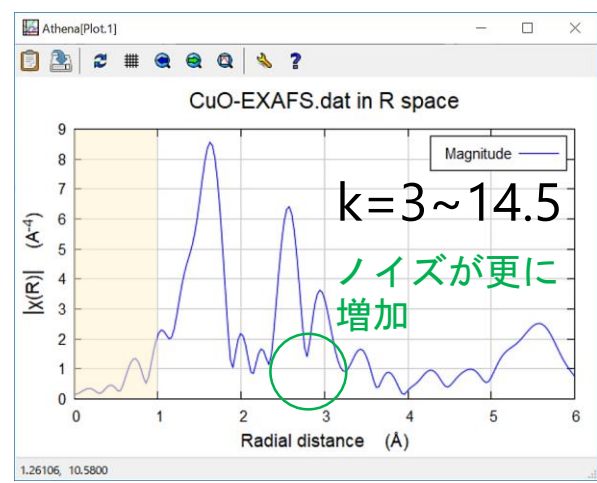
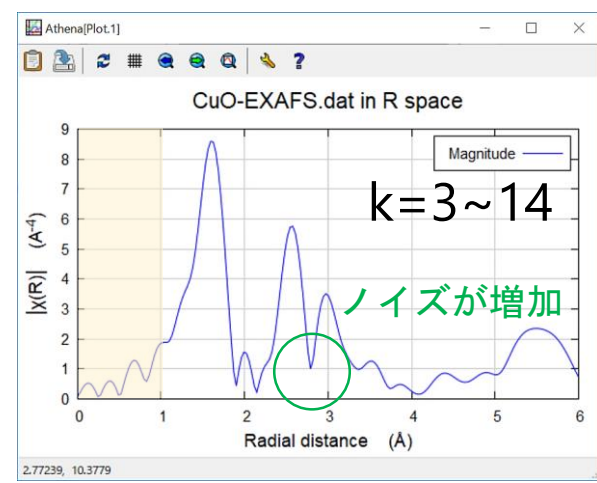
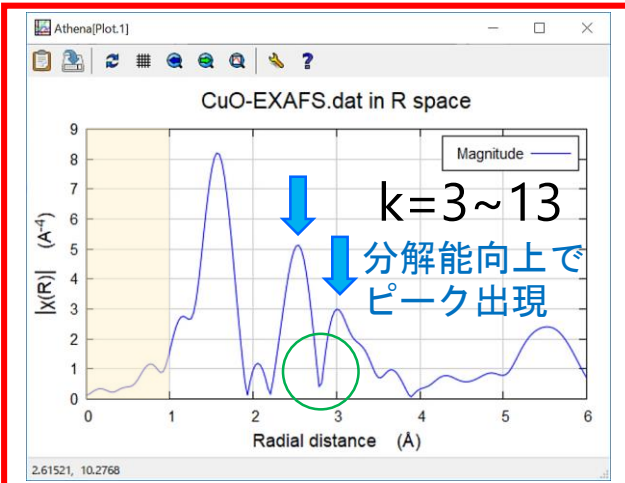
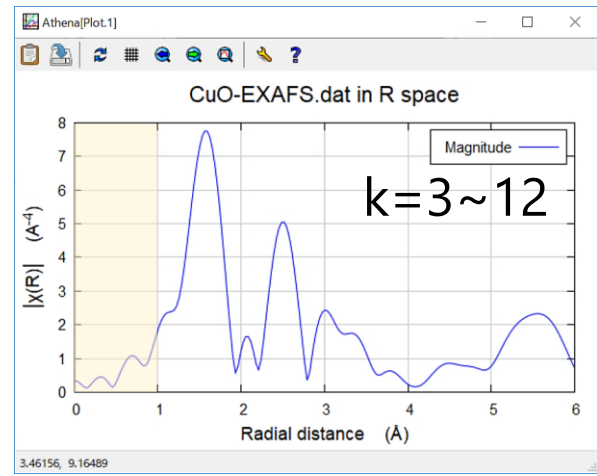
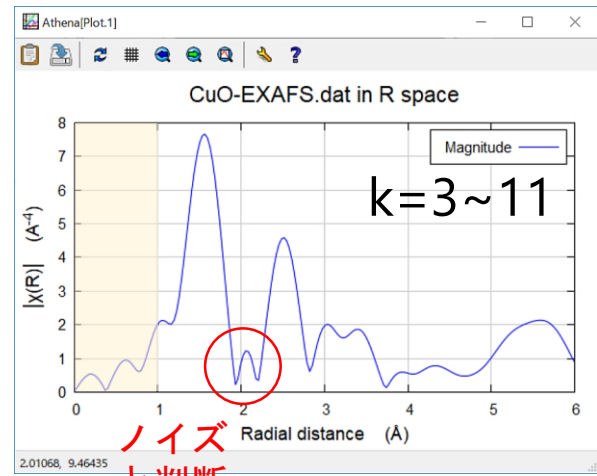
フーリエ変換の条件決定 (k の範囲の判断基準)

Forward Fourier transform parameters のパラメータを検討する。

- window は Hanning のまま (window とは窓関数のこと)
- dk は 1 のまま (解析者によっては 0 や 0.5 にする場合もある)
- k-range (フーリエ変換の範囲) を変えた後、**R** を左クリックする

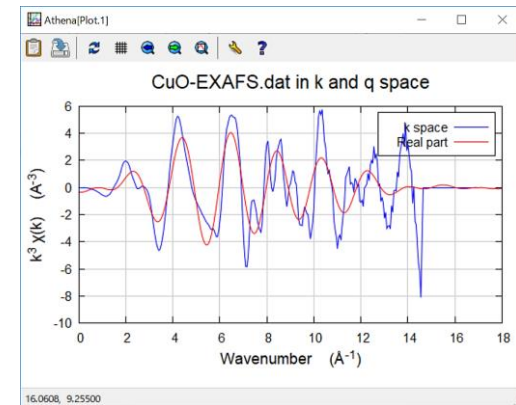
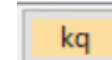
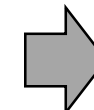
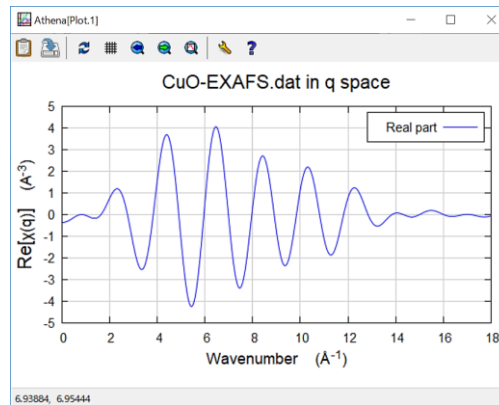
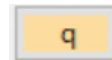
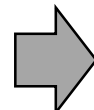
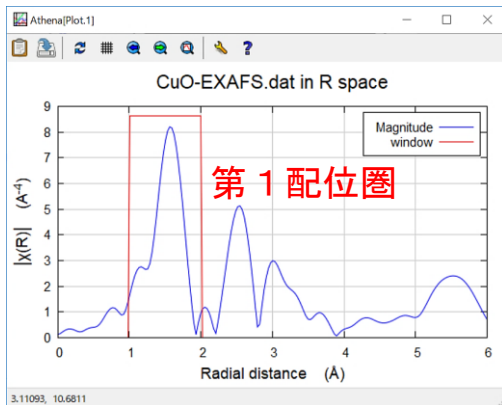
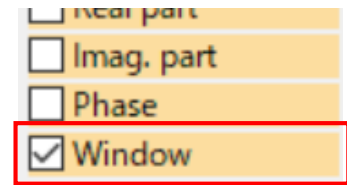


分解能悪化で
ピーク消失



Forward Fourier transform parameters の k-range が 3~13 の場合について。
逆フーリエ変換の範囲などを **Backward Fourier transform parameters** で設定した後、それに対する EXAFS スペクトル (q 空間) を表示する手順を以下に示す。

- **R** を押す
- **Backward Fourier transform parameters** の R-range を **1 to 2** にする
- window は Hanning のまま (window とは窓関数のこと)
- dR は 0 のまま (解析者によっては 0.1 にする場合もある)
- 右下の黄色の枠の Window に を入れ、**窓関数** をグラフに表示させる
- **q** を押す
- q の表示範囲 (p.13 ⑫) を qmin 0、qmax 18 にする
- **kq** を押す

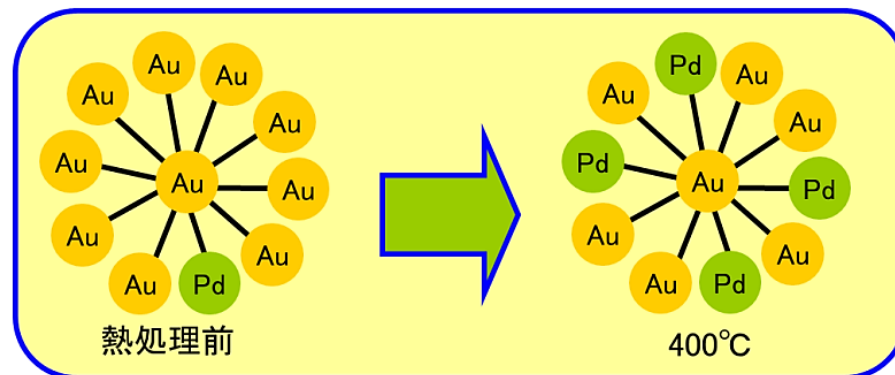


[prjファイルの保存] File → Save project as... → 名前を入力(1バイト文字!) → 保存

コアシェル型からランダム合金構造に変化？



ただし、この結果を導くためには
EXAFSだけでは力不足
XRD、元素分析、TEM観察等との
複合解析が重要



[Ref.1] 仁谷浩明、「XAFS解析演習」、<https://pfxafs.kek.jp/wp-content/uploads/2018/02/XAFSworkshop.pdf> (2018年12月6日 最終閲覧).

[Ref.2] T. Nakagawa, H. Nitani *et al.*, *Ultrason. Sonochem.* **12** (2005) 249-254.

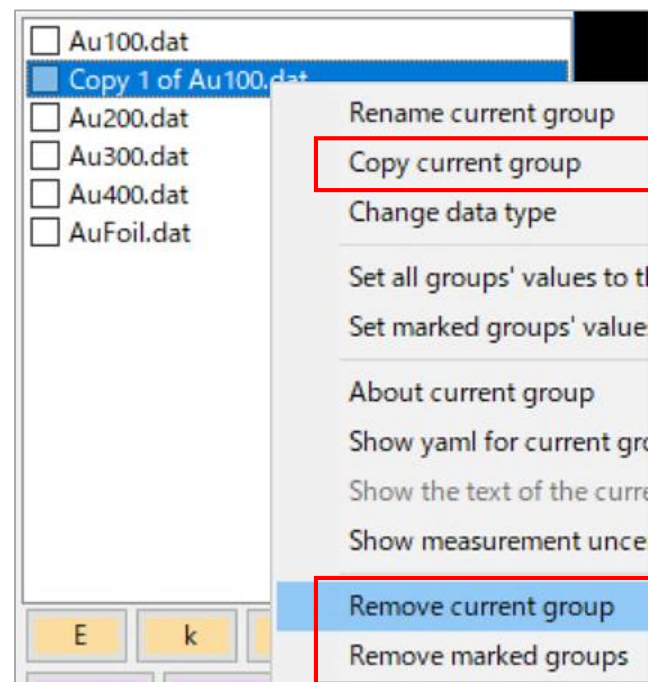
- AuFoil.dat / Au100.dat / Au200.dat / Au300.dat / Au400.dat を読み込む (p.11) (例えば、Au100.dat は、AuPd複合ナノ粒子を100°Cに昇温した試料のことである。)




- この後の説明は、2018年2月27日に KEK で開催された「XAFS講習会 2017」で、仁谷先生が用いていらしたパラメータを適用します。
(但し、「解析事例の紹介」に重点を置いた内容として講習会で提示して下さったようなので、設定するパラメータは参考程度に捉えてください。)


- データをコピーする：青色反転させた後、Shift + Ctrl + y を押す
- 一つのデータを消去する：
対象データを左クリックして青色反転させた後、同位置で**右クリック**
→ [Remove **current** group] を左クリック

- 複数のデータを消去する：
対象データに☑を入れた後、データ名の上で**右クリック**
→ [Remove **marked** groups] を左クリック

- データの並び順を一つ上にする：Alt + k
- データの並び順を一つ下にする：Alt + j
(AuFoil.dat を一番上にしましょう。)

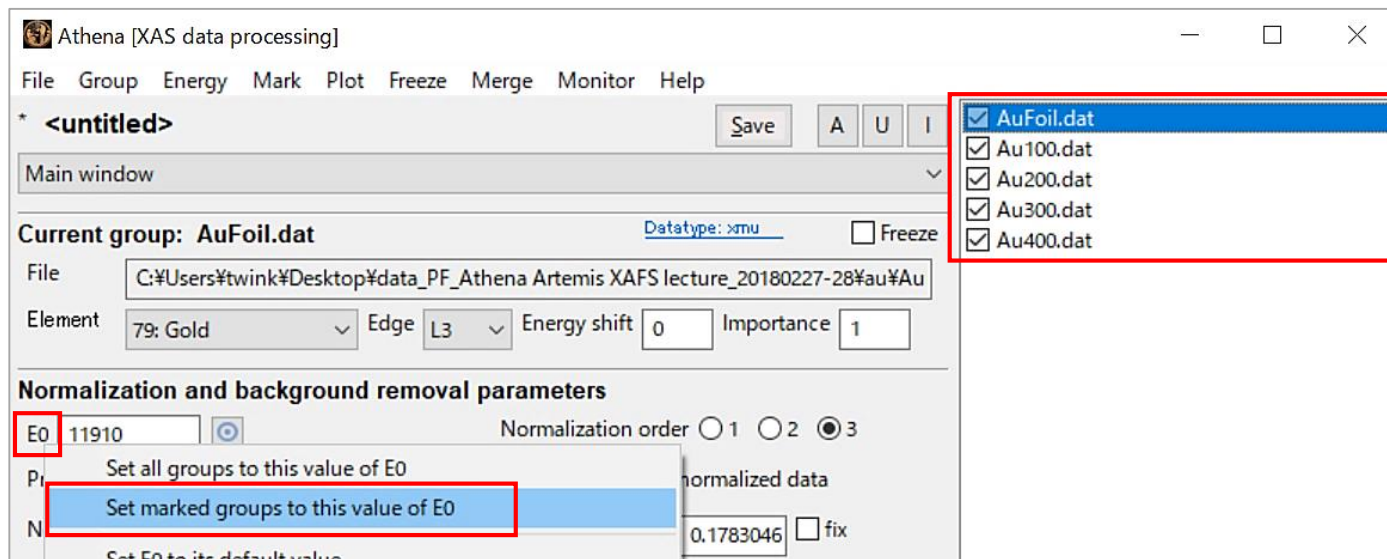


- 全てのデータに☑を入れる :  を左クリック
- 全てのデータから☑を外す :  を左クリック
- 選択したデータの☑を反転させる :  を左クリック

- 基準とする **AuFoil.dat** の E0(吸収端)のエネルギーの小数点以下の値を消す (EXAFS解析を行う場合にオススメ。Artemisのフィッティング結果は、このE0の数値からの“相対値”で算出されるため。) 

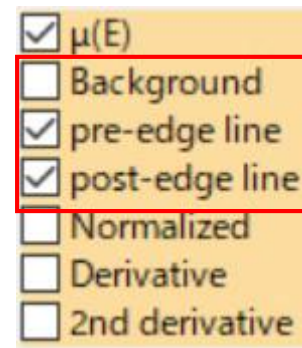
- AuFoil.dat の E0 の値を他のデータにコピーして、E0を揃える**

- E0 の値を揃えたいデータに を入れる
- コピーの元になるデータ(今回は AuFoil.dat とする)を左クリックして青色反転させる
- Athena の **E0** にマウスを合わせて**右クリック**する
- [Set marked this value of E0] を左クリックする

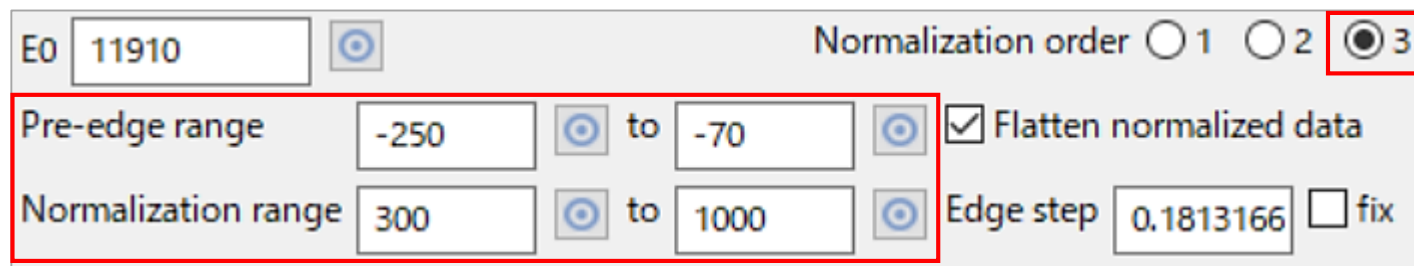


- 右下の黄色の枠

Background → を外す
pre-edge line → を入れる
post-edge line → を入れる



- Normalization order → 3 (2次関数)
- Pre-edge range → -250 ~ -70 (E0からの相対値)
- Normalization range → 300 ~ 1000 (同上)

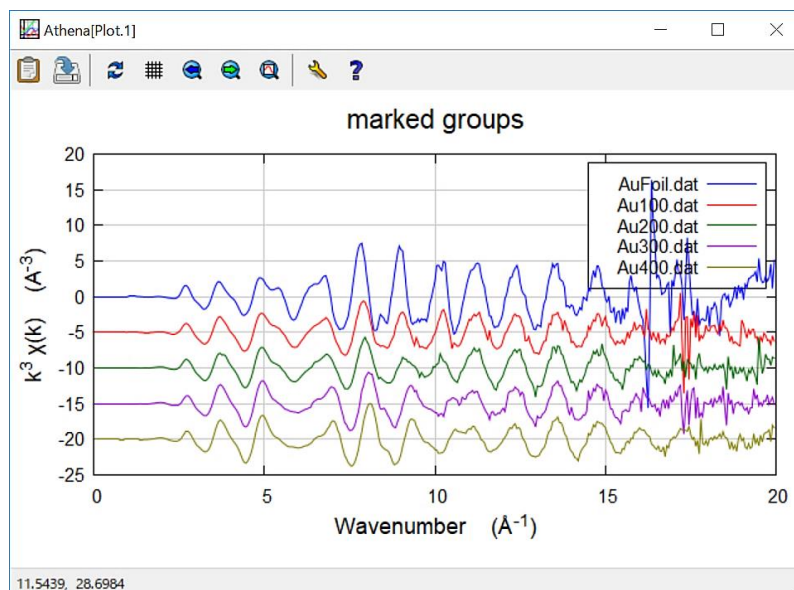


- **Pre-edge range** と **Normalization range** の値を、全てのデータにコピーする (p.27)
(※ 規格化の範囲が揃っていると、恣意性をなくすことができる)

複数データを積み上げてグラフに表示

- **k** を左クリックする
- Plotting k-weights を 3 にする
- k の表示範囲(p.13 ⑫)を kmin 0、kmax 20 にする

- [Plot in k-space] → [Stack plots] にする
- Increment に -5 (マイナス5) と入力する
(5 にすると、グラフでの並び順が逆になる)
- [Apply to marked] を左クリックする
- **k** を左クリックする



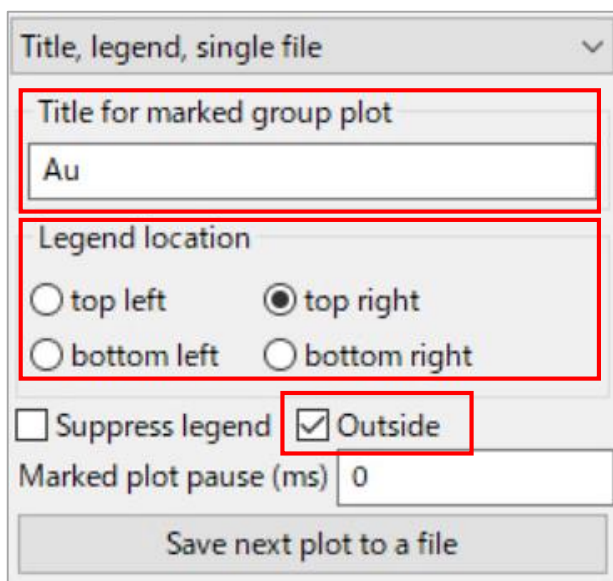
The figure shows a screenshot of the AthenaPlot.1 control panel. At the top, a list of data files is shown with checkboxes: AuFoil.dat, Au100.dat, Au200.dat, Au300.dat, and Au400.dat, all of which are checked. Below the list are five buttons labeled E, k, R, q, and kq. The 'k' button is highlighted with a red box. Below these buttons is a section for "Plotting k-weights" with radio buttons for 0, 1, 2, 3, and kw. The '3' radio button is selected and highlighted with a red box. Below this is a dropdown menu labeled "Stack plots" which is also highlighted with a red box. Underneath the dropdown, there is a section for "Set y-offset values for the set of marked groups" with an "Initial value" field set to 0 and an "Increment" field set to -5, both highlighted with red boxes. At the bottom, there is a button labeled "Apply to marked" which is highlighted with a red box.

グラフの「タイトル」を変更したい

- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- Title for marked group plot の白枠にタイトルを入力する

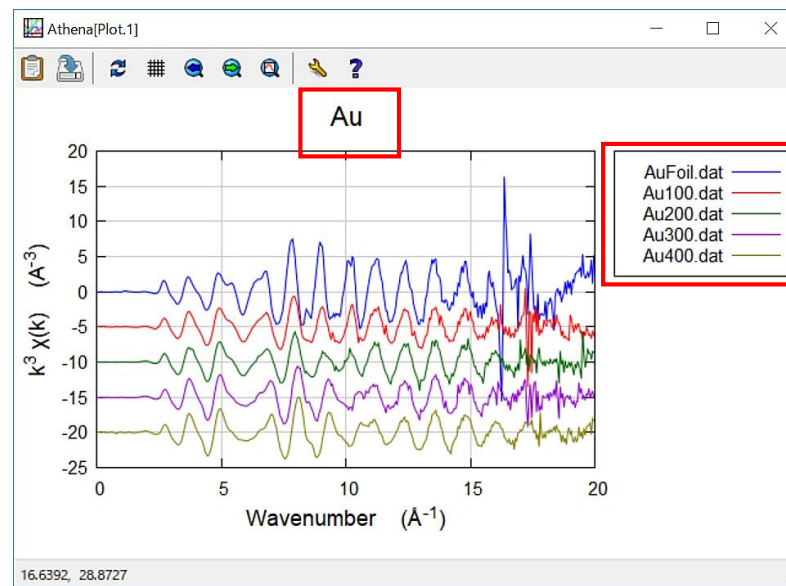
グラフの「凡例の位置」を変更したい

- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- Legend location で、変更したい位置の選択肢を選ぶ (例 : top right)
- 凡例を枠外に表示させたい時は、Out side に を入れる

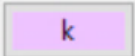


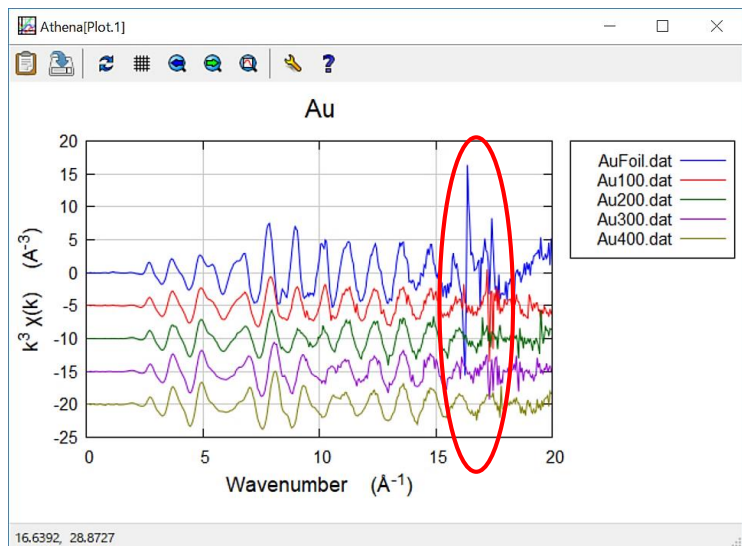
➡


k を
クリック

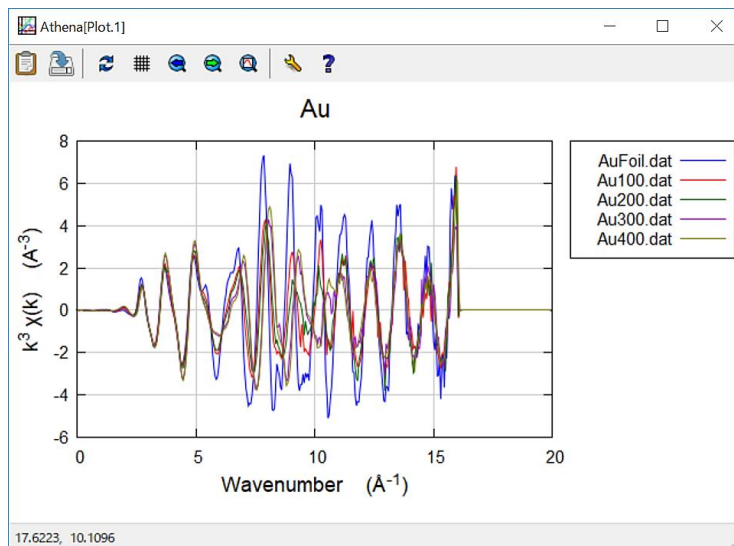


EXAFS解析を行いたい全てのデータについて、 E0, Spline range, k-range, R-range の値を揃えること！

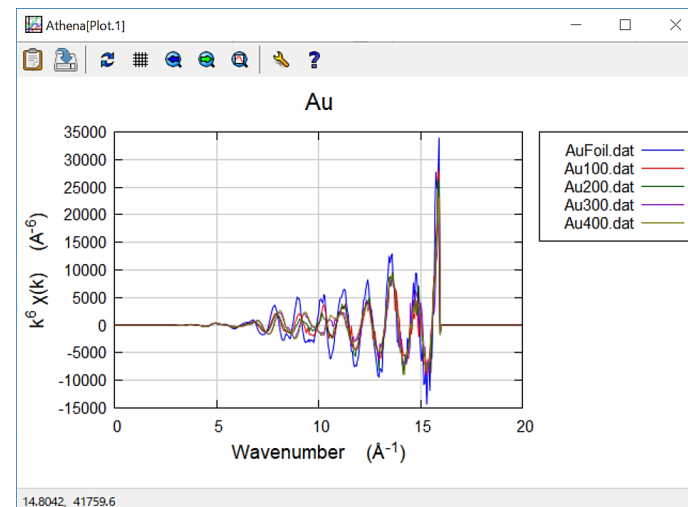
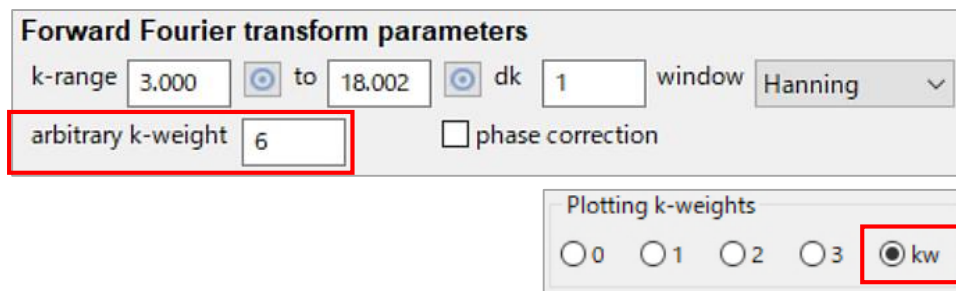
- Au関係の全てのデータのスペクトルを比較したとき、**測定由来のノイズ**が **最も低波数側** に現れるデータは、**AuFoil.dat** である
- AuFoil.dat の Spline range in k を **0 to 16** にする
- 他の全てのデータに、**Spline range in k** の値をコピーする (p.27)
- [Stack plots] の Increment に 0 を入力する → [Apply to marked] を左クリックする (p.29)
-  を左クリックする



→
 を
クリック



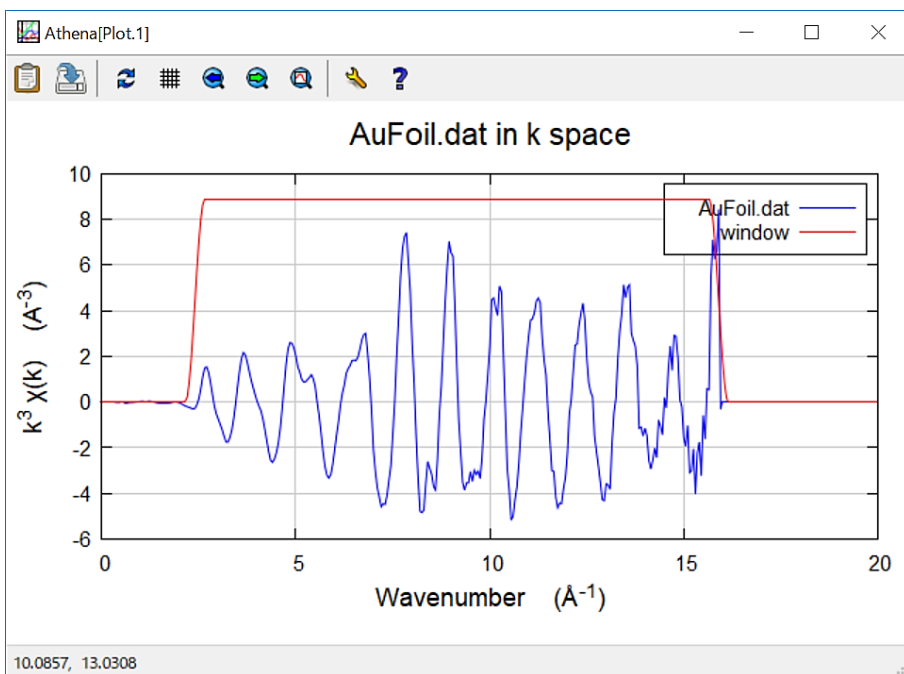
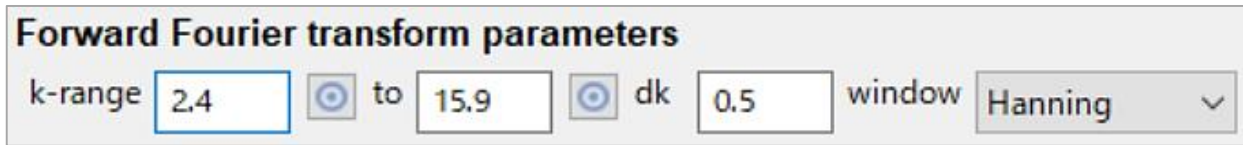
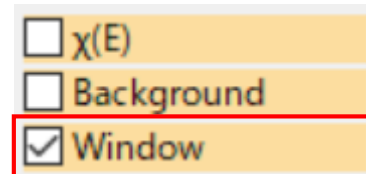
- **散乱原子**が重元素(Au, Pd)であり、包絡線形状により $k=15$ 付近でスペクトルが一度収束するため、試料由来のノイズの判断が今回は難しい。



※ この後の解析手順を“各自の試料”で行う時、変換範囲によってはノイズが発生することを考慮して、その都度でスペクトルを確認しながらパラメータを決定すること。

- Plotting k-weights を 3 にする
- [Title, legend, single file] の Outside の を外した後 (p.30)、[Plot in k-space] に変更する
- **Forward Fourier transform parameters**
k-range : 2.4 to 15.9 / dk : 0.5 にする
- **Forward Fourier ...** の値を全てのデータにコピーする (p.27)

- **AuFoil.dat** を青色反転させた後、右下の黄色の枠の Window に を入れ、**窓関数** をグラフに表示させる
- **k** を左クリックする



※ k が 3以降は、NEXAFS (XANES) の成分が含まれていないと考えてよい

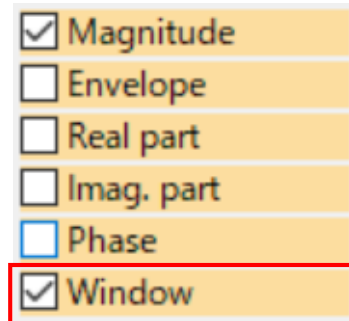
※ 振幅が節以外になっている場所で変換すると、打ち切りノイズが入ることがある

→ dk を **0.5~1** にすることで、打ち切りノイズを防ぐ

→ ノイズが出ないことを全データについて確認しながら、低波数側は 2.5\AA^{-1} 程度までを目安に、振幅の節付近に値を設定することもある

- **Backward Fourier transform parameters**

R-range : 1.8 to 3.3 / dR : 0.1 にする

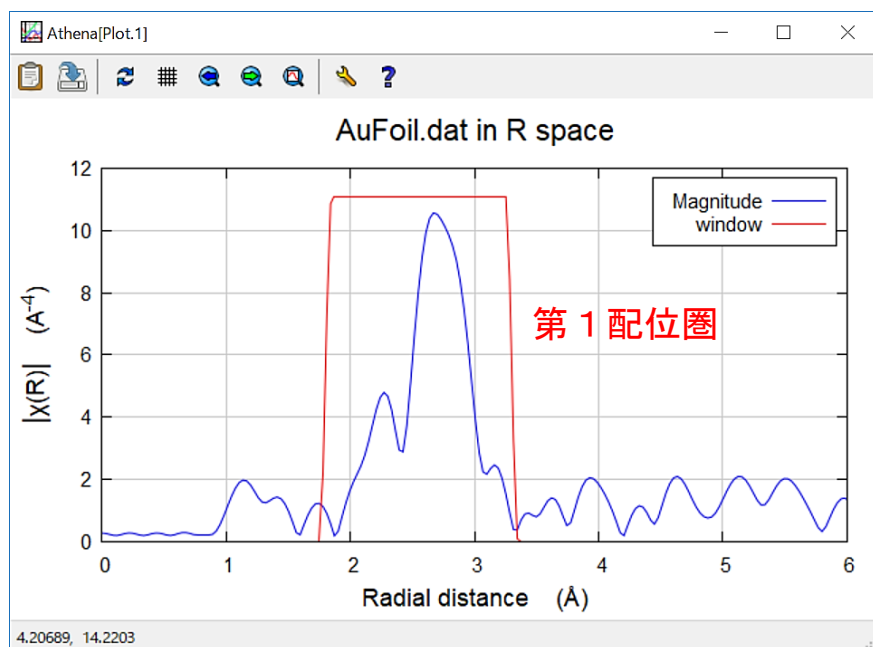


- **Backward Fourier ...** の値を全データにコピーする (p.27)

- 右下の黄色の枠の Window に を入れ、窓関数をグラフ表示

- を左クリックする

- でも表示させてみる (全データに対し、R-range の値が問題ないことを確認)



※ 逆フーリエ変換したいピークの裾から裾まで、R-rangeの範囲を設定する

※ dR は 0 で問題ないと考えられるが、解析者によっては 0.1 と設定することもある

.....
[prjファイルの保存] File → Save project as... → 名前を入力(1バイト文字!) → 保存

- テキストデータとして保存したいデータに☑を入れる
- File → Save marked groups as → 保存したい形式を選択

$\mu(E)$: 生データ

norm(E) : 規格化した後のデータ

$k^3\chi(k)$: k^3 の重み付けした $\chi(k)$

- データ名を入力する (1バイト文字!)
→ 保存

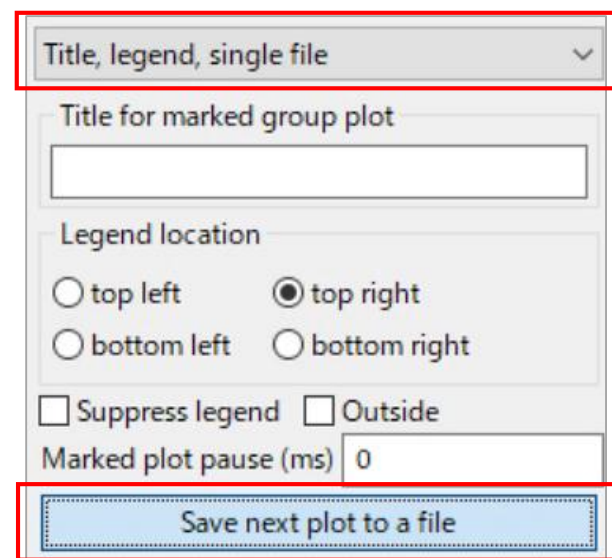
```
# XDI/1.0 Demeter/0.9.26↓
# Demeter.output_filetype: multicolumn k^3 * chi(k)↓
# Element.symbol: Au↓
# Element.edge: L3↓
# Column.1: k inverse Angstrom↓
# Column.2: energy eV↓
# Column.3: AuFoil.dat↓
# Column.4: Au100.dat↓
# Column.5: Au200.dat↓
# Column.6: Au300.dat↓
# Column.7: Au400.dat↓
#-----↓
# k energy AuFoil.dat Au100.dat Au200.dat Au300.dat Au400.dat
0.0000000 11910.000 -0.0000000 -0.0000000 -0.0000000 -0.0000000 -0.0000000
0.5000000E-01 11910.010 -0.36031459E-04 -0.32291768E-04 -0.34635756E-04 -0.34635756E-04 -0.34635756E-04
0.10000000 11910.038 -0.27133994E-03 -0.24363104E-03 -0.26235412E-03 -0.26235412E-03 -0.26235412E-03
n 15000000 11910.088 -n 85889519E-02 -n 77262175E-02 -n 82572490E-02 -n 82572490E-02 -n 82572490E-02
```

グラフに積み上げて表示させたデータのままテキストデータにしたい

- 積み上げたデータをグラフに表示させる (p.29)
- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- [Save next plot to a file] を左クリックする
- 保存したい表示形式 (E, k, R, q) のピンク色のボタンを左クリックする



- データ名を入力する (1バイト文字!) → 保存



Title, legend, single file

Title for marked group plot

Legend location

top left top right

bottom left bottom right

Suppress legend Outside

Marked plot pause (ms) 0

Save next plot to a file



Artemisの使い方

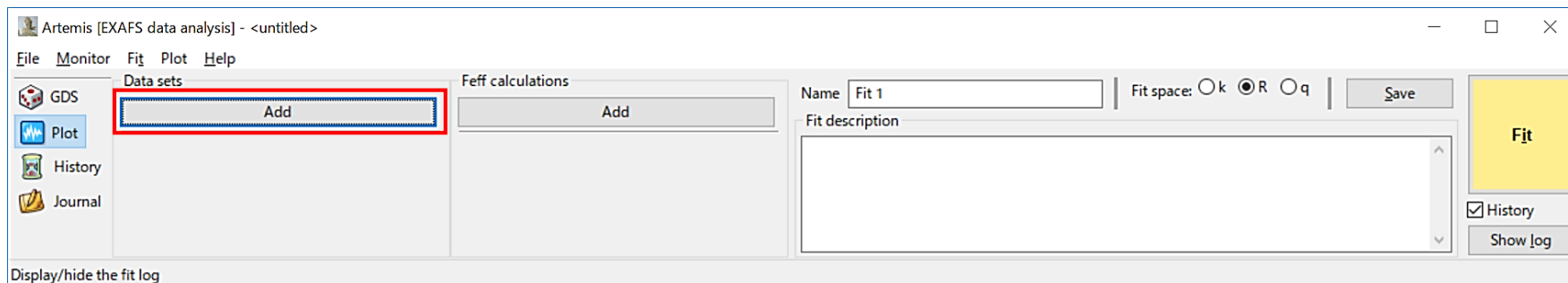
～EXAFSスペクトルの解析方法～

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「 k の範囲などの条件」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「 R の範囲などの条件」を決定する

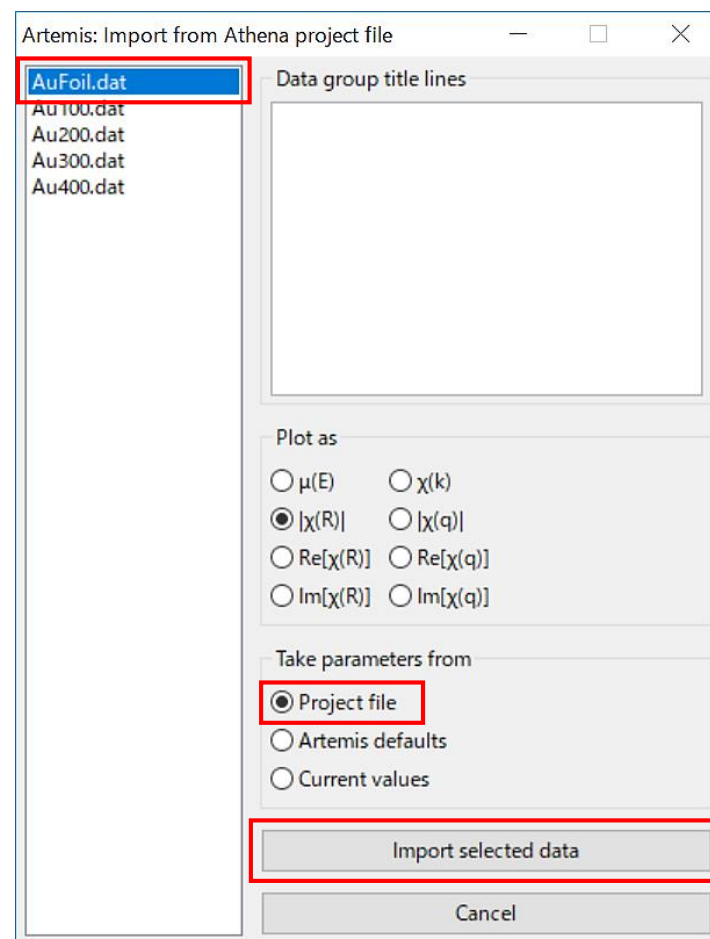
Artemis

- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFSスペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【未知試料】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①~③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する



- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Data sets の [Add] を左クリックする
- prjファイルを選択する → [開く]
- 【Artemis: Import from Athena project file】で、**AuFoil.dat** を青色反転させる
- Athenaでの解析結果を継承するために、Take parameters from は、**Project file** に を入れる
- [Import selected data]を左クリックする

※ Artemisで読み込めるデータは1つつ



$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i) \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2)}{k_i r_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i))$$

FEFFによる理論計算で求まる パラメータ

$F_i(k)$: 後方散乱因子
 $\phi_i(k)$: 位相因子

フィッティングで求めるパラメータ

S_0^2 : 多体効果
 N_i : 配位数 (標準試料では既存値)
 r_i : 配位距離
 σ_i : デバイワラー因子
 E_0 : 吸収端 (kの原点)

第1段階 : 標準試料について解析

- FEFFによる理論計算から、 F 、 ϕ が求まる
- N を固定値にしてフィッティングを行い、 S_0^2 、 R 、 σ^2 、 E_0 を求める

第2段階 : 未知試料について解析

- FEFFによる理論計算から、 F 、 ϕ が求まる
- S_0^2 を固定値にしてフィッティングを行い、 N 、 R 、 σ^2 、 E_0 を求める

① 自分で結晶構造のパラメータを入力する方法

- ・ 試料の結晶構造のパラメータ (空間群、格子定数、等) が既知の場合に適する

② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法

- ・ XAFSならではの解析手法
- ・ 吸収原子、散乱原子、大体の原子間距離、を仮定して解析する
- ・ 第2配位圏以降は、第1配位圏の原子による前方散乱等の影響を無視できないと予想されるため、QFSの使用を控えることが望ましい (使用時は注意する)

③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法

- ・ XRD等で得た 試料のCIFファイル を持っている場合に適する
- ・ 標準試料 (Auバルク等) の CIFファイルは、無機材料データベース AtomWork (国立研究開発法人 物質・材料研究機構が管理) にある可能性がある

MatNaviは高分子、無機材料、金属材料、超伝導材料、複合材料の構造・物性ならびに拡散データを発信する世界最大級の材料データベースサイトです。

AtomWork

English 初めての方へ NIMS 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 MatNavi

HOME 発表・展示 About us MITSシンポジウム リンク お問い合わせ NIMS

ログイン

無機材料データベース (AtomWork)

概要

無機材料データベースは科学技術文献から抽出した無機材料の結晶構造、X線回折、特性、状態図に関するデータを収録したデータベースです。データは化学成分系・化学式・物質名・プロトタイプ・ピアソン記号・空間群番号で材料を検索する"Search Material"、材料特性を指定して材料を検索する"Search Materials having specified property"、成分系を指定して状態図を検索する"Search phase diagrams"の3通りの方

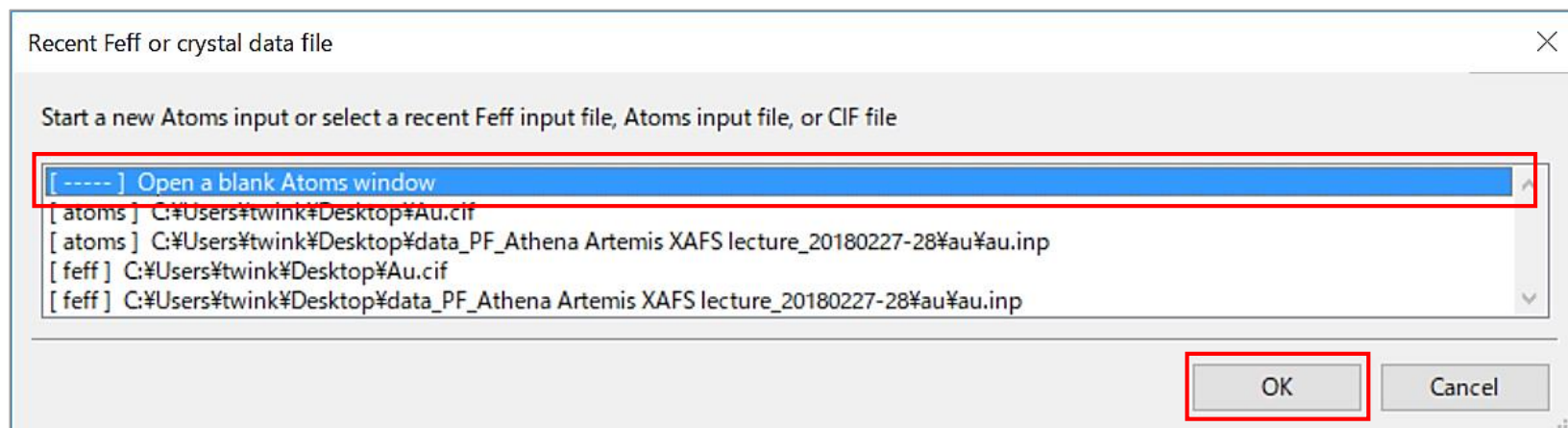
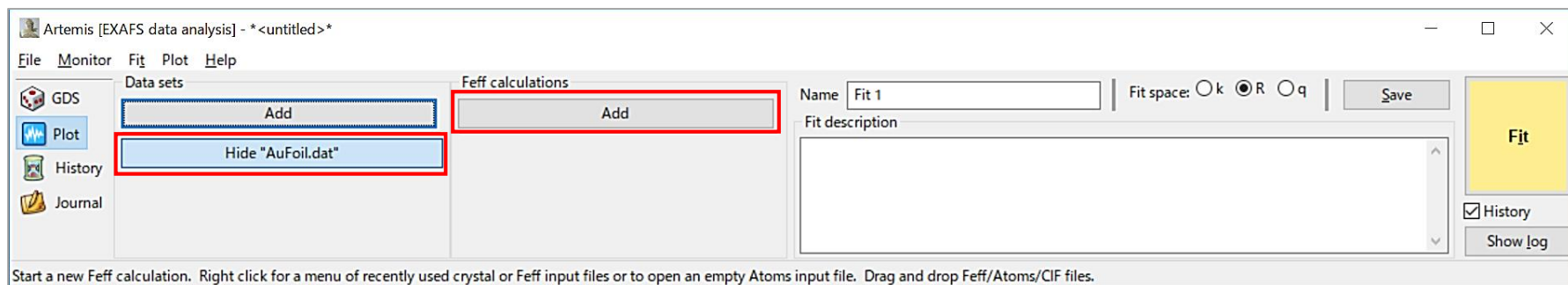
<https://crystdb.nims.go.jp>
(2019年3月29日 最終閲覧)

ユーザ登録が必要です。


① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (1)

41

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Data sets の [Add] を左クリックして、prjファイル内の **AuFoil.dat** を読み込む (p.38)
- Feff calculations の [Add] を右クリックする
- 【Recent Feff or crystal data file】の [-----] Open a blank Atom window を青色反転させて、[OK] を左クリックする

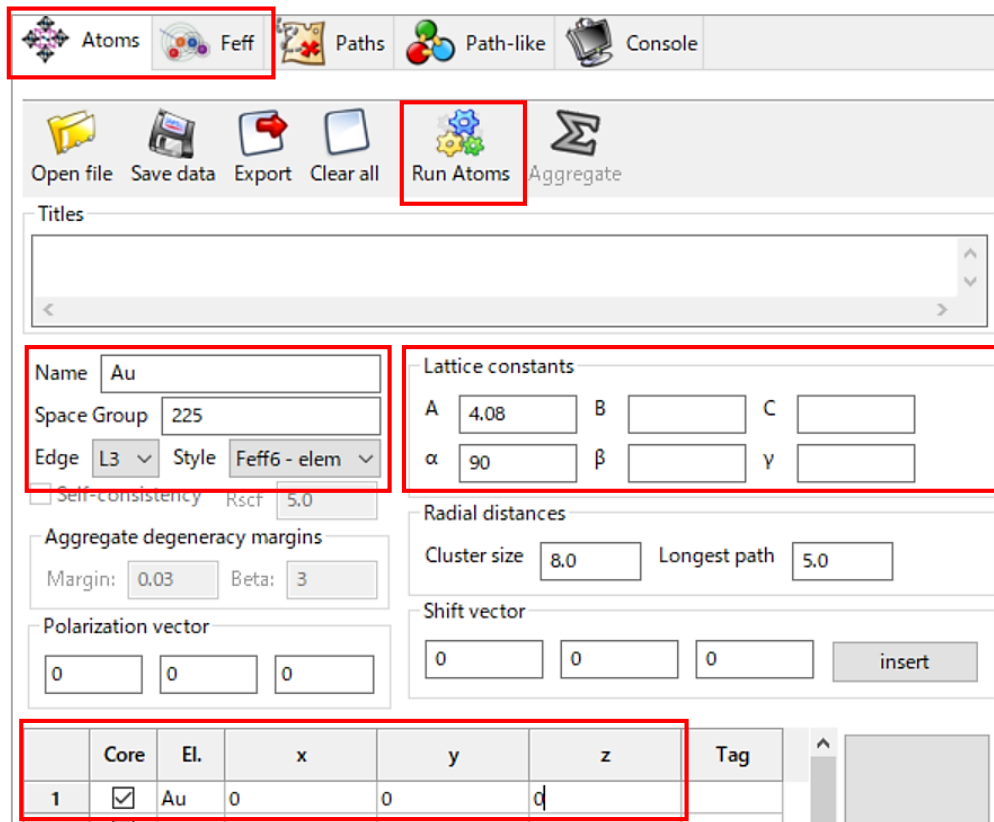


① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (2)

- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  Atoms にパラメータを入力する
Name → Au
Space Group → 225 または fm3m (それぞれ、空間群での fcc構造 の表記)
Edge → L3
Lattice constants → A=4.08、 $\alpha=90$
Core に を入れる
El. → Au
(x, y, z) → (0, 0, 0)

- Run Atoms () を左クリックする

-  のタブで、Run Feff () を左クリックする



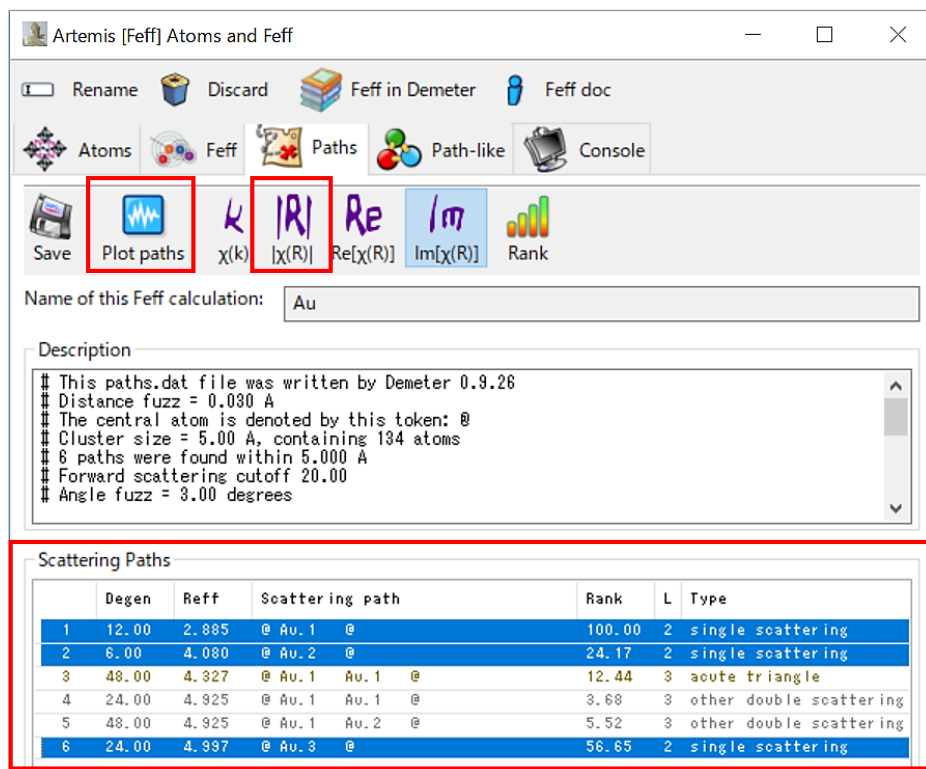
	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Au	0	0	d	

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (3)

解析で用いる Scattering Path を決定するために、グラフへ表示させる。

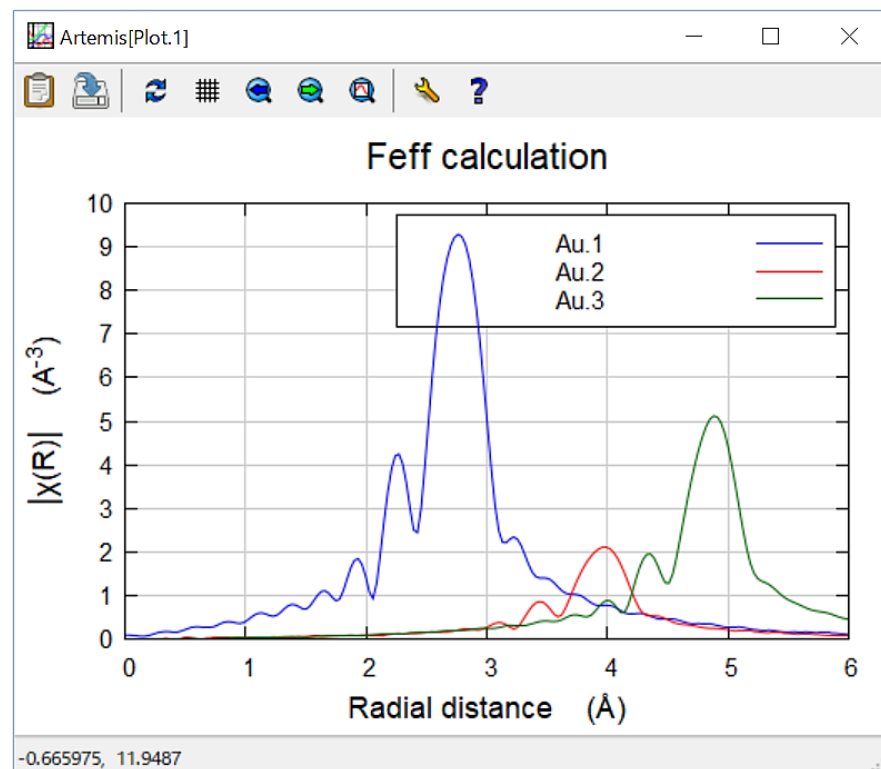
-  Paths のタブで、Scattering Paths の **Type** が **single scattering** の 1, 2, 6 について、Ctrlキーを押しながら選択する
-  を左クリックした後、 を左クリックする

(※ フィットングでは基本的に **single scattering** のみを考える)



The screenshot shows the Artemis [Feff] Atoms and Feff interface. The 'Paths' tab is selected, and the 'Plot paths' button is highlighted with a red box. Below the interface, a table of Scattering Paths is shown, with rows 1, 2, and 6 highlighted in blue, indicating they are selected. The table columns are Degen, Reff, Scattering path, Rank, L, and Type.

	Degen	Reff	Scattering path	Rank	L	Type
1	12.00	2.885	@ Au. 1 @	100.00	2	single scattering
2	6.00	4.080	@ Au. 2 @	24.17	2	single scattering
3	48.00	4.327	@ Au. 1 Au. 1 @	12.44	3	acute triangle
4	24.00	4.925	@ Au. 1 Au. 1 @	3.68	3	other double scattering
5	48.00	4.925	@ Au. 1 Au. 2 @	5.52	3	other double scattering
6	24.00	4.997	@ Au. 3 @	56.85	2	single scattering



① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (4)

- 第1配位圏に対してフィッティングを行うために、Scattering Paths の 1 のみを左クリックして青色反転させた後、【Artemis [Data] AuFoil.dat】の Path list にドラッグする

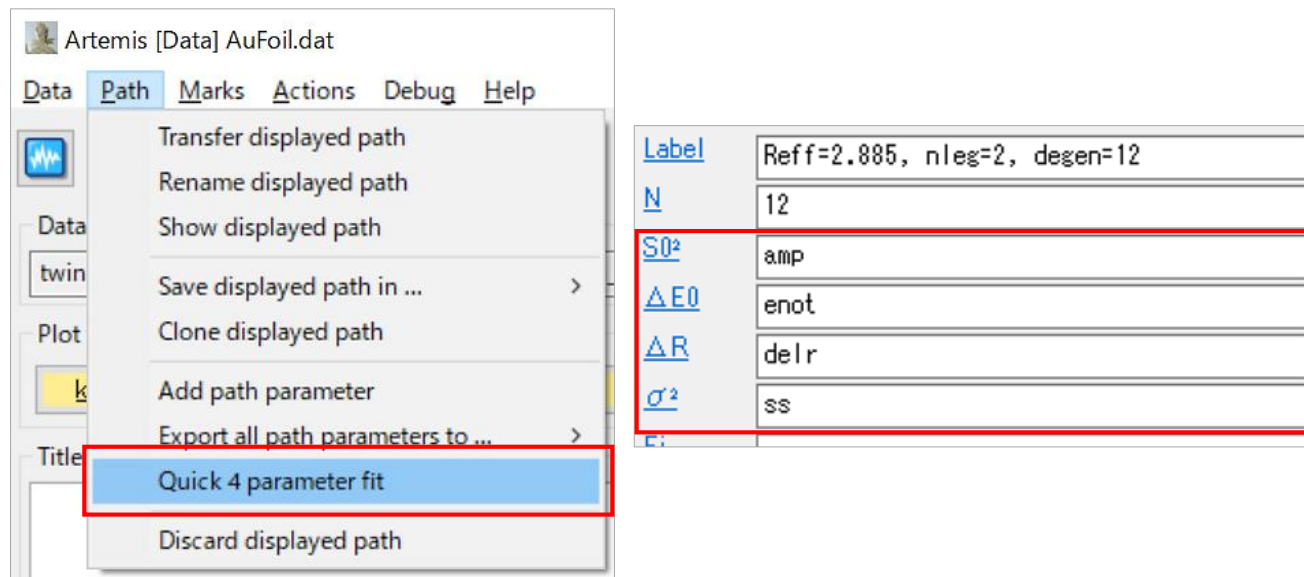
The image shows the Artemis software interface. At the top, a 'Scattering Paths' table is displayed with the following data:

Degen	Reff	Scattering path	Rank	L	Type
1	12.00	@ Au. 1 @	100.00	2	single scattering
2	6.00	@ Au. 2 @	24.17	2	single scattering


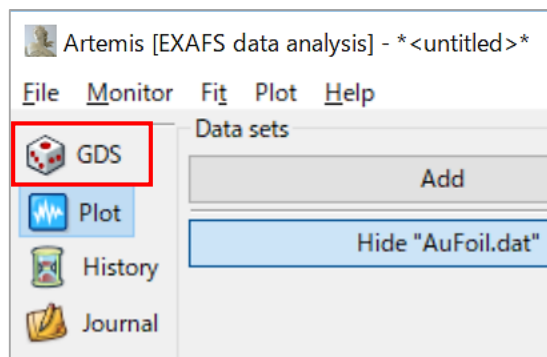
An orange arrow labeled 'ドラッグ' (Drag) points from the first row of the table to the 'Path list' in the 'Artemis [Data] AuFoil.dat' window. The 'Path list' is a vertical list of paths, with the first path, '[Au] Au.1', highlighted in blue. Below the 'Path list', the 'Label' field is set to 'Reff=2.885, nleg=2, degen=12'. Other parameters like 'N', 'S0', 'E0', 'R', 'sigma^2', 'Ei', '3rd', and '4th' are also visible in the interface.

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (5)

- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】で、[Path] → [Quick 4 parameter fit] を左クリックし、 $S0^2$ / $\Delta E0$ / ΔR / σ^2 の4つの変数を自動で入力する



- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  GDS を左クリックする



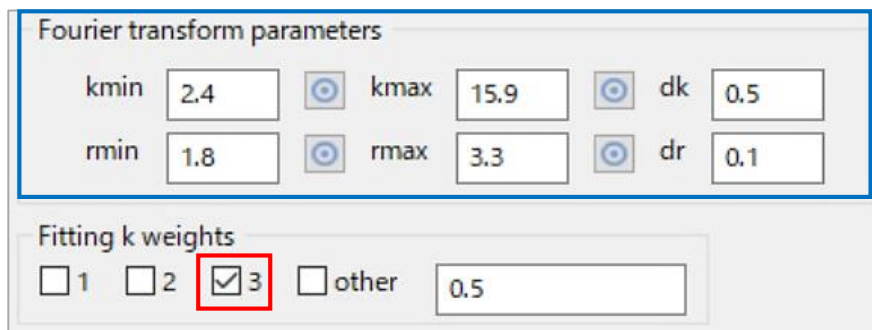
	Type	Name	
1	guess	amp	1.00000
2	guess	enot	0
3	guess	delr	0
4	guess	ss	0.00300

G : guess (推測する)
D : define (定義する)
S : set (設定する)

フィッティングの
初期値を確認する

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (6)

- $k^3\chi(k)$ のデータに対してフィッティングを行うために、
【Artemis [Data] AuFoil.dat】の Fitting k weights において、3のみ
にを入れる



Fourier transform parameters

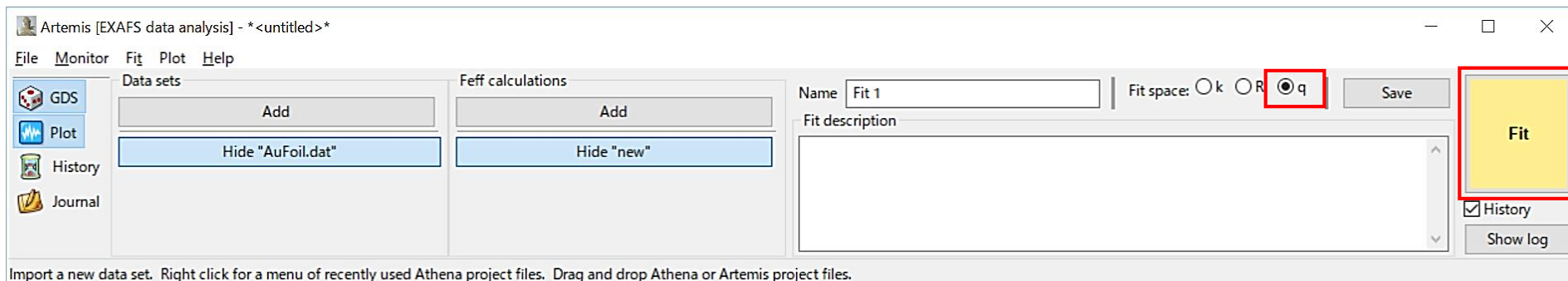
kmin	2.4	<input checked="" type="radio"/>	kmax	15.9	<input checked="" type="radio"/>	dk	0.5
rmin	1.8	<input checked="" type="radio"/>	rmax	3.3	<input checked="" type="radio"/>	dr	0.1

Fitting k weights

<input type="checkbox"/> 1	<input type="checkbox"/> 2	<input checked="" type="checkbox"/> 3	<input type="checkbox"/> other	0.5
----------------------------	----------------------------	---------------------------------------	--------------------------------	-----

フーリエ変換・
逆フーリエ変換の
パラメータ
(Athena で決定済)

- q 空間のスペクトルに対してフィッティングを行うために、
【Artemis [EXAFS data analysis]】の Fit space で q に を入れた後、
[Fit] を左クリックする



- 【Artemis [Log] Fit1】にフィッティング結果が出る (前半部の説明)

```

Artemis [Log] Fit 1
Name      : Fit 1  (Iznmc)
Description : fit to AuFoil.dat
Figure of merit : 1
Time of fit : 2019-03-19T14:21:12
Environment : Demeter 0.9.26 with perl 5.024000 and using Ifeffit 1.
Interface   : Artemis (Wx 0.9928)
Prepared by :
Contact    :

=====

Independent points : 12.6093750
Number of variables : 4
Chi-square         : 2197.3439988
Reduced chi-square : 255.2268892
R-factor          : 0.0070578
Number of data sets : 1

Happiness = 100.00/100      color = #D8E796
**** Note: happiness is a semantic parameter and should ****
**** NEVER be reported in a publication -- NEVER! ****

guess parameters:
amp      = 0.79043331  # +/- 0.05248527  [1.00000]
enot     = 4.27954329  # +/- 0.70843257  [0]
delr     = -0.02960189 # +/- 0.00274578  [0]
ss       = 0.00800796  # +/- 0.00027873  [0.00300]

Correlations between variables:
      ss & amp      --> 0.9004
      delr & enot   --> 0.8606
All other correlations below 0.4
    
```

使用できる変数の数 N_V は、
 Δk : フーリエ変換の範囲
 Δr : 逆フーリエ変換の範囲
 とすると、

$$N_V = \frac{2\Delta k \cdot \Delta r}{\pi}$$

で表される。(今回は $N_V \approx 12.9$)

帯の色は、Bruce Ravel 博士の経験に基づいたものなので、参考程度と捉えること

R-factor は、~0.05 が目安

フィッティングで得られた各変数の値

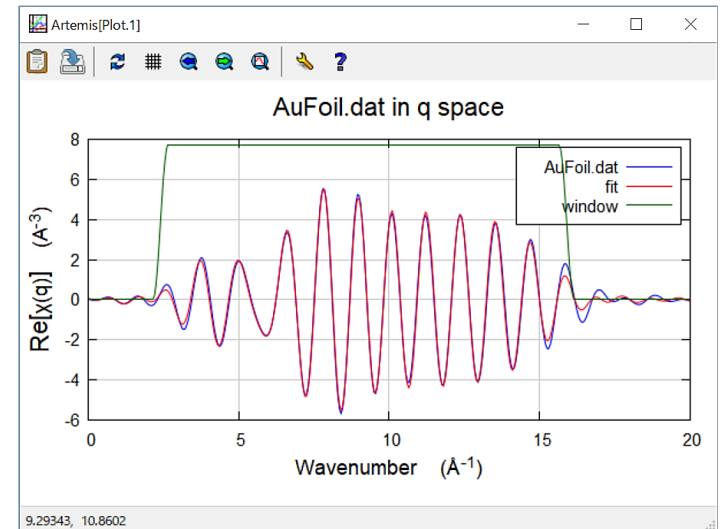
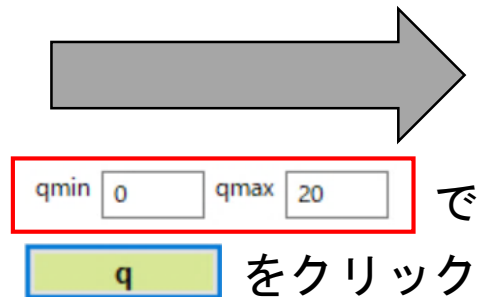
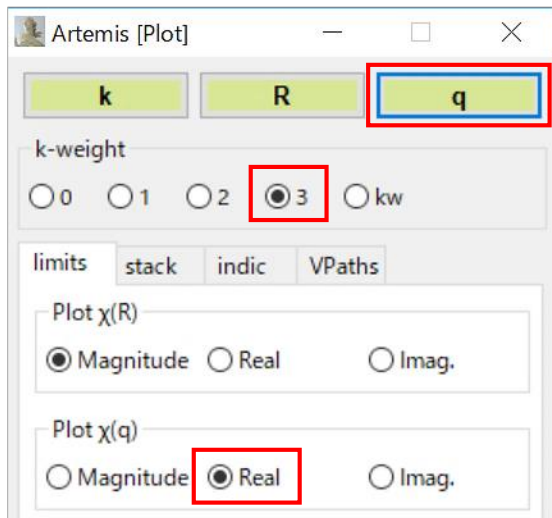
各変数の相関関係

フィッティング結果の妥当性の判断 (3) (グラフ) ⁴⁹

フィッティングの良し悪しをグラフ上で確認するときに注目すべき「表示形式」とその操作方法について、(1)と(2)に述べる。

(1) q 空間を Real (実部) で表示させたとき、フィッティングが合っているか

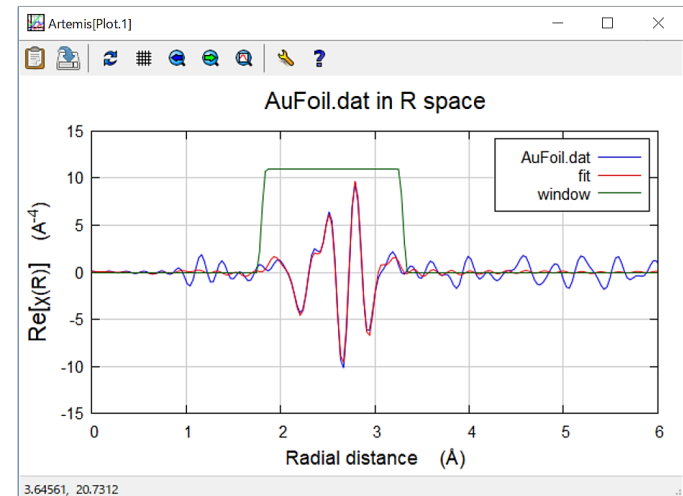
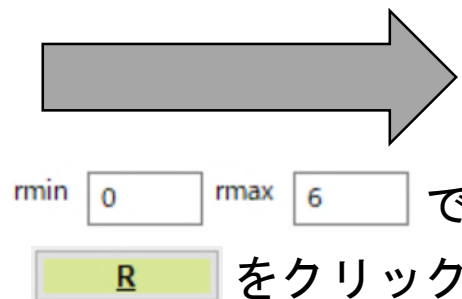
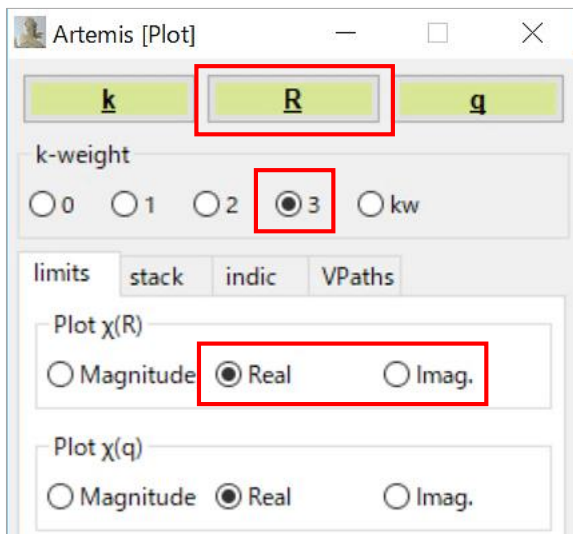
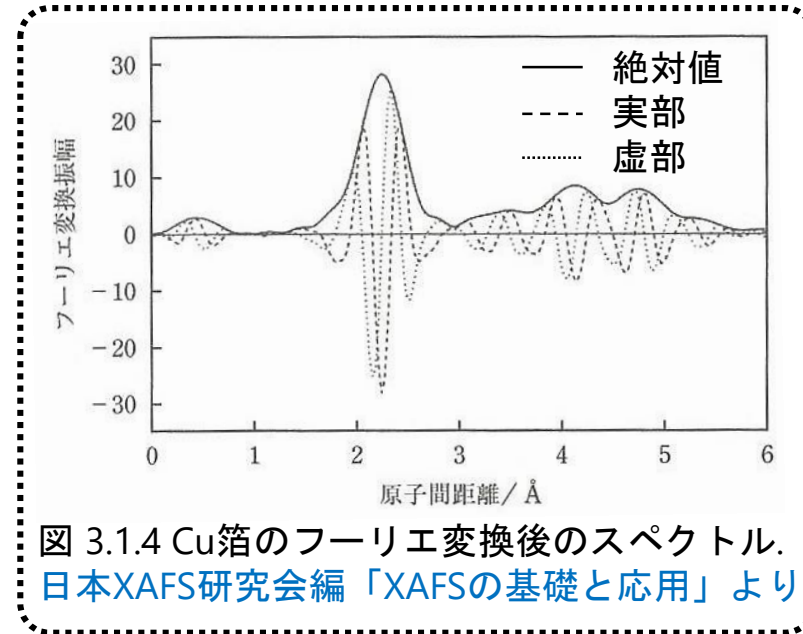
- 【Artemis [Plot]】で、k-weight の **3** に **●** を入れる
- 表示範囲を qmin 0、qmax 20 にする
- limits のタブの Plot $\chi(q)$ の **Real** に **●** を入れ、**q** を左クリックしてグラフに表示させる



フィッティング結果の妥当性の判断 (4) (グラフ) ⁵⁰

(2) R空間で Real (実部) と Imag.(虚部) でそれぞれ表示させたとき、 フィッティングが合っているか

- 【Artemis [Plot]】で k-weight の 3 に を入れる
- limits のタブの Plot $\chi(R)$ の Real に を入れ、**R** を左クリックしてグラフに表示させる
- limits のタブの Plot $\chi(R)$ で Imag. に を入れ、**R** を左クリックしてグラフに表示させる



② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (1)

51

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Data sets の [Add] を左クリックして、prjファイル内の **AuFoil.dat** を読み込む (p.38)
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】の [Start a quick first shell fit](#) を左クリックする

The screenshot shows the Artemis software interface for the 'AuFoil.dat' data set. The window title is 'Artemis [Data] AuFoil.dat'. The interface includes a menu bar (Data, Path, Marks, Actions, Debug, Help) and a toolbar with a plot icon and 'CV 1'. The main area is divided into several sections:

- Data source:** C:\Users\twink\Desktop\athena_Au.prj, 1
- Plot this data set as:** Buttons for k123, R123, Rmr, Rk, and kg.
- Title lines:** A text area for entering titles.
- Fourier transform parameters:** Input fields for kmin (2.4), kmax (15.9), dk (0.5), rmin (1.8), rmax (3.3), and dr (0.1).
- Fitting k weights:** Checkboxes for 1, 2, 3, and other (0.5).
- Other parameters:** Checkboxes for 'Include in fit', 'Plot after fit', and 'Fit background', and a checkbox for 'Plot with phase correction'.

On the right side, there is a 'Path list' area with instructions: 'Drag paths from a Feff interpretation list and drop them in this space to add paths to this data set'. Below this are links for 'Import crystal data or a feff.inp file', 'Start a quick first shell fit' (highlighted with a red box), 'Import a structural unit', and 'Import an empirical standard'. At the bottom, a status bar reads: 'Transferred data set "AuFoil.dat" to the plotting list.'

② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (2)

52

- 【Artemis: Set up a quick first sh...】に以下のパラメータを入力する

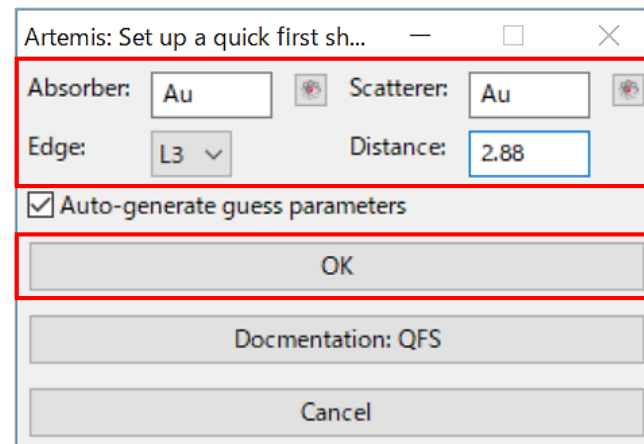
Absorber (吸収原子) → Au

Scatterer (散乱原子) → Au

Edge (吸収端の種類) → L3

Distance (原子間距離) → 2.88

- [OK] を押す



Artemis: Set up a quick first sh... — □ ×

Absorber: Au Scatterer: Au

Edge: L3 Distance: 2.88

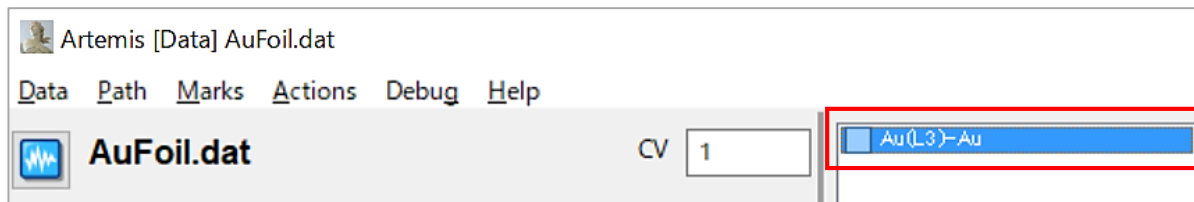
Auto-generate guess parameters

OK

Documentation: QFS

Cancel

- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】に、「Scattering Path (散乱経路)」と「フィッティングの変数」が自動で入力される



Artemis [Data] AuFoil.dat

Data Path Marks Actions Debug Help

AuFoil.dat CV 1 Au(L3)-Au

Label	Au-Au path at 2.8800
N	1
S_0^2	aa_au_au_1
ΔE_0	ee_au_au_1
ΔR	dr_au_au_1
σ^2	ss_au_au_1

② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (3)

53

- $k^3\chi(k)$ のデータに対してフィッティングを行うために、
【Artemis [Data] AuFoil.dat】の Fitting k weights において、3のみ
にを入れる

Fourier transform parameters

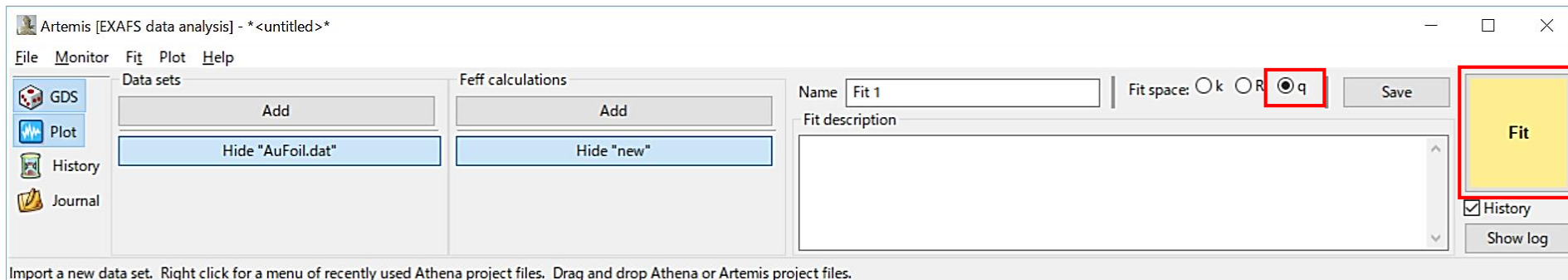
kmin	2.4	<input checked="" type="radio"/>	kmax	15.9	<input checked="" type="radio"/>	dk	0.5
rmin	1.8	<input checked="" type="radio"/>	rmax	3.3	<input checked="" type="radio"/>	dr	0.1

Fitting k weights

<input type="checkbox"/> 1	<input type="checkbox"/> 2	<input checked="" type="checkbox"/> 3	<input type="checkbox"/> other	0.5
----------------------------	----------------------------	---------------------------------------	--------------------------------	-----

フーリエ変換・
逆フーリエ変換の
パラメータ
(Athena で決定済)

- q 空間のスペクトルに対してフィッティングを行うために、
【Artemis [EXAFS data analysis]】の Fit space で q に を入れた後、
[Fit] を左クリックする



①と②で得たフィッティング結果の比較

① 結晶
(手入力)

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[Au] Au.1	12.000	0.790	0.00801	4.280	-0.02960	2.88500	2.85540

② QFS

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
Au(L3)-Au	1.000	9.474	0.00787	3.601	-0.02481	2.88000	2.85519

掛け算で表される

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i) \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2)}{k_i r_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i))$$

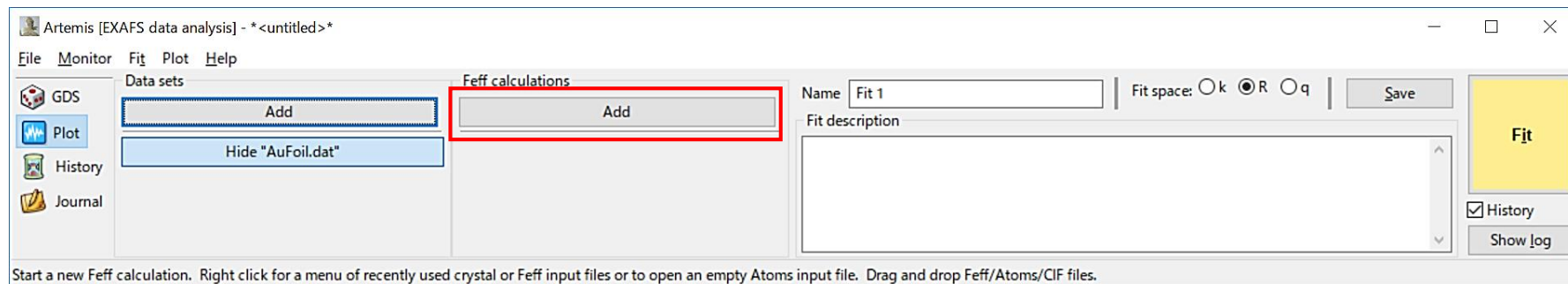
FEFFによる理論計算で求まる
パラメータ

$F_i(k)$: 後方散乱因子
 $\phi_i(k)$: 位相因子

フィッティングで求めるパラメータ

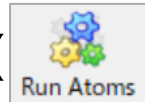
S_0^2 : 多体効果
 N_i : 配位数 (標準試料では既存値)
 r_i : 配位距離
 σ_i : デバイワラー因子
 E_0 : 吸収端 (kの原点)



③ CIFファイルを用いる方法

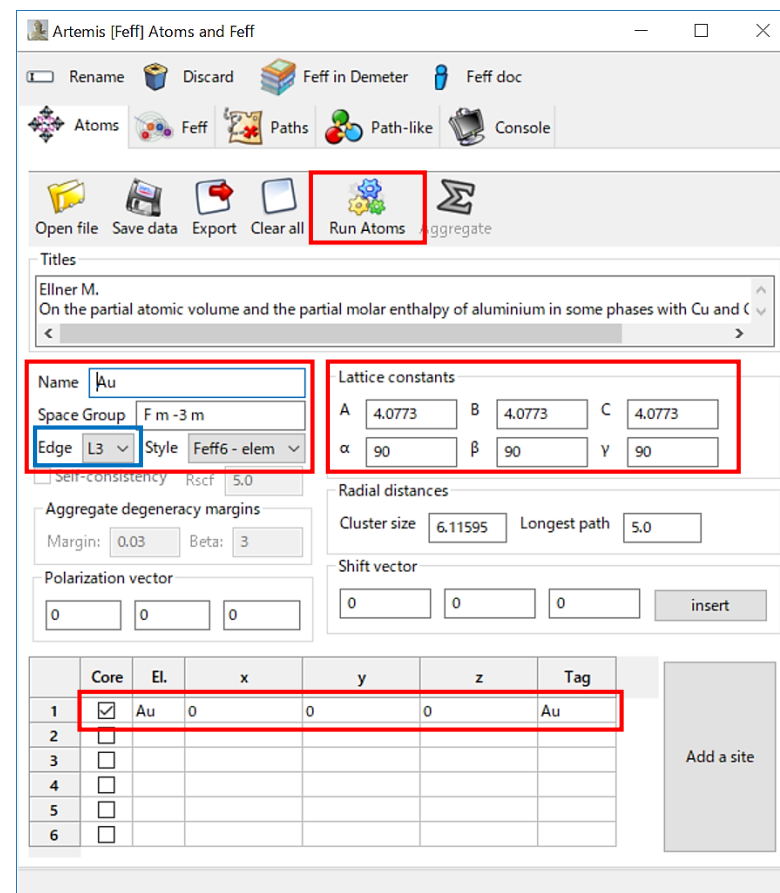


- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Feff calculations の [Add] を左クリックする
- CIFファイルを選択する → [開く]

- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  のタブで、パラメータを確認する（特に、**Edge** に注意）

- Run Atoms () を左クリックする

-  のタブで、Run Feff () を左クリックする



※ この後のフィッティングの方法は ①と同じである (pp.43~50)

Athena

- EXAFS振動の抽出のために、「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する
- フーリエ変換 ($k \rightarrow R$) のために、「 k の範囲などの条件」を決定する
- 逆フーリエ変換 ($R \rightarrow q$) のために、「 R の範囲などの条件」を決定する

Artemis

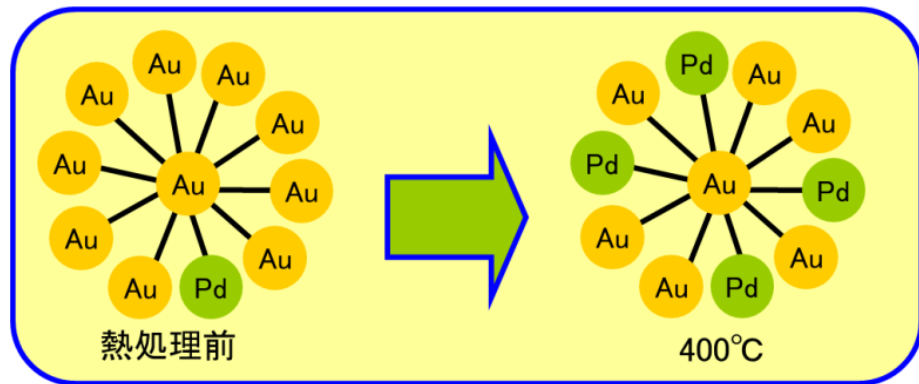
- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
- Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFS スペクトルのフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法
 - ③ CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
- フィッティングの変数 ($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する
- 【未知試料】のデータに対して、「標準試料で求めた S_0^2 」を適用しながら、上記の ①~③ のいずれかの方法でフィッティングを行う
- フィッティングの変数 ($N / E_0 / R / \sigma^2$) とグラフの妥当性を判断する

- AuPd複合ナノ粒子の **Au側**(Au L_3 -edge EXAFS)からの解析を行う
- 考えられる結合種は **Au-Au** と **Au-Pd** なので、2シェルフィット (2つの Scattering Path (散乱経路) を用いたフィッティング) を行う

コアシェル型からランダム合金構造に変化？



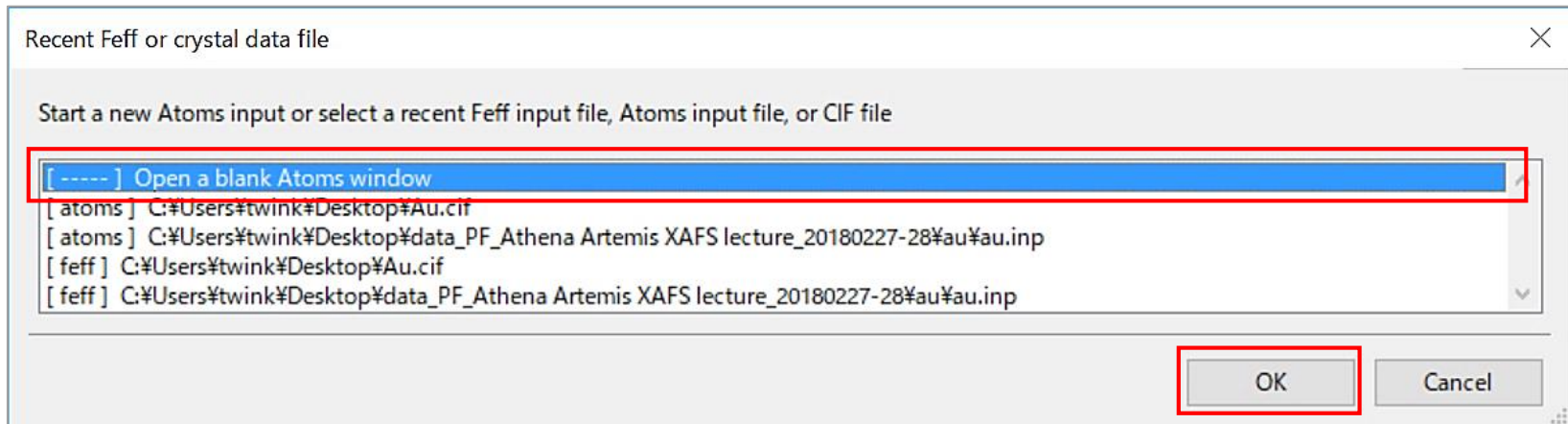
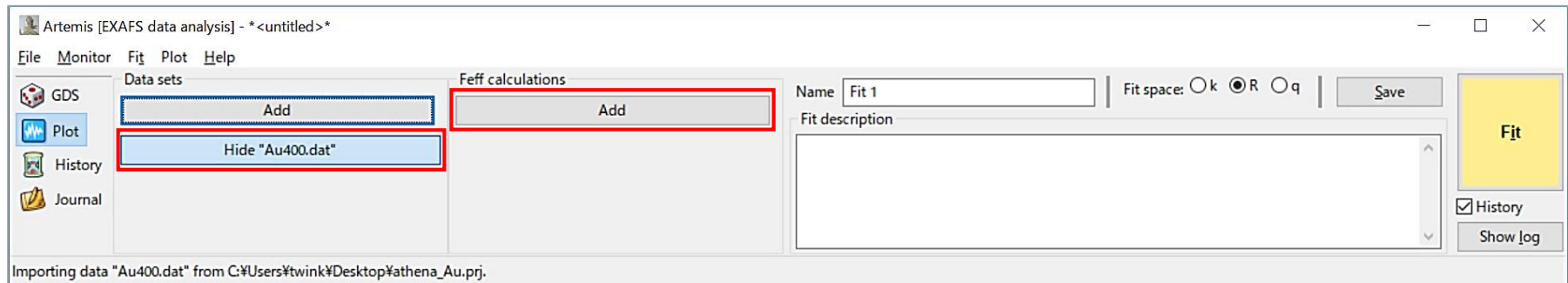
ただし、この結果を導くためには
EXAFSだけでは力不足
XRD、元素分析、TEM観察等との
複合解析が重要



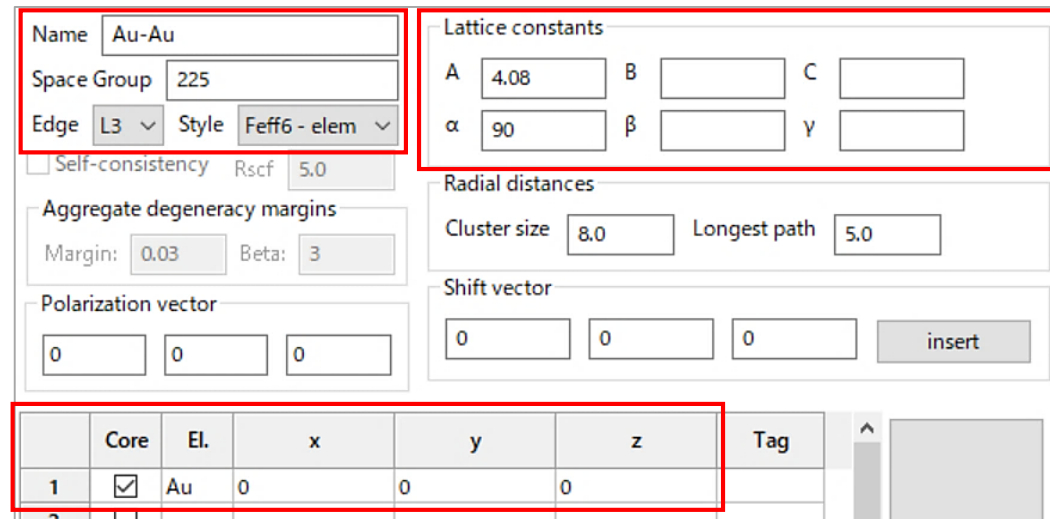
[Ref.1] 仁谷浩明、「XAFS解析演習」、<https://pfxafs.kek.jp/wp-content/uploads/2018/02/XAFSworkshop.pdf> (2018年12月6日 最終閲覧).

[Ref.2] T. Nakagawa, H. Nitani *et al.*, *Ultrason. Sonochem.* **12** (2005) 249-254.

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Data sets の [Add] を左クリックして、prjファイル内の **Au400.dat** を読み込む (p.38)
- Feff calculations の [Add] を右クリックする
- 【Recent Feff or crystal data file】の [-----] Open a blank Atom window を青色反転させて、[OK] を左クリックする




- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  にパラメータを入力する
Name → Au-Au
Space Group → 225 または fm3m (それぞれ、空間群での fcc構造 の表記)
Edge → L3
Lattice constants → A=4.08、 $\alpha=90$
Core に を入れる
El. → Au
(x, y, z) → (0, 0, 0)



	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Au	0	0	0	

- Run Atoms () を左クリックする

-  のタブで、Run Feff () を左クリックする

- **Au-Au** の Feff calculations と分かるように名前を変更する (図は p.62) : 【Artemis [EXAFS data analysis]】 Feff calculations で、[Hide "new"] を **右クリック** → Rename this Feff object → 「Au-Au」 → [OK]

- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  Paths で、Scattering Paths の 1 を【Artemis [Data] Au400.dat】の Path list にドラッグする (p.44)
- 【Artemis [Data] Au400.dat】のタブの [Path] → [Quick 4 parameter fit] を左クリックして変数を自動入力 (p.45)

Label	Reff=2.885, nleg=2, degen=12
N	1
S0 ²	amp*nau
ΔE0	enot
ΔR	delr
σ ²	ss
Ei	


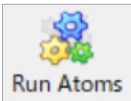
- 以下のように入力 (S0² に N の変数も含める p.54)
N = 1 (N には整数のみ入力可)
S0² = amp*nau (nau は配位数の変数)

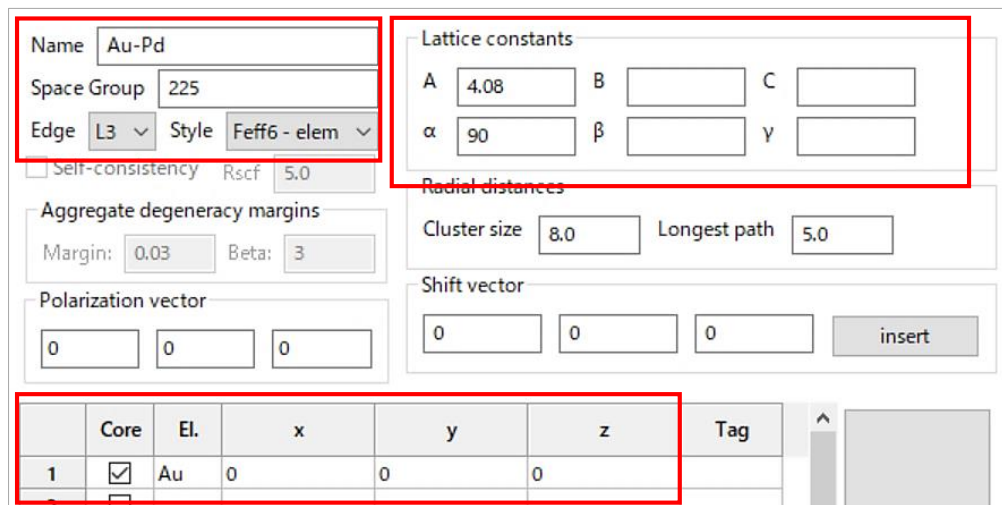
- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  GDS を左クリックする

- 以下のように入力する (p.45 GDSの意味)
set で、amp = 0.9 (※)
guess で、nau = 6 (fccの配位数の半分)

	Type	Name	
1	set	amp	0.9
2	guess	enot	0
3	guess	delr	0
4	guess	ss	0.00300
5	guess	nau	6

- (※) 標準試料で求めた S0² の値を固定値として入力することが一般的である。しかし、標準試料が無い場合は、経験的に 0.9 と設定しても良い。但し、これら S0² の値の差異は、配位数 (nau) に集約される。

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】 の Feff calculations の [Add] を **右クリック** する (p.58)
- 【Recent Feff or crystal data file】 の [-----] Open a blank Atom window を青色反転させて、[OK] を左クリックする (p.58)
- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】 の  Atoms にパラメータを入力する
 Name → Au-Pd
 Space Group → 225 または fm3m (それぞれ、空間群での fcc構造 の表記)
 Edge → L3
 Lattice constants → A=4.08、 $\alpha=90$
 Core に を入れる
 El. → Au
 (x, y, z) → (0, 0, 0)
- Run Atoms () を左クリックする



The screenshot shows the 'Atoms and Feff' configuration window. The following fields are highlighted with red boxes:

- Name:** Au-Pd
- Space Group:** 225
- Edge:** L3
- Style:** Feff6 - elem
- Lattice constants:** A = 4.08, α = 90
- Atom List Table:**

	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Au	0	0	0	


- 「吸収原子の **Au**原子 の周りに、散乱原子の **Pd**原子 が存在する」という構造を作成するために、【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の

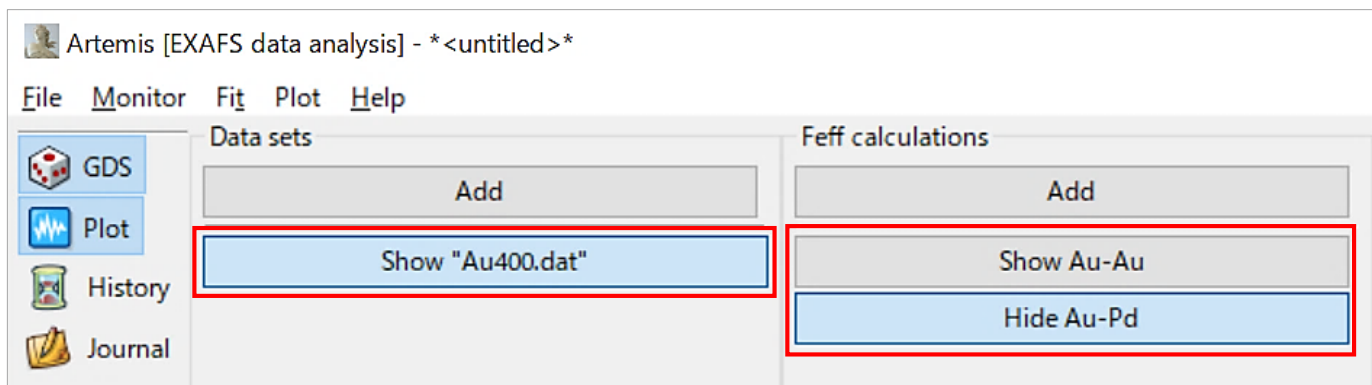


の Feff input file の POTENTIALS で、**ipot** の **1** を次のように書き換える

$$\begin{cases} Z \rightarrow 46 \\ \text{tag} \rightarrow \text{Pd} \end{cases}$$

POTENTIALS		
* ipot	Z	tag
0	79	Au
1	46	Pd

- Run Feff () を左クリックする
- Au-Pd** の Feff calculations と分かるように名前を変更する：
【Artemis [EXAFS data analysis]】 Feff calculations で、[Hide "new"] を **右クリック** → Rename this Feff object → 「Au-Pd」 → [OK]



- 「Au-Pd」に対する【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  Paths で、Scattering Paths の 1 を、【Artemis [Data] Au400.dat】の Path list にドラッグする (p.44)



- 【Artemis [Data] Au400.dat】のタブの [Path] → [Quick 4 parameter fit] を左クリックして、変数を自動入力する (p.45)

(※ 但し、表示されている Path list の全ての変数が再入力されるので、Path list の [Au-Au] Au.1 の $S0^2$ に *nau (p.60) を入力し直す必要がある。)

- Path list の [Au-Au] の変数 (amp, enot, delr, ss) と区別するために、各変数の末尾に 2 を付ける

- 以下のように入力 ($S0^2$ に N の変数も含める p.54)

N = 1 (N には整数のみ入力可)

$S0^2 = \text{amp2} * \mathbf{npd}$ (npd は配位数の変数)

Label	Reff=2.885, nleg=2, degen=12
<u>N</u>	1
<u>S0²</u>	amp2*npd
<u>ΔE0</u>	enot2
<u>ΔR</u>	delr2
<u>σ²</u>	ss2

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  を左クリックする
- 赤色(エラー)になっている部分の **Type, Name, Math expression** を、以下のように変更する (p.45 GDSの意味)
- 配位数の変数として、`npd` を追記する

[

 def amp2 = amp (変数の数を減らすため)

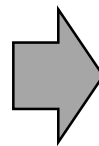
 guess enot2 = 0 (Path list で入力したように末尾に 2 を付ける)

 guess delr2 = 0 (同上)

 guess ss = 0 (同上)

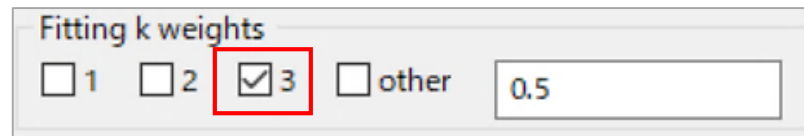
 guess npd = 6 (配位数の変数。6 は fcc構造の配位数の半分の値)

6	merge	amp	1.00000
7	merge	enot	0
8	merge	delr	0
9	merge	ss	0.00300
10	guess		

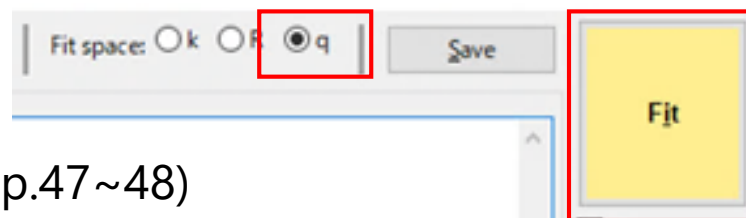


6	def	amp2	amp
7	guess	enot2	0
8	guess	delr2	0
9	guess	ss2	0.00300
10	guess	npd	6

- 【Artemis [Data] Au400.dat】の Path list の **[Au-Au]** と **[Au-Pd]** について、 $k^3\chi(k)$ に対するフィッティングを行うために、Fitting k weights の 3 のみに を入れる



- q 空間のスペクトルについてフィッティングを行うために、【Artemis [EXAFS data analysis]】の Fit space の q に を入れ、[Fit] を左クリックする

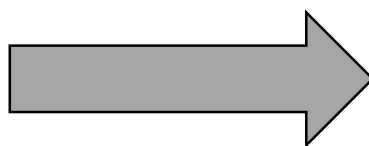
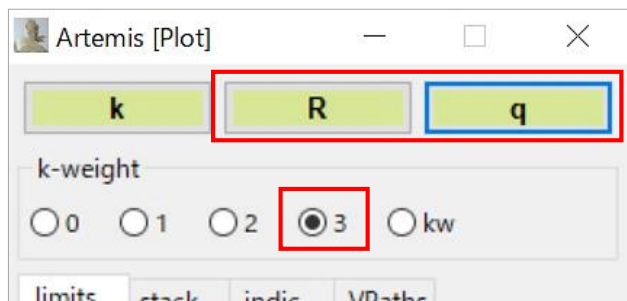


- フィッティング結果の数値を確認する (pp.47~48)

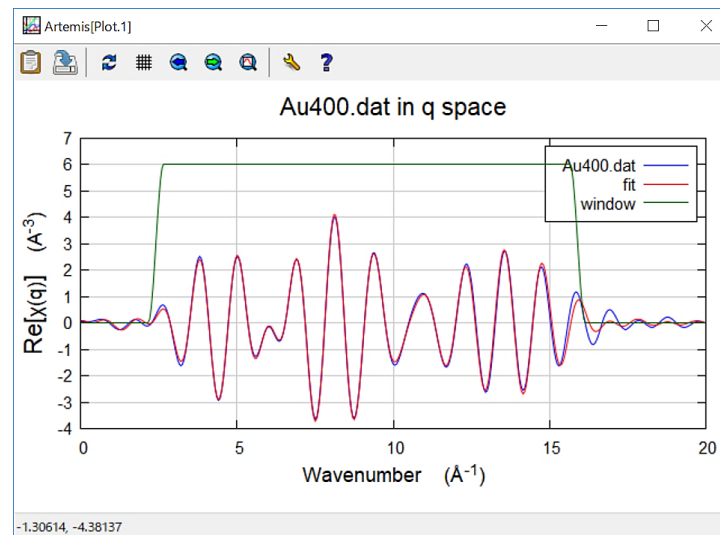
- 【Artemis [Plot]】の k-weight を 3 にする

- 表示範囲を qmin 0、qmax 20 にする


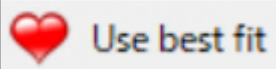
- フィッティング結果のグラフを **q** や **R** で表示させて確認する (pp.49~50)

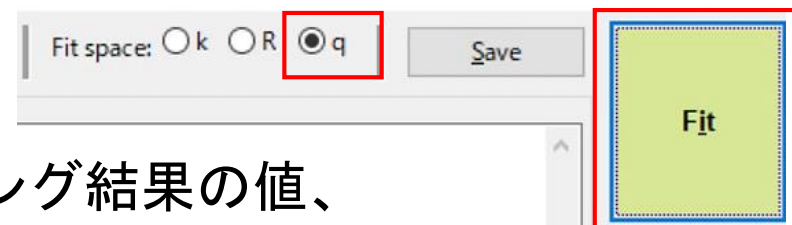
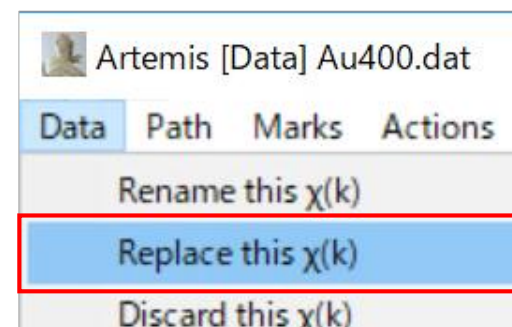


q の場合



Au400.dat のフィッティング結果の値を初期値にして、**Au300.dat** のスペクトルをフィッティングする。

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  を左クリックする
- 【Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters】の右上の  を左クリックする (Au400.dat のフィッティング結果が各変数の初期値になる)
- 【Artemis [Data] Au400.dat】の [Data] → [Replace this $\chi(k)$] を左クリックする
- 対象の prj ファイルを開く
- **Au300.dat** を青色反転させ、[Import selected data] を左クリックする
- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Fit space の q に を入れ、[Fit] を左クリックする
- Au200.dat は Au300.dat のフィッティング結果の値、Au100.dat は Au200.dat のフィッティング結果の値、を初期値に用いて、同様にフィッティングを行うと良い



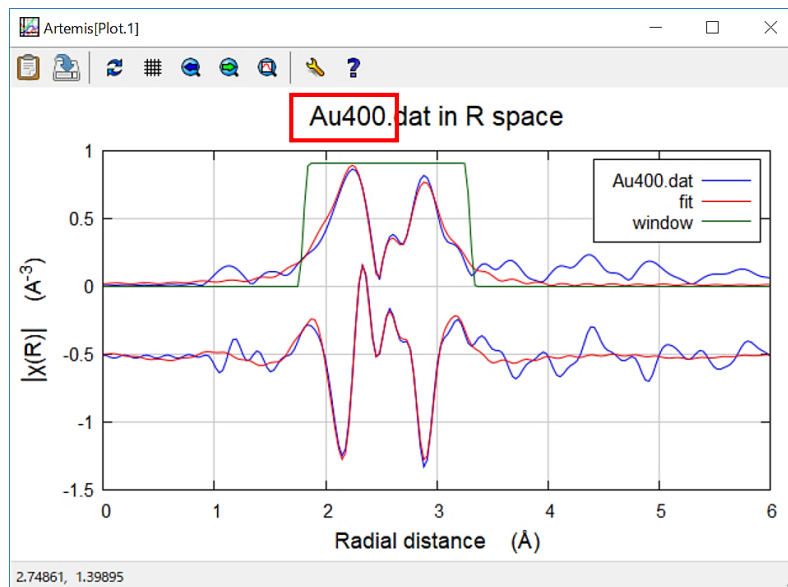
[参考] フィッティングの結果 (Au400, Au300) 67

Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	0
guess	detr	0
guess	ss	0.003
guess	nau	6
def	amp2	amp
guess	enot2	0
guess	detr2	0
guess	ss2	0.003
guess	npd	6

[Fit]



Evaluated
4.96310 +/- 1.02830
-0.06746 +/- 0.00853
0.00849 +/- 0.00089
7.55231 +/- 0.90063
0.90000
4.16390 +/- 1.39359
-0.09392 +/- 0.00961
0.00661 +/- 0.00096
3.42080 +/- 0.50556

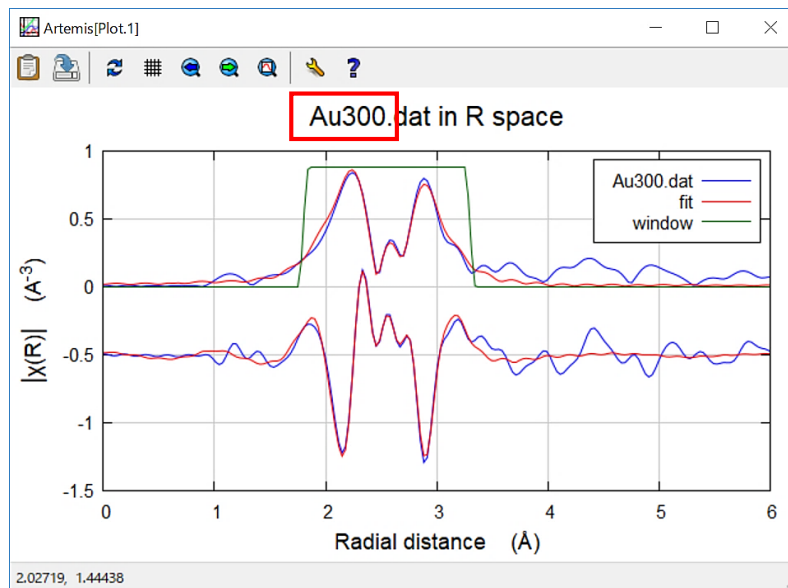


Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	4.96310
guess	detr	-0.06746
guess	ss	0.00849
guess	nau	7.55231
def	amp2	amp
guess	enot2	4.16390
guess	detr2	-0.09392
guess	ss2	0.00661
guess	npd	3.42080

[Fit]



Evaluated
4.99412 +/- 1.01003
-0.06611 +/- 0.00844
0.00867 +/- 0.00091
7.84584 +/- 0.93128
0.90000
3.77147 +/- 1.56518
-0.09724 +/- 0.01096
0.00687 +/- 0.00108
3.19126 +/- 0.51889



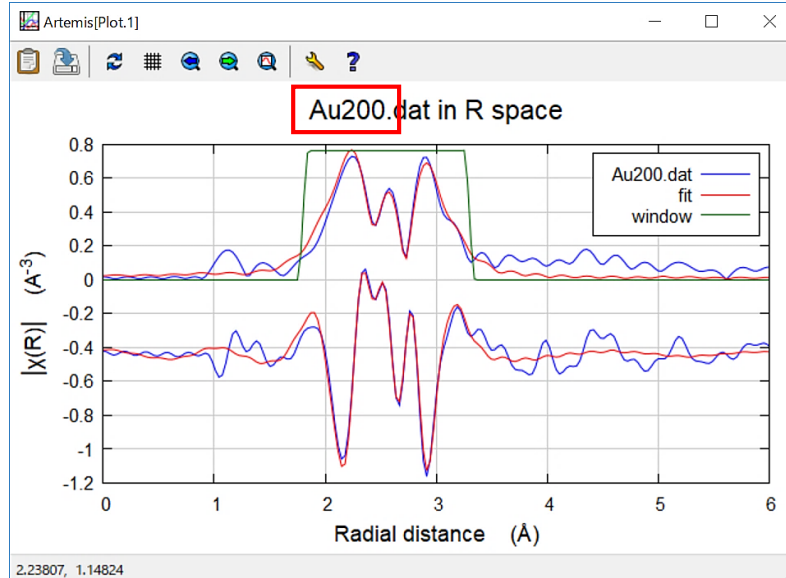
[参考] フィッティングの結果 (Au200, Au100)

Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	4.99412
guess	delr	-0.06611
guess	ss	0.00867
guess	nau	7.84584
def	amp2	amp
guess	enot2	3.77147
guess	delr2	-0.09724
guess	ss2	0.00687
guess	npd	3.19126

[Fit]



Evaluated	
	5.47389 +/- 1.06404
	-0.04912 +/- 0.00902
	0.00943 +/- 0.00112
	9.45763 +/- 1.28066
	0.90000
	3.15330 +/- 3.16004
	-0.10815 +/- 0.02080
	0.00670 +/- 0.00200
	1.88268 +/- 0.61806

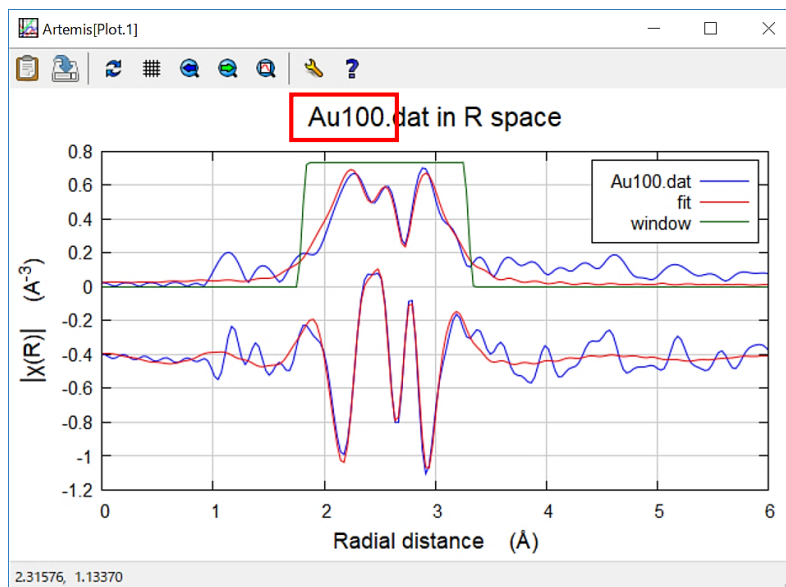


Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	5.47389
guess	delr	-0.04912
guess	ss	0.00943
guess	nau	9.45763
def	amp2	amp
guess	enot2	3.15330
guess	delr2	-0.10815
guess	ss2	0.00670
guess	npd	1.88268

[Fit]

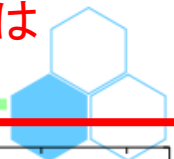


Evaluated	
	5.29755 +/- 1.09640
	-0.04152 +/- 0.00870
	0.00974 +/- 0.00106
	9.96654 +/- 1.34697
	0.90000
	2.93320 +/- 5.28733
	-0.10077 +/- 0.04138
	0.00908 +/- 0.00402
	1.52167 +/- 0.78641

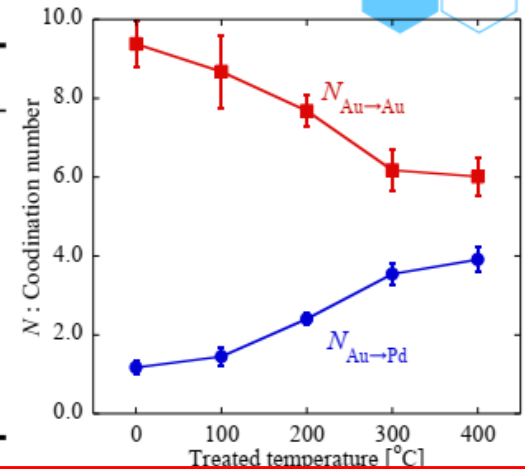


EXAFS解析結果の利用

pp.67~68 で示した nau や npd は
下記の値と異なります！



	$R_{\text{Au-Au}}$ (nm)	$R_{\text{Au-Pd}}$ (nm)	$N_{\text{Au-Au}}$	$N_{\text{Au-Pd}}$
熱処理なし	0.285	0.280	9.38±0.58	1.17±0.17
100°C	0.285	0.281	8.68±0.93	1.44±0.23
200°C	0.284	0.280	7.69±0.40	2.41±0.16
300°C	0.283	0.280	6.18±0.51	3.54±0.28
400°C	0.283	0.280	6.01±0.48	3.91±0.31

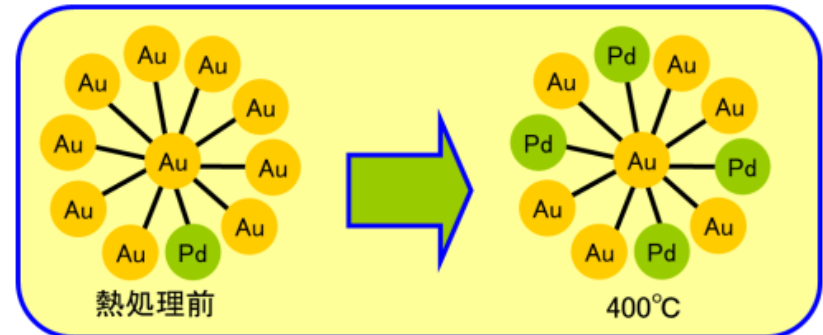


・ 熱処理温度の上昇とともに
Au-Auは減少、Au-Pdは増加

→ 原子の偏在が緩和

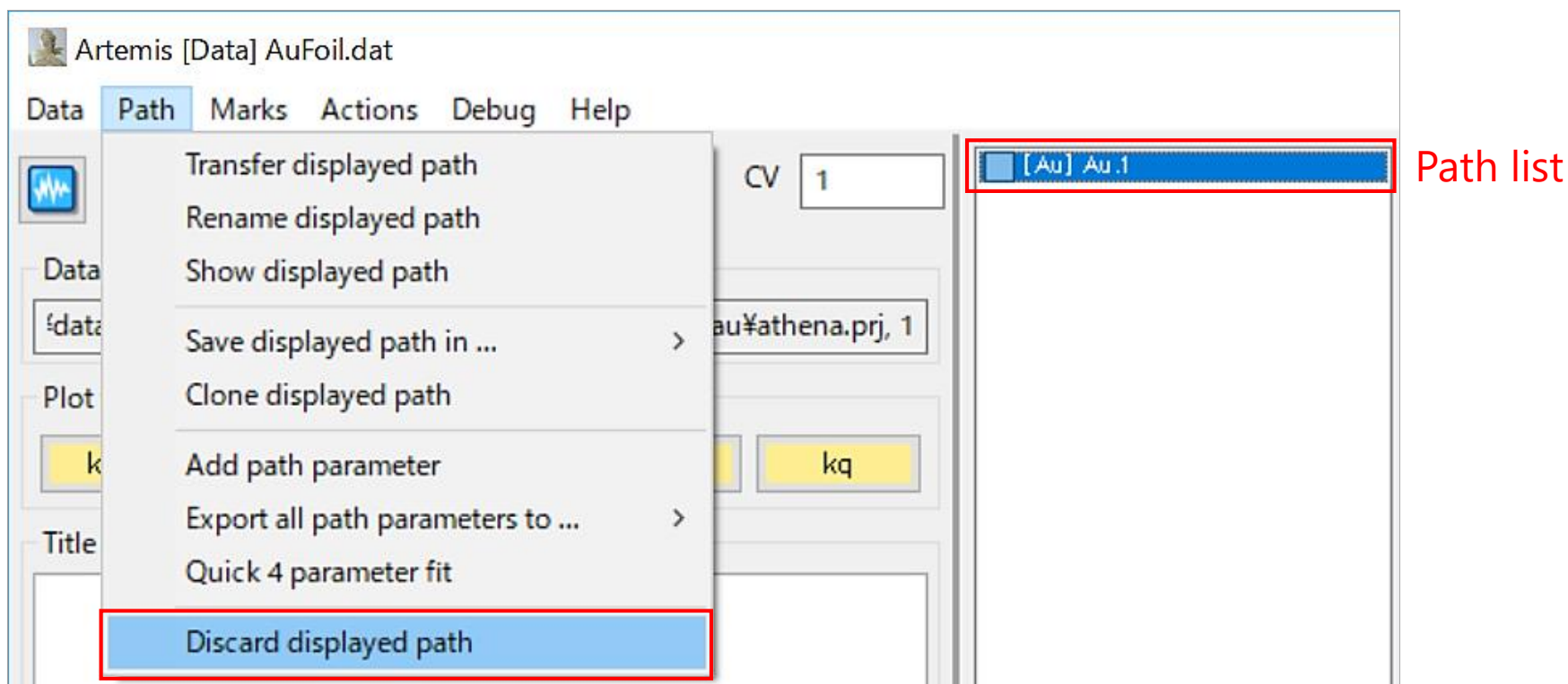


コアシェル型からランダム合金構造に変化？

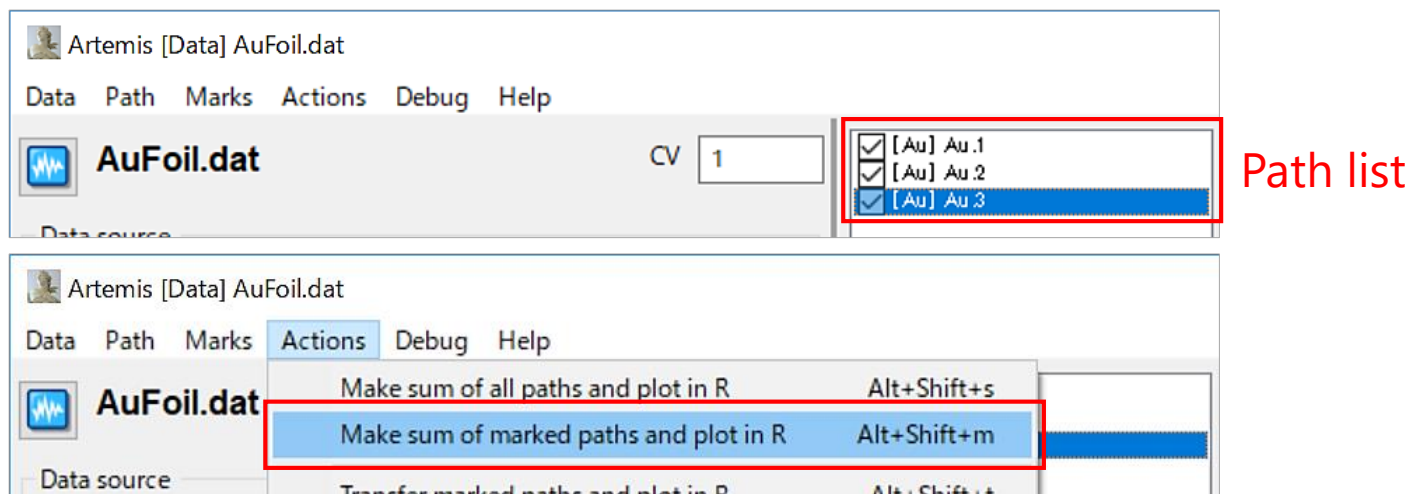


ただし、この結果を導くためには
EXAFSだけでは力不足
XRD、元素分析、TEM観察等との
複合解析が重要

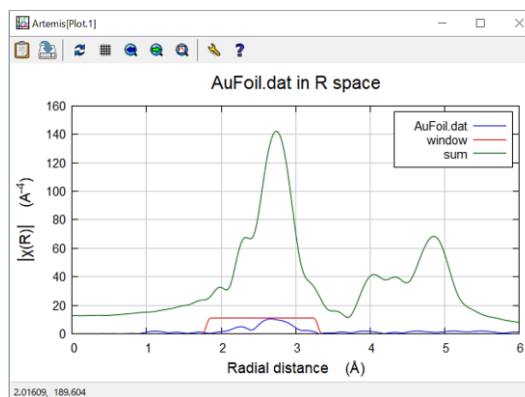
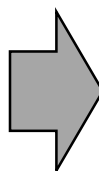
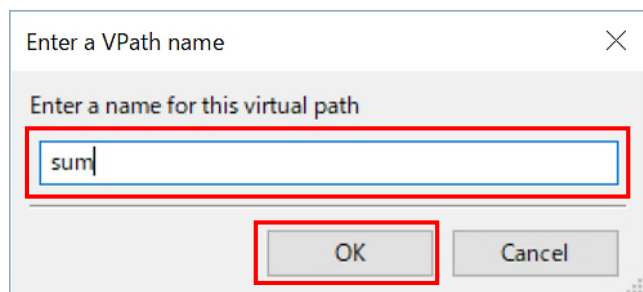
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】の Path list の中で、消去したいデータを左クリックして青色反転させる
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】のタブの [Path] → [Discard displayed path] を左クリックする



- 合成したい Path を【Artemis [Data] AuFoil.dat】にドラッグする (p.44)
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】の Path list で、合成したい Path に を入れる
- [Action] → [Make sum of marked paths and plot in R] を左クリックする


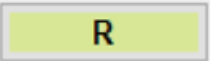
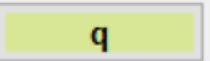





- 【Enter a VPath name】に名前を入れて、[OK]を押す

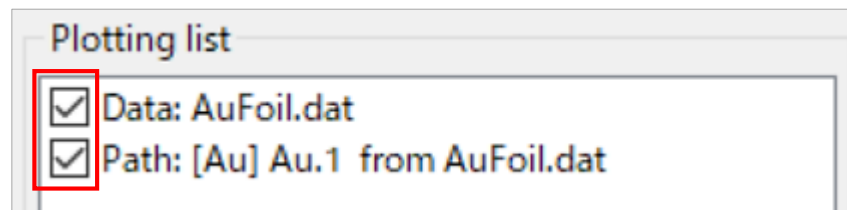


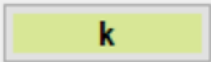
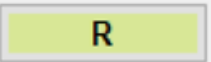
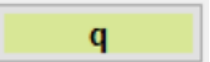
このグラフで言うと
緑線がデータを足し
合わせたものである

グラフに表示できない場合の対応 (例: AuFoil.dat) ⁷²

【Artemis [Plot]】の    を押しても、スペクトルをグラフに表示できない場合の対応方法を以下に示す。

- 【Artemis [Plot]】 (縦長の表示画面) の limits のタブの Plotting list に、グラフへ表示させたいデータがあるかどうかを確認する
- データが無かったときは、【Artemis [Data] AuFoil.dat】のうち、グラフに表示させたいデータ (例:  AuFoil.dat や  [Au] Au.1) の  を押す
- 【Artemis [Plot]】 の limits のタブの Plotting list で、グラフへ表示させたいデータに を入れる



- 【Artemis [Plot]】 の limits のタブの **Plot $\chi(R)$** や **Plot $\chi(q)$** で、表示させたい形式に を入れたのち、    をそれぞれ押す

名古屋大学

シンクロトロン光研究センター 陰地 宏 高濱 謙太郎 田淵 雅夫
未来材料・システム研究所 八木 伸也
工学研究科 小川 智史

公益財団法人 科学技術交流財団

あいちシンクロトロン光センター 柴田 佳孝 野本 豊和 村井 崇章
吉村 倫拓

スプリングエイトサービス株式会社

事業推進室 加藤 弘泰 竹田 晋吾 廣友 稔樹

大阪市立大学

複合先端研究機構 吉田 朋子

高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所 仁谷 浩明

2019/03/29 初版