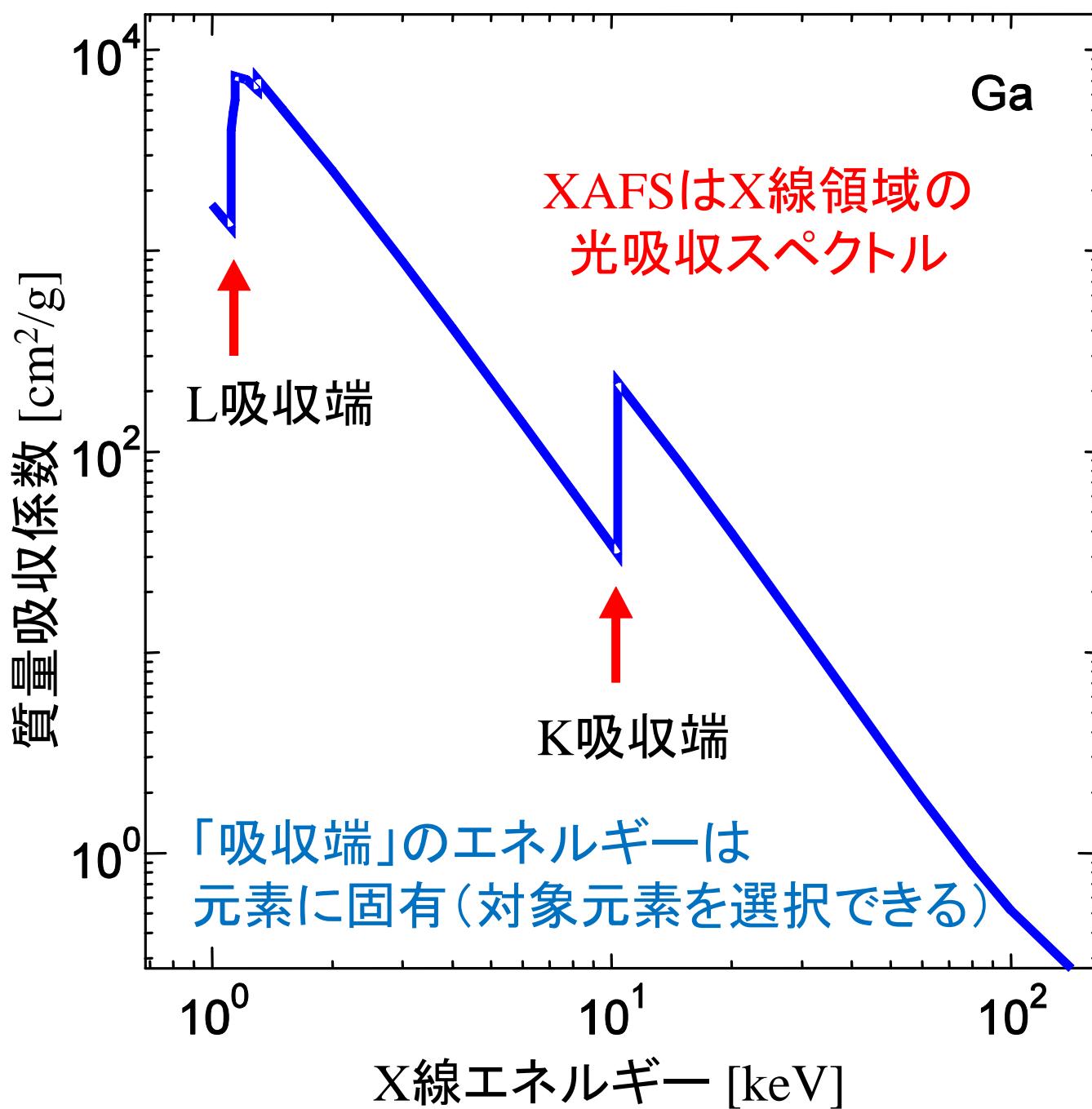


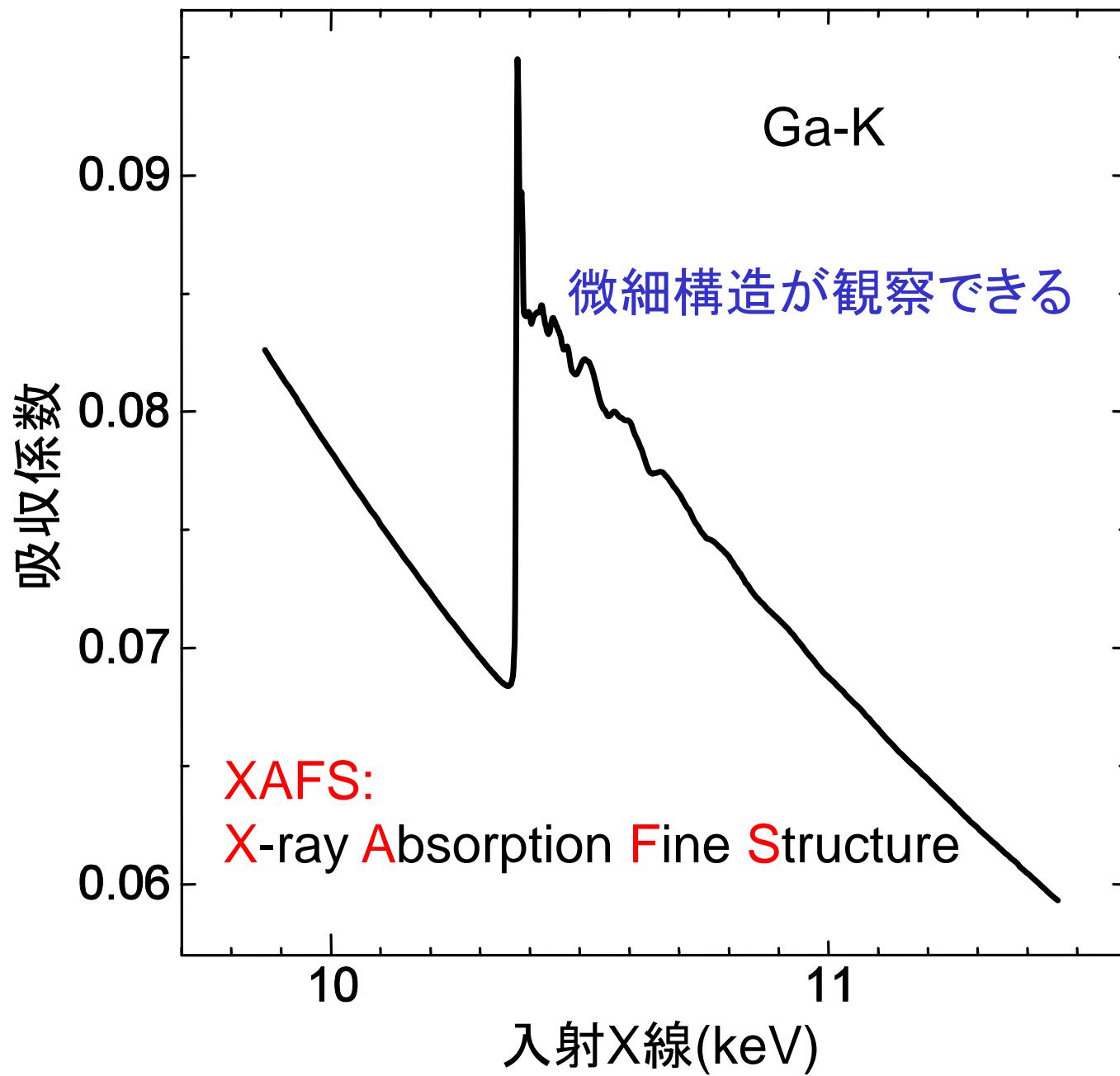
平成29年8月21日(月)

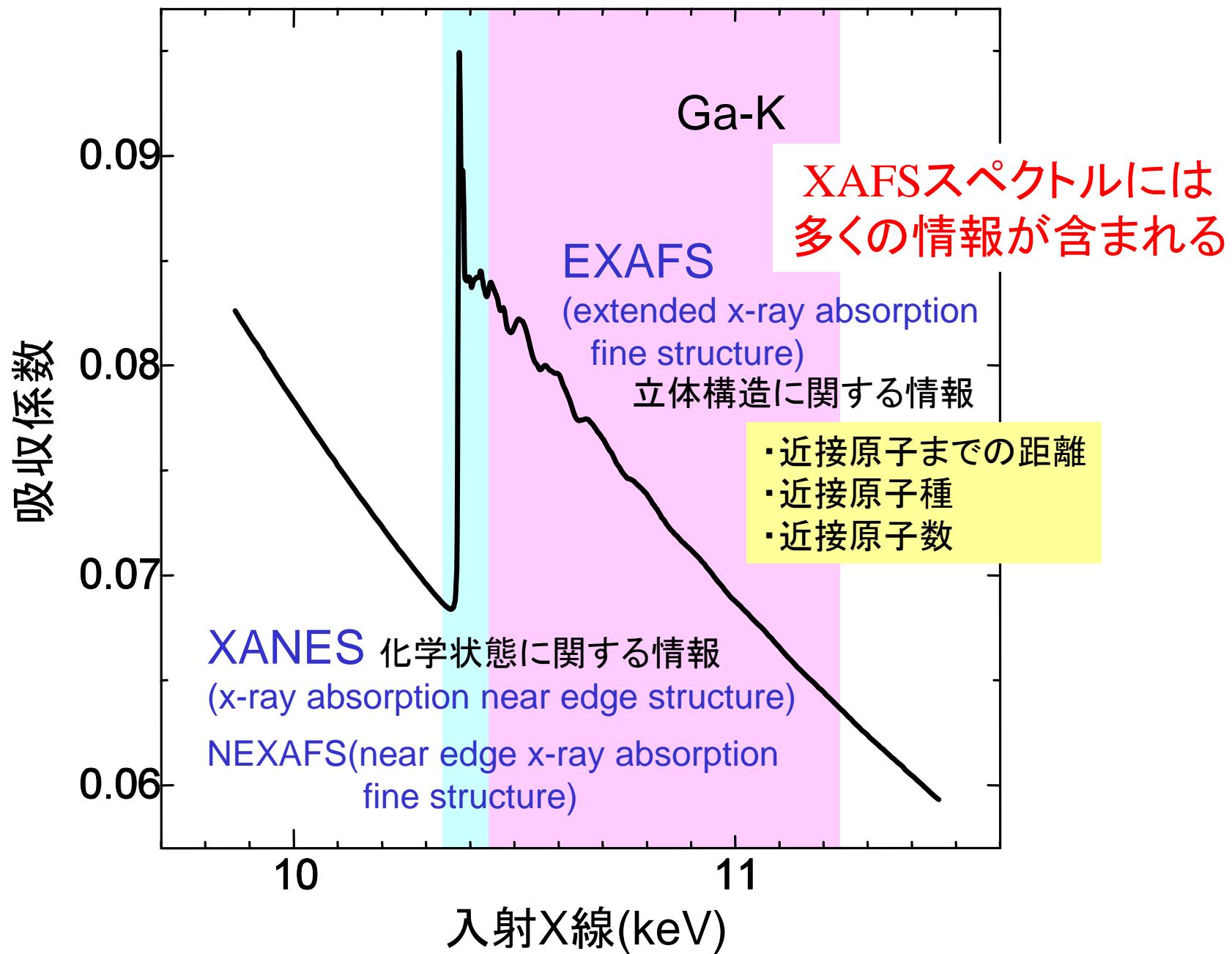
シンクロトロン光利用者研究会 入門講習会

XAFS測定入門

名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田渕雅夫



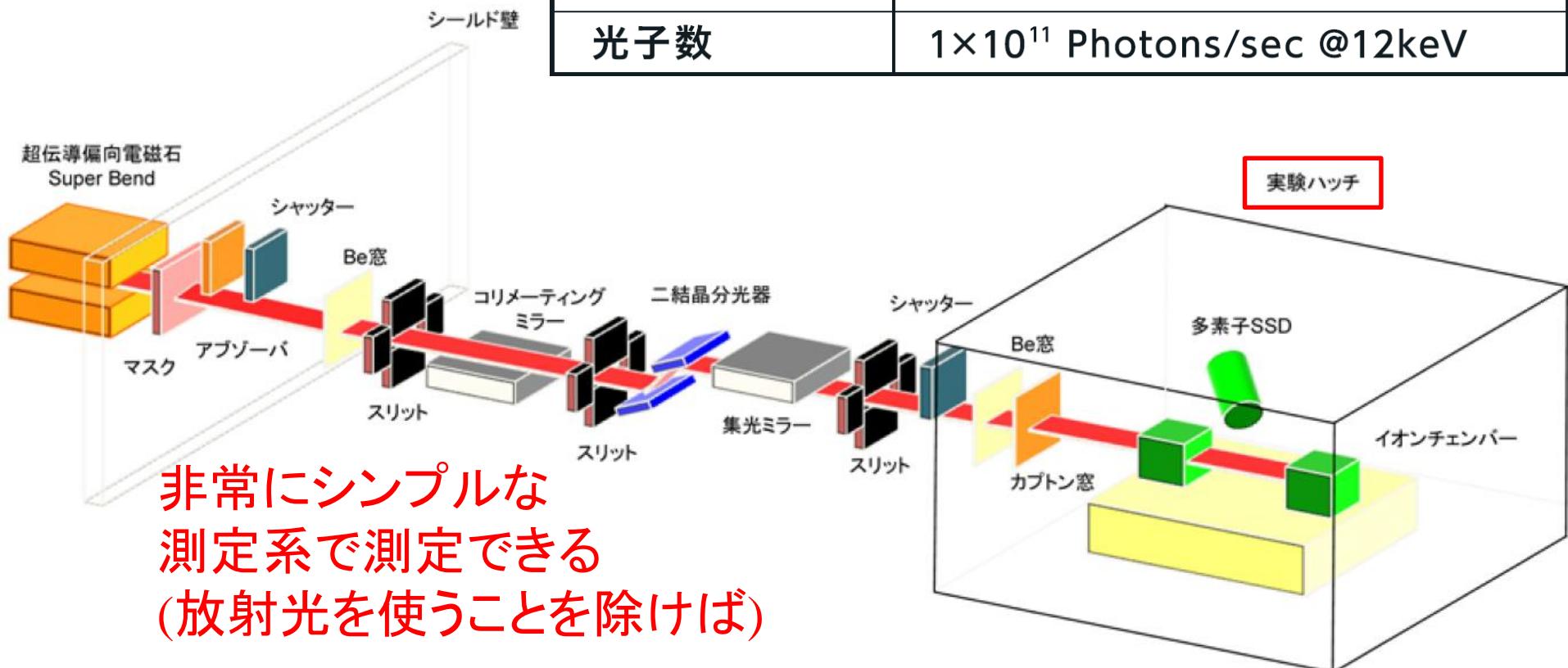




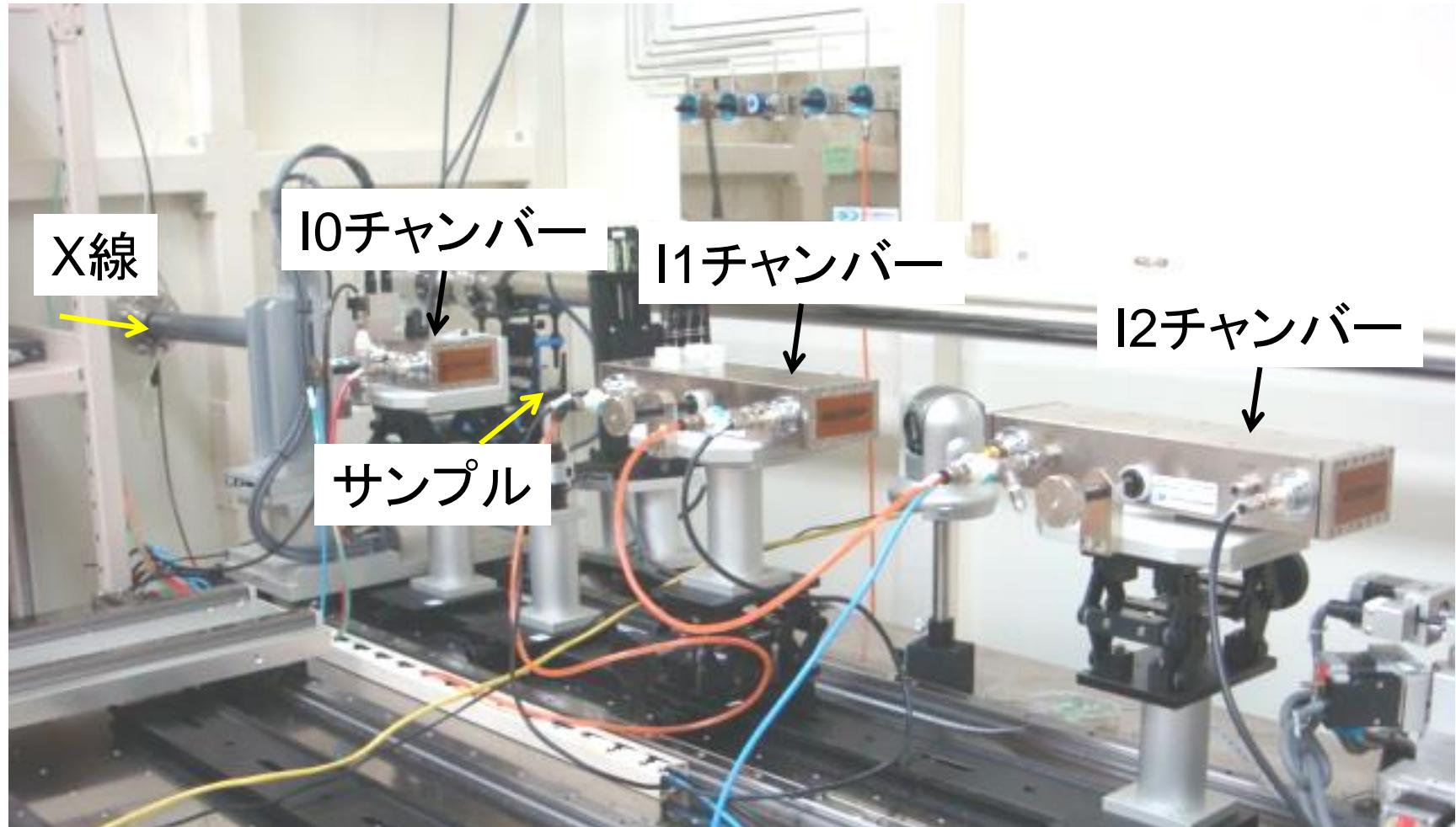
ビームライン概略図

1 BL5S1: 硬X線XAFS・蛍光X線

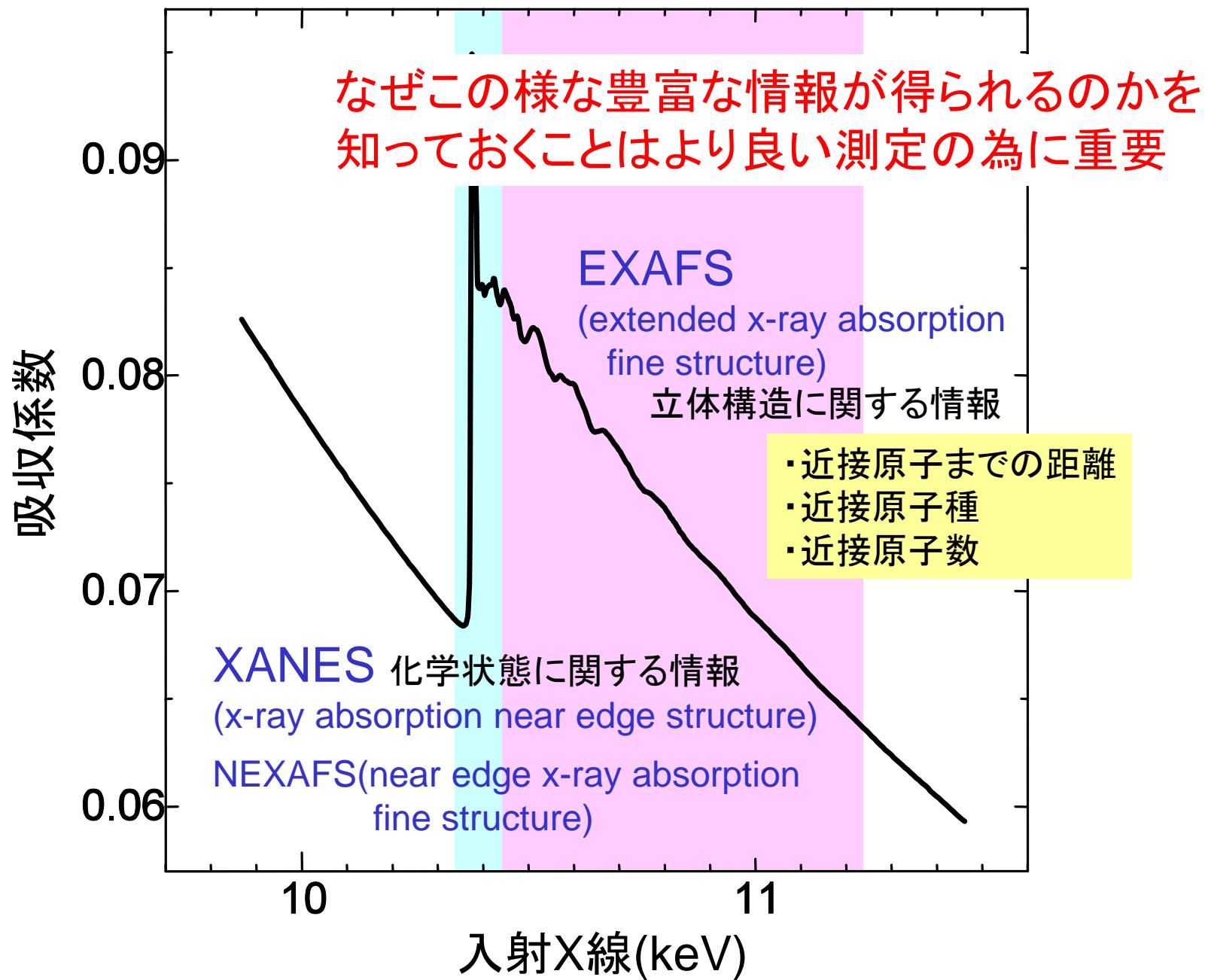
光エネルギー	5~20keV (0.25~0.06nm)
ビームサイズ[H×V]	0.5mm×0.3mm
分解能[E/ΔE]	7000 @12keV
光子数	1×10 ¹¹ Photons/sec @12keV

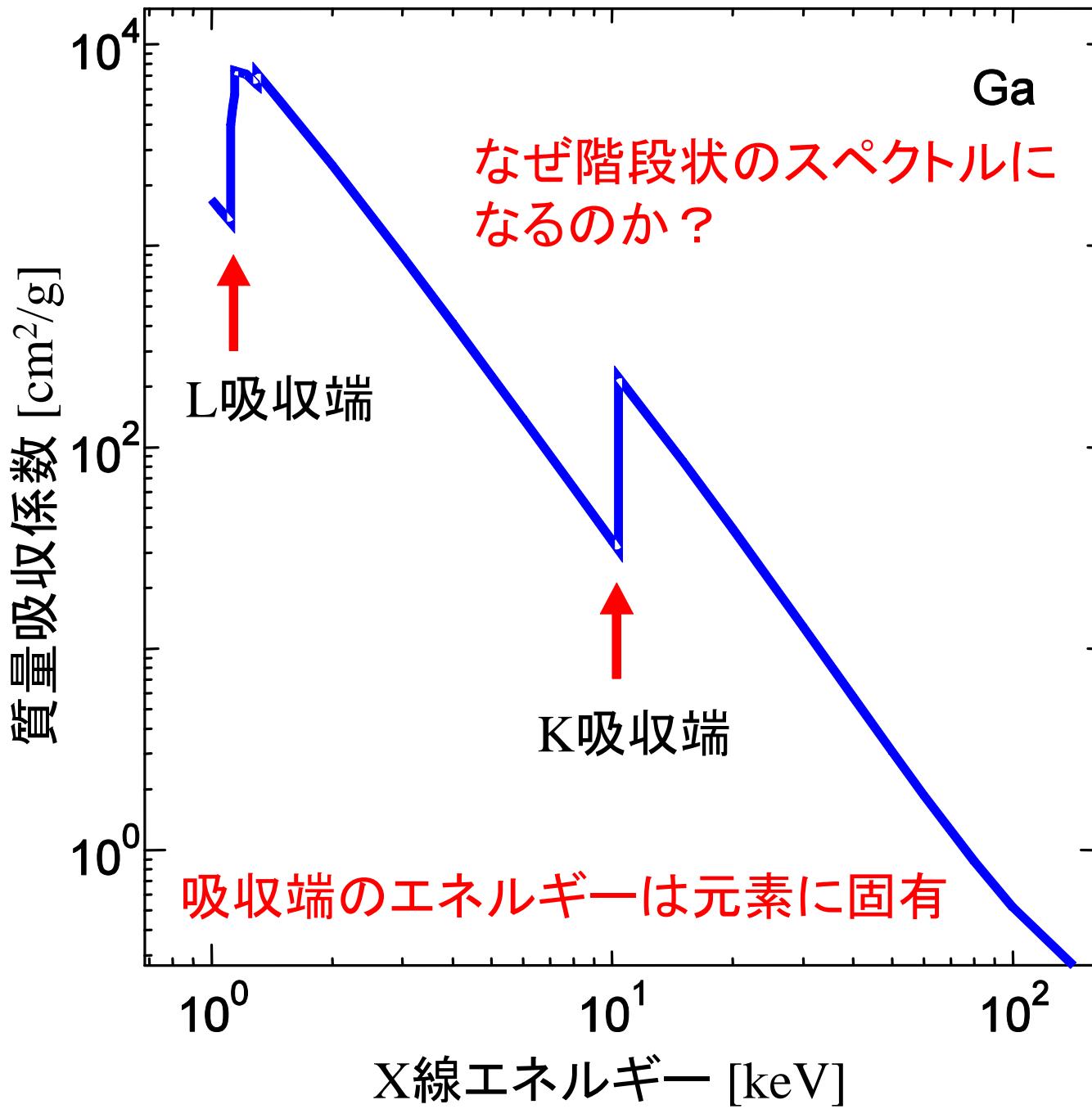


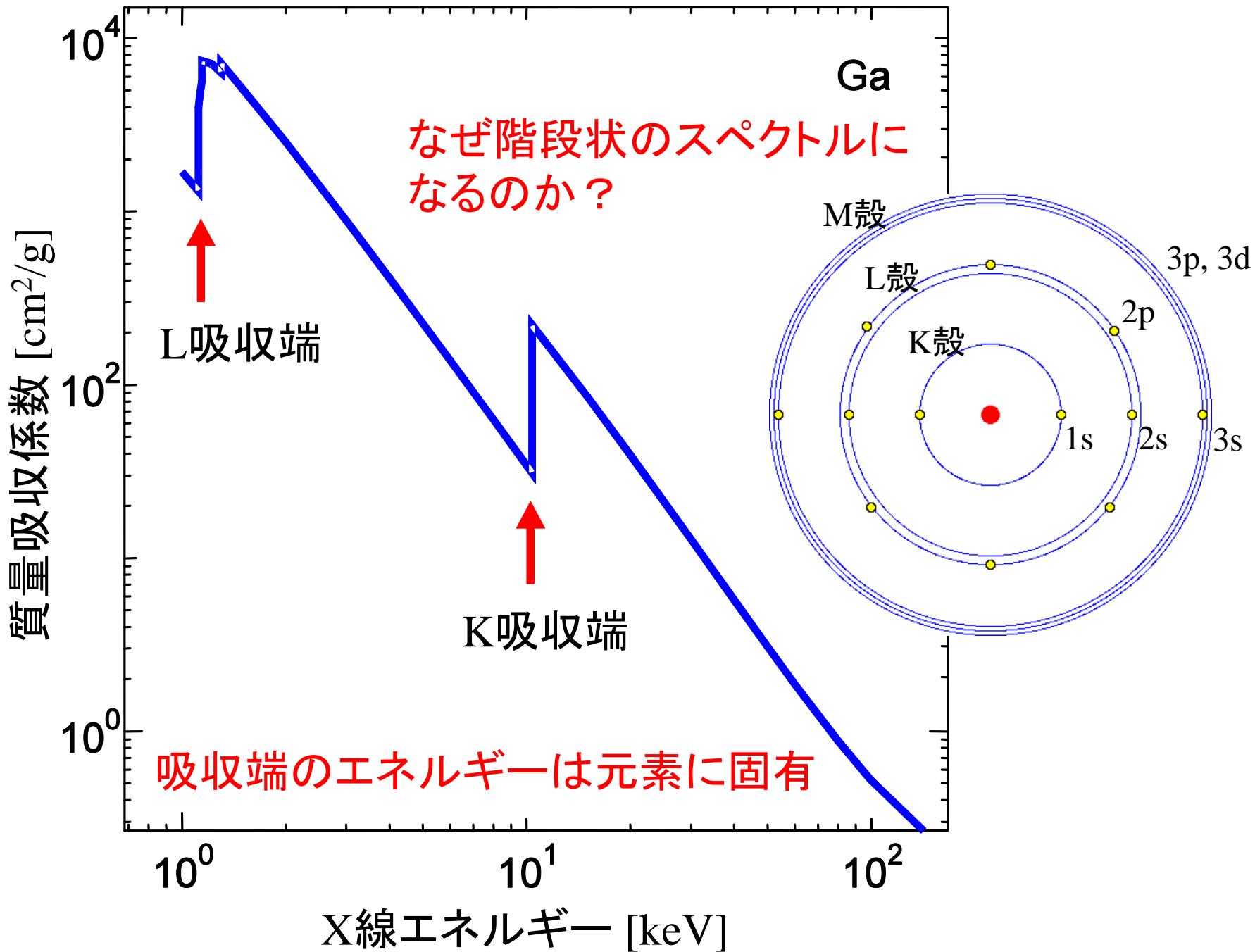
実験ハッチ内の様子

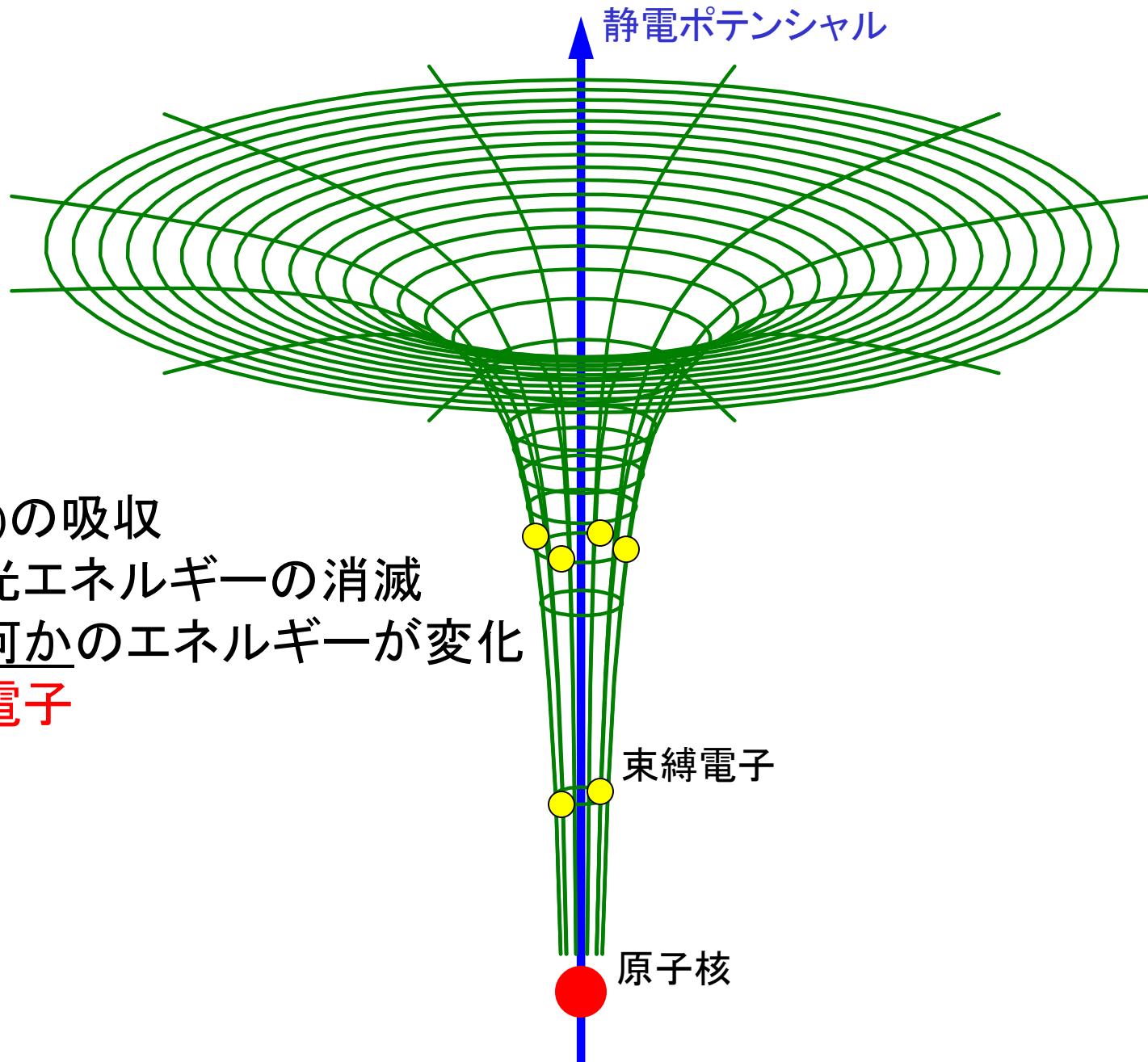


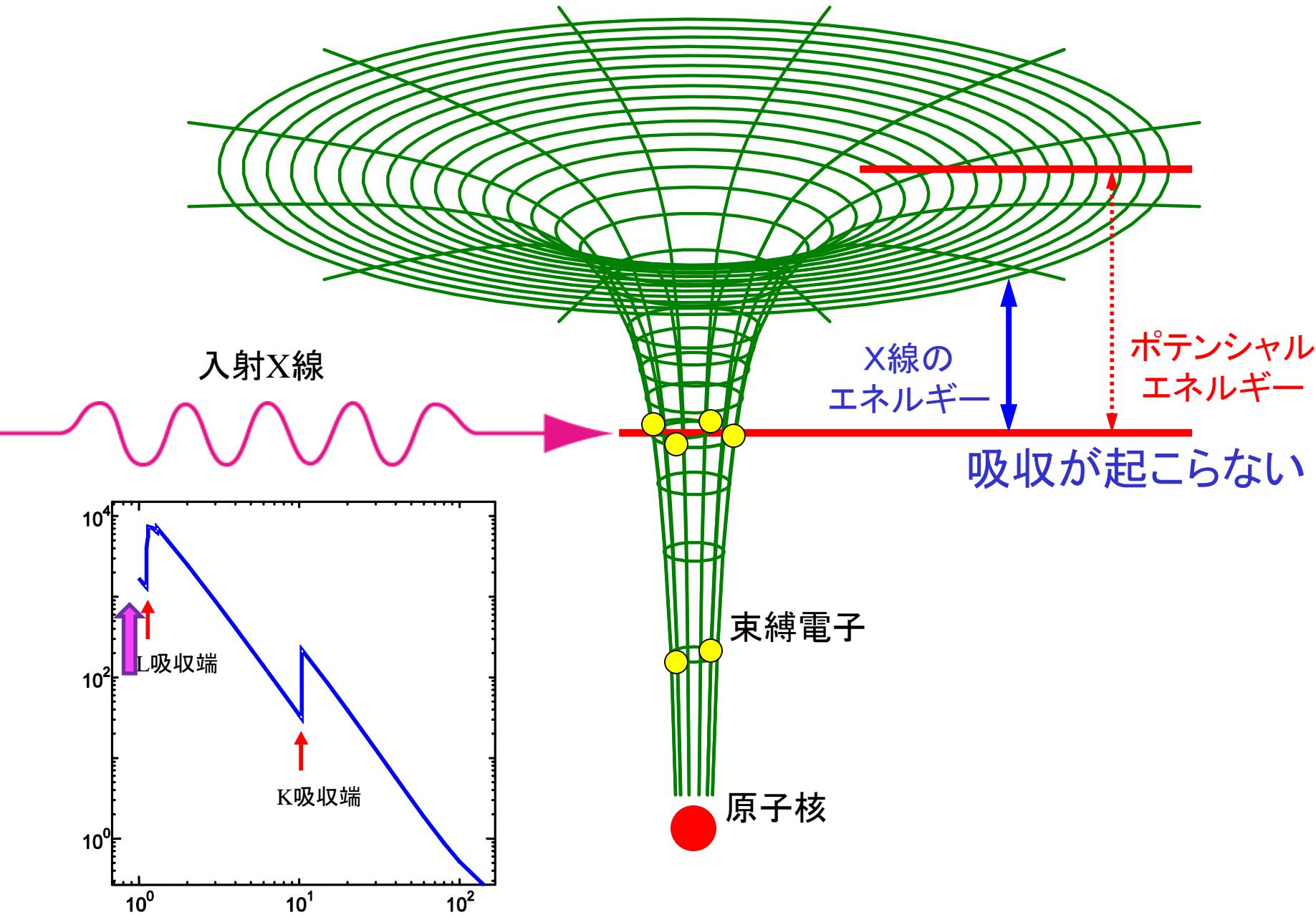
シンプルな測定系で測定できるので
試料周りが複雑であることが可能。
実環境測定、その場測定、運動させながらの測定...

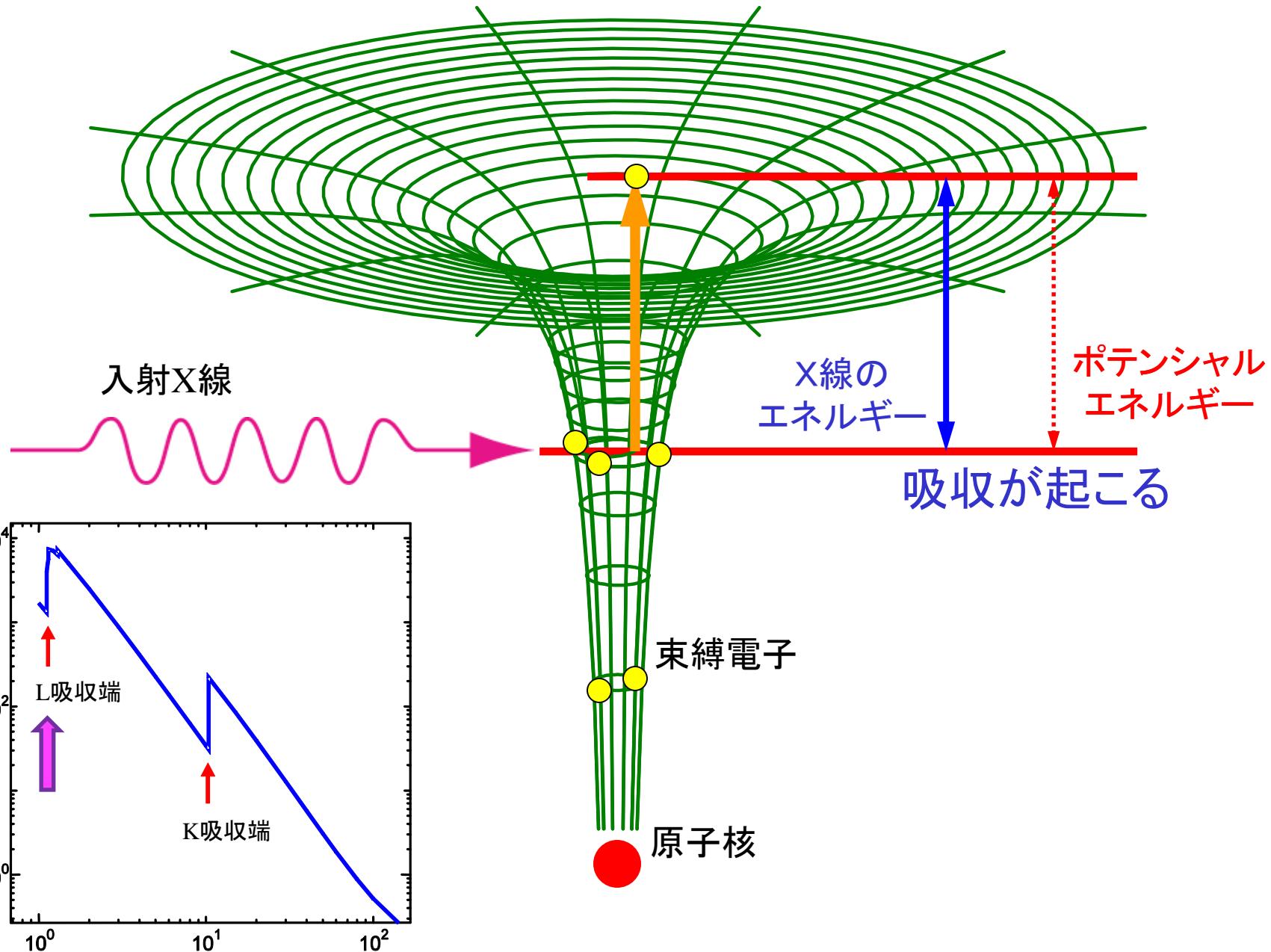


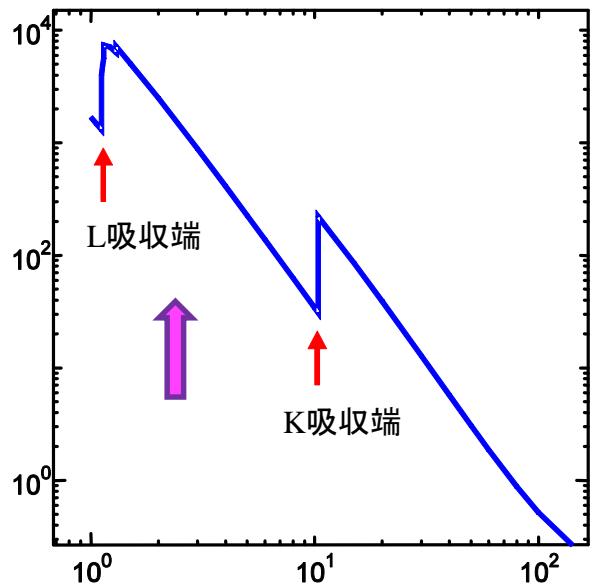
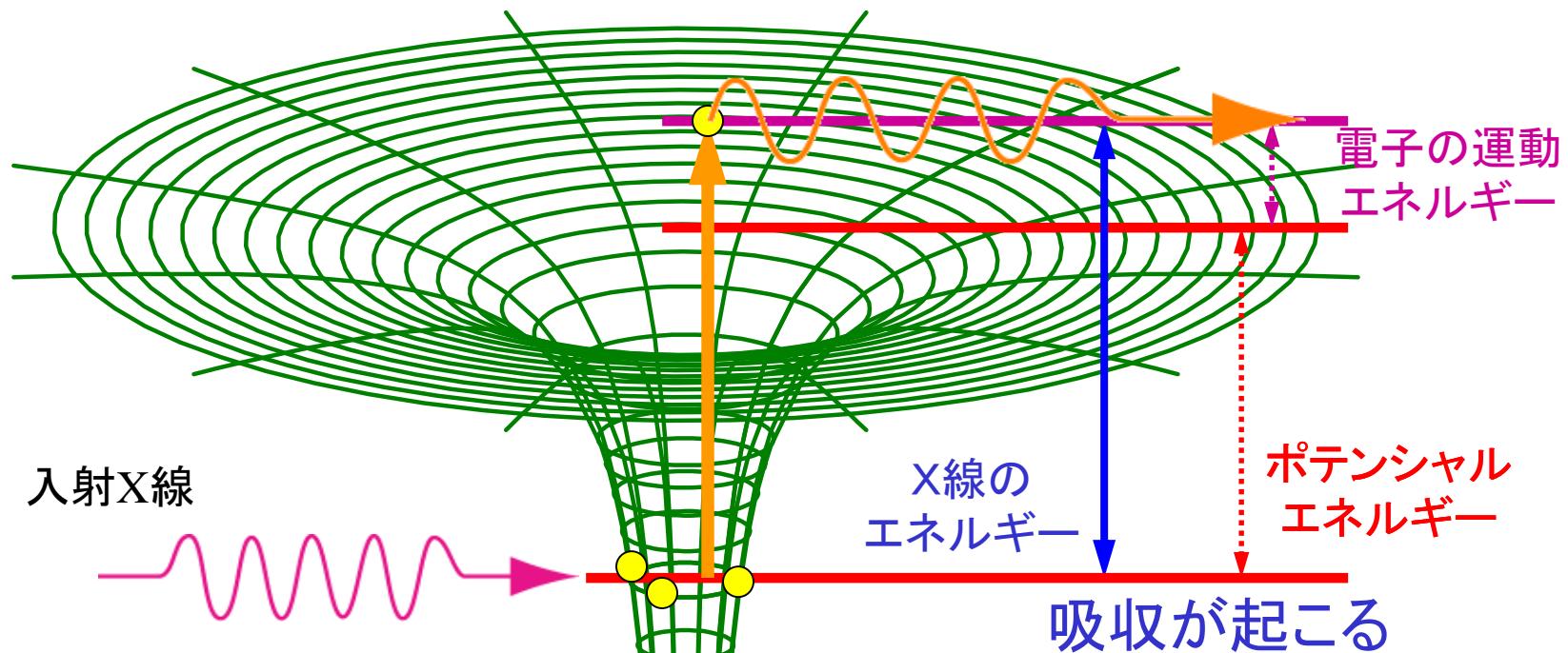


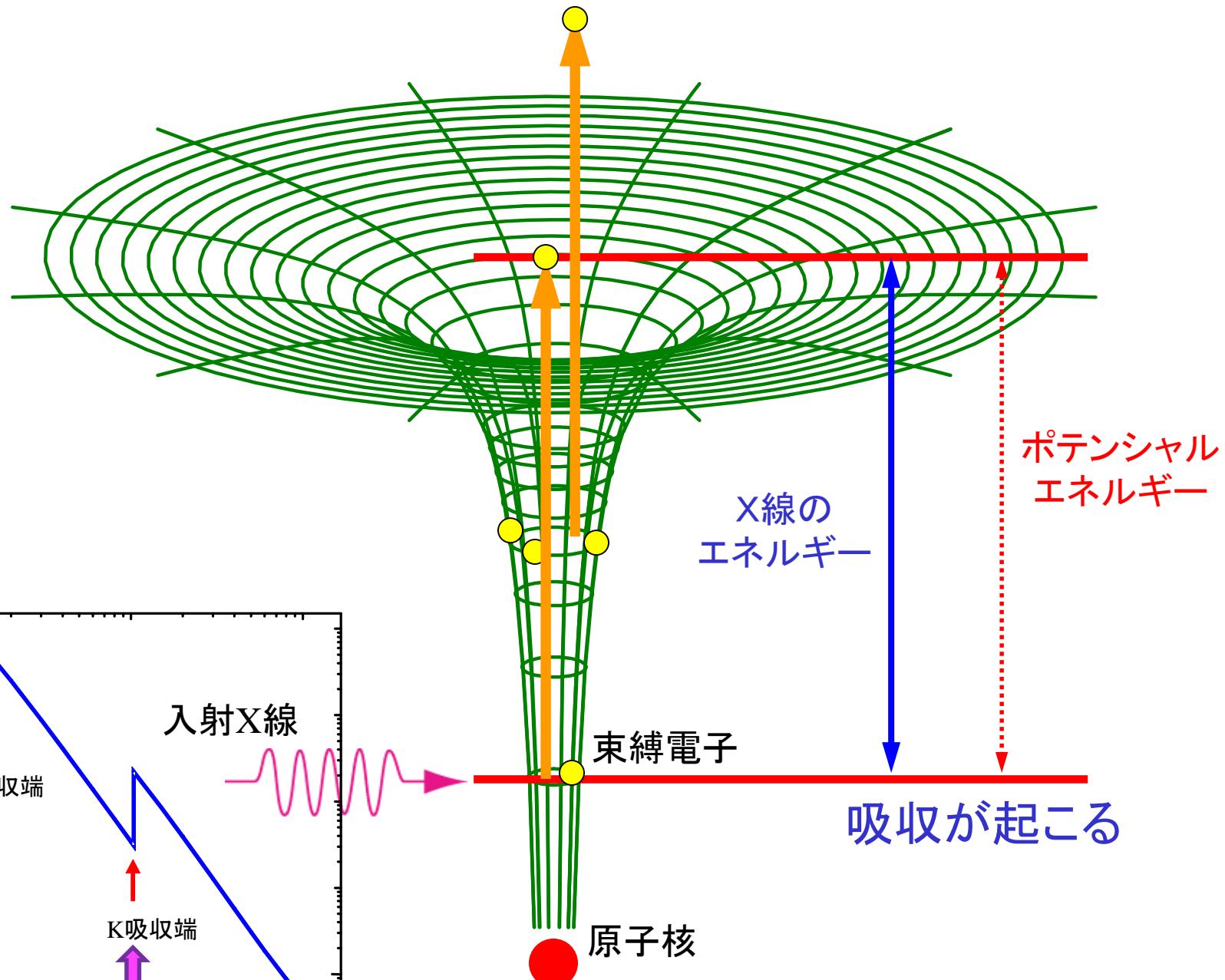


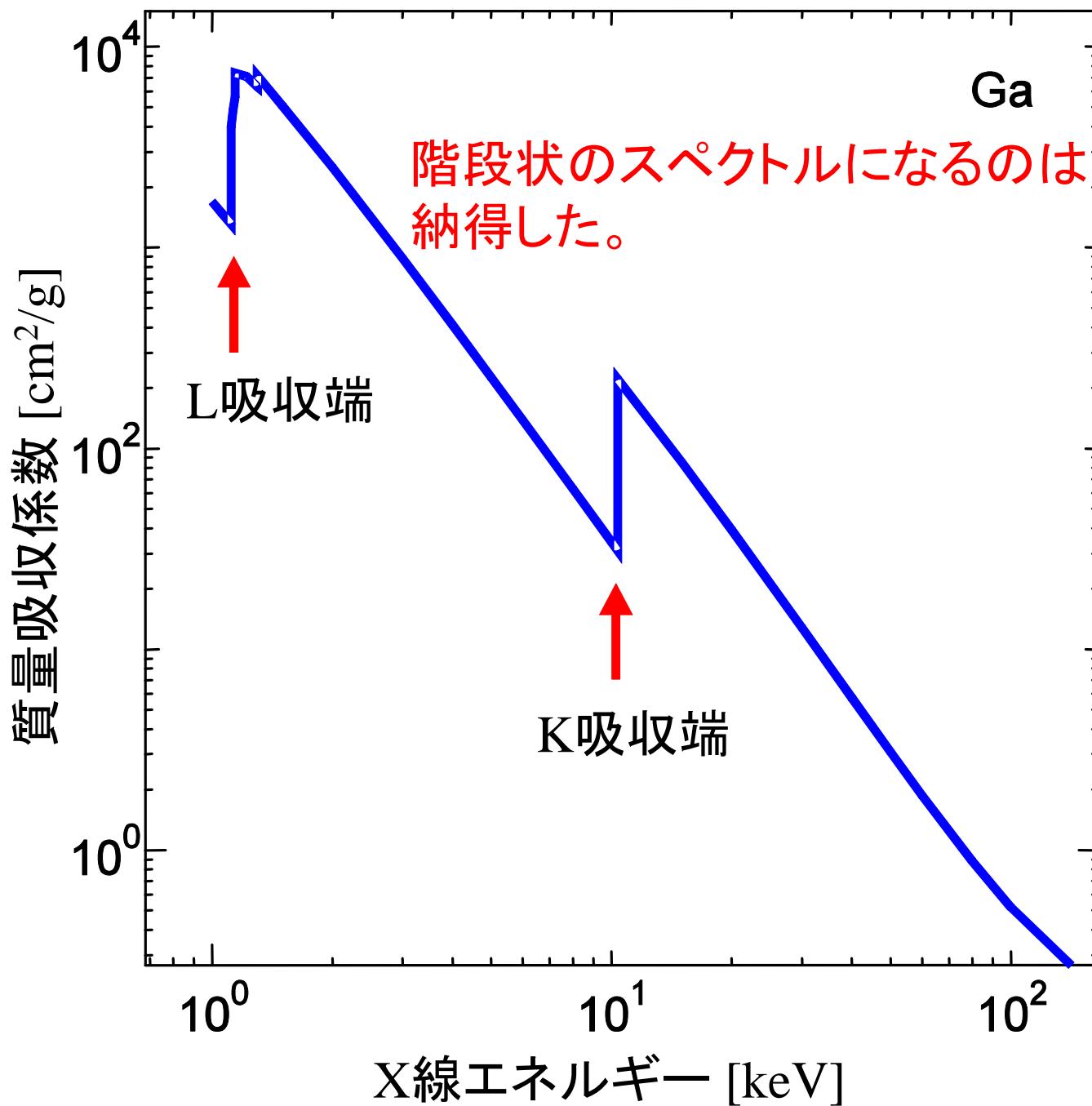


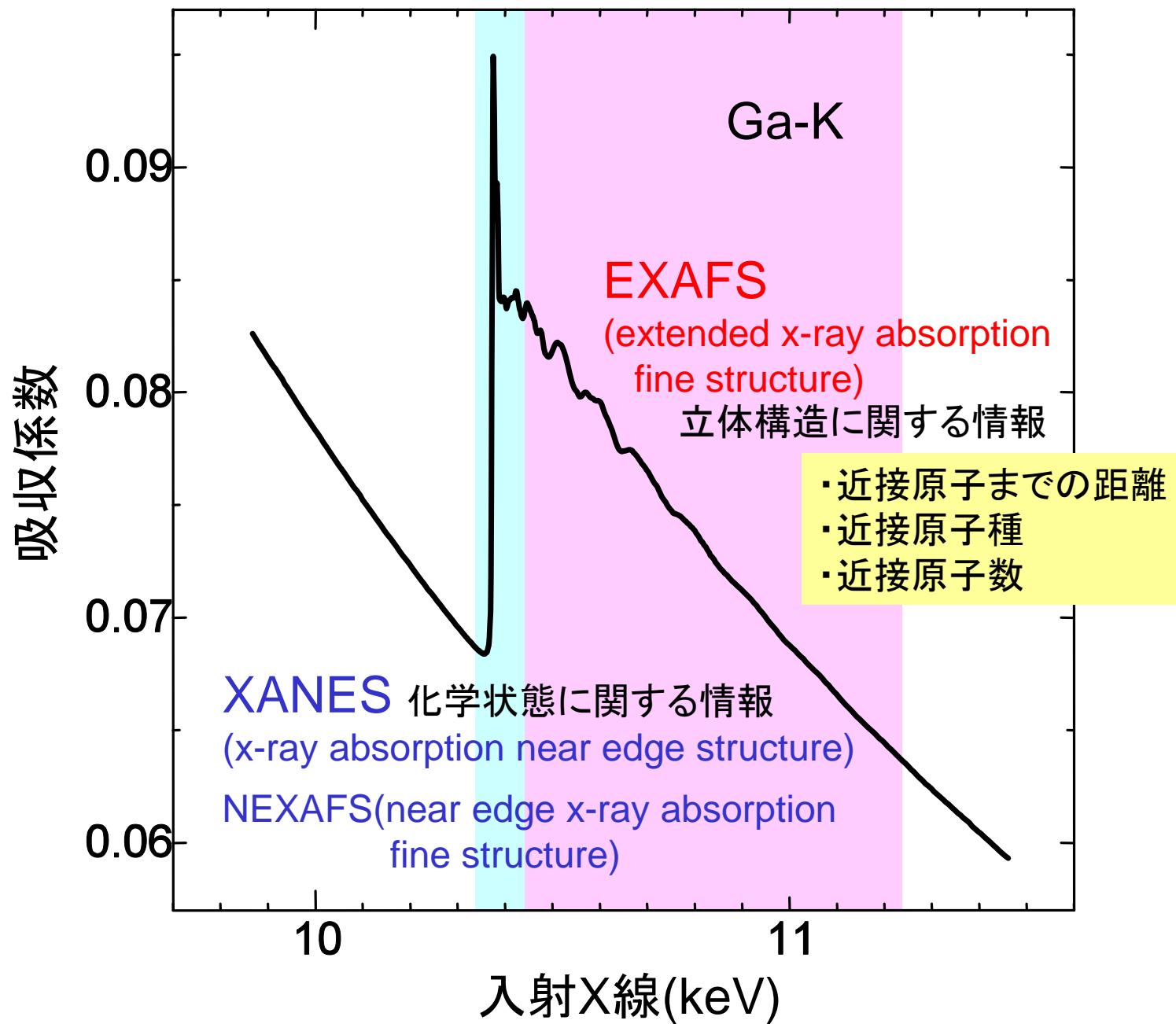








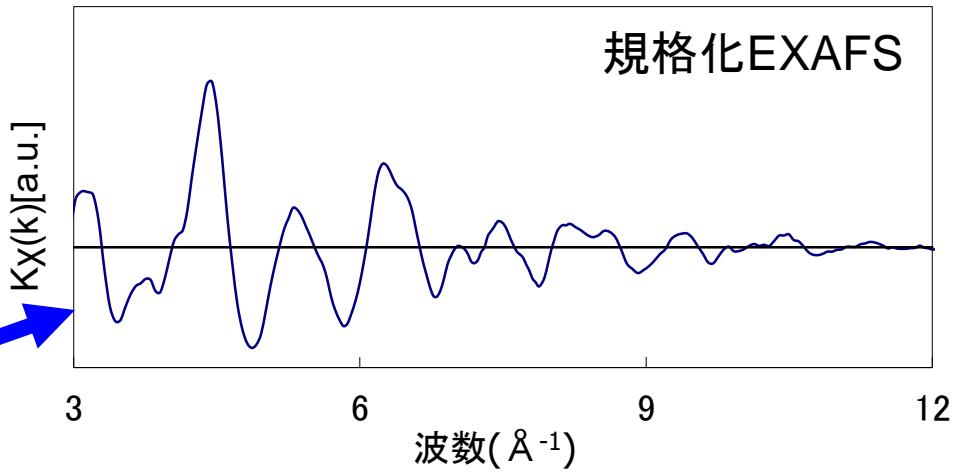
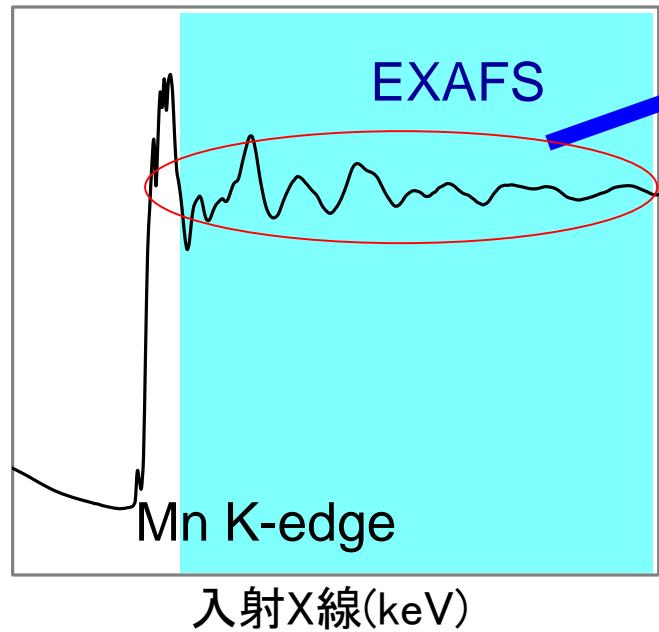




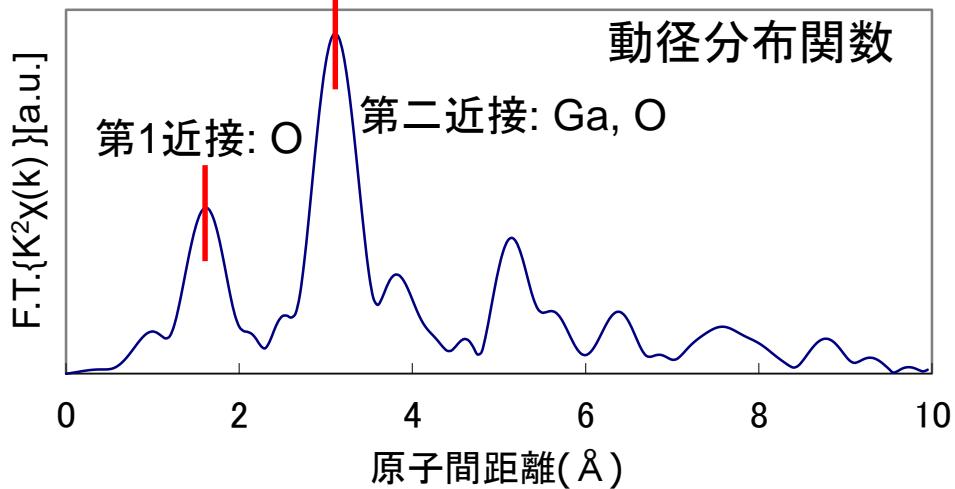
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$

蛍光X線強度

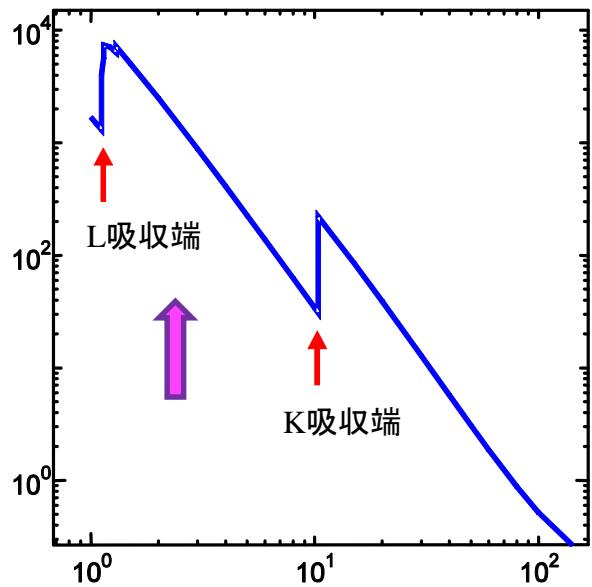
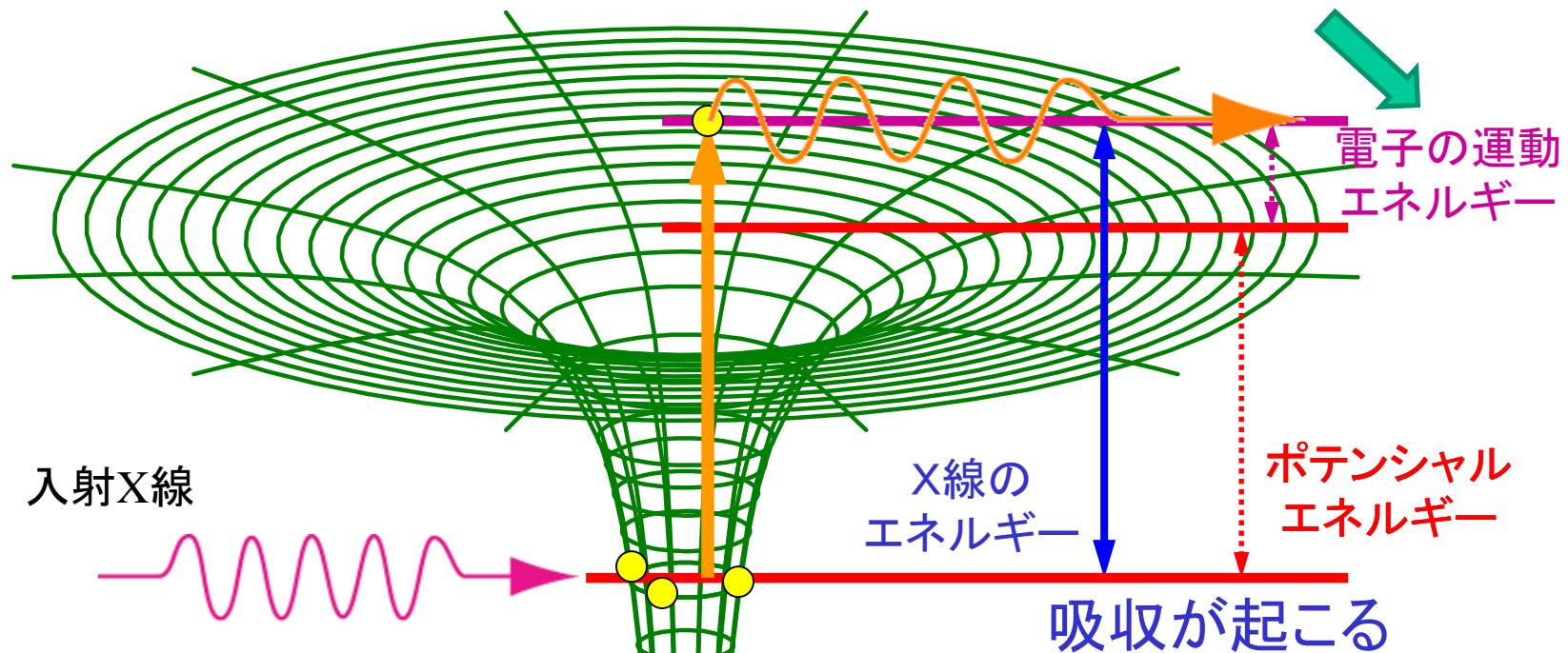


フーリエ変換



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！



電子は波でもある

運動量 $p = \hbar k$: k は波としての電子の波数 ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

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

入射X線のエネルギー E_X からポテンシャル V を引いた
残り (ΔE) が、運動エネルギーになるので、

$$\Delta E = E_X - V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \Delta E} \rightarrow \lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m \Delta E}}$$

電子は、
エネルギー (ΔE) が大きいほど、波長 (λ) が短い「波」になる。

入射X線のエネルギーが変わると、
電子波の波長が変わる

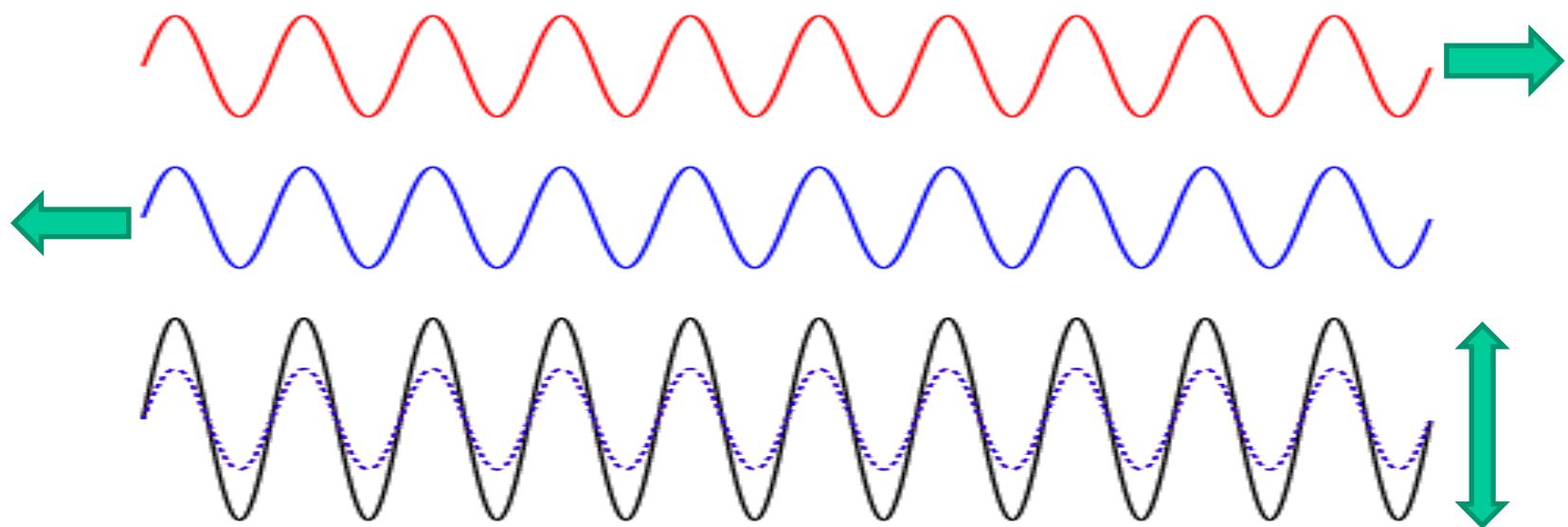
- 電子は波でもある
- 電子波の発生源(原子)を中心に周りに広がる(進行する)
- 周辺の原子によって散乱される

近傍の原子が
電子波を散乱する

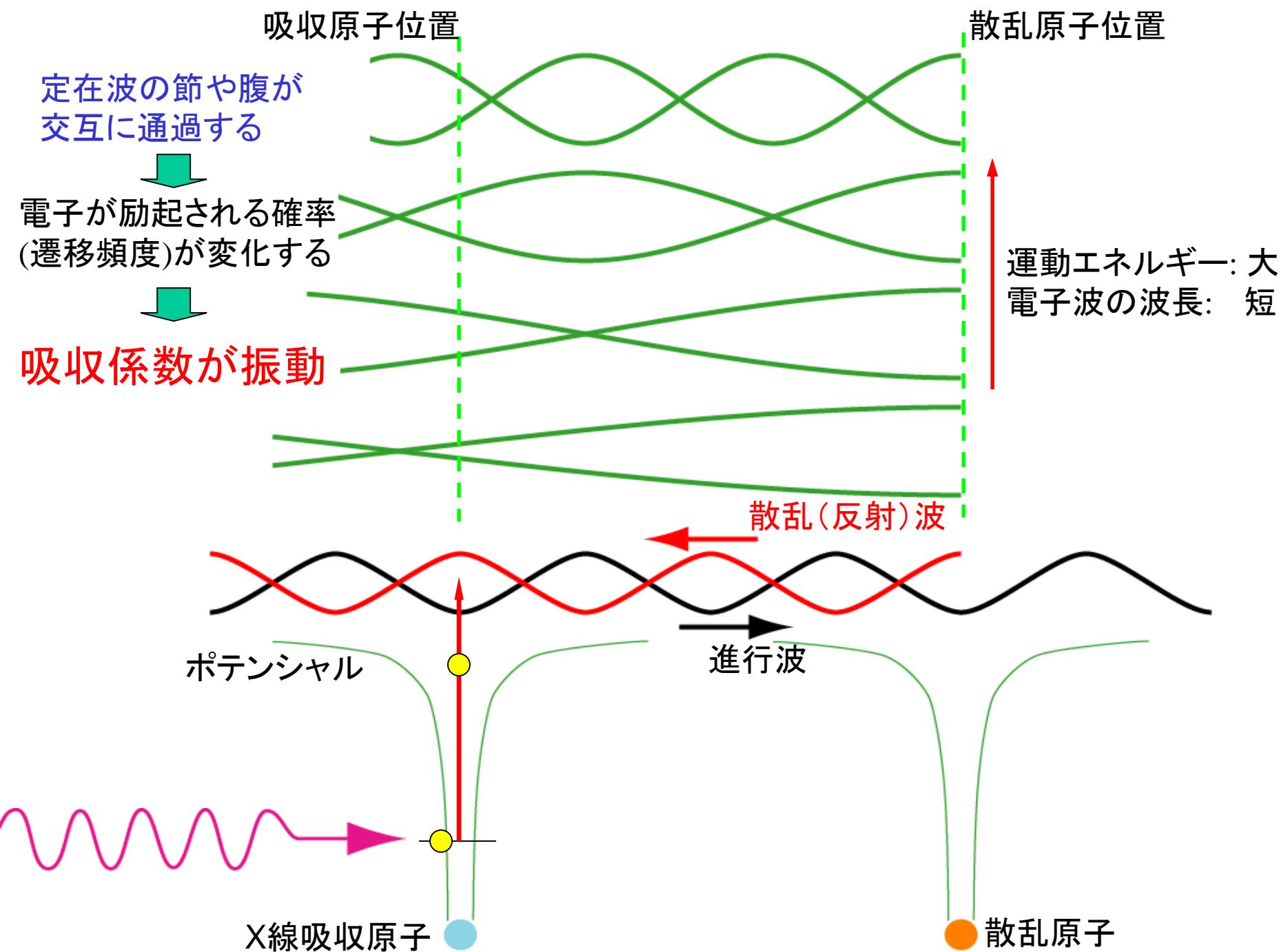


X線を吸収した原子
(電子波の発生源)

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



進行波と後退波が干渉すると、動かずして振幅が変動する波になる。



電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

電子の遷移確率(遷移頻度)

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

エネルギー保存

変化する

遷移後の状態
(終状態)

遷移前の状態
(始状態)

フェルミの黄金律

これは変化しない

遷移の原因になる外乱 $V : A \cdot p$

X線が原因の電子遷移
= X線吸収

電子波の(終状態の)波の形が変わると何が起こるか？

電子の遷移確率(遷移頻度)

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

エネルギー保存

変化する

遷移後の状態
(終状態)

遷移前の状態
(始状態)

フェルミの黄金律

これは変化しない

遷移の原因になる外乱 $V : A \cdot p$ X線が原因の電子遷移
= X線吸収

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

例えば $\hat{e} = (1, 0, 0)$ なら

光の偏光方向の単位ベクトル。

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

双極子近似による吸収係数

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

$$\langle \psi_f | x | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* x \psi_i dx$$

↓

「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、

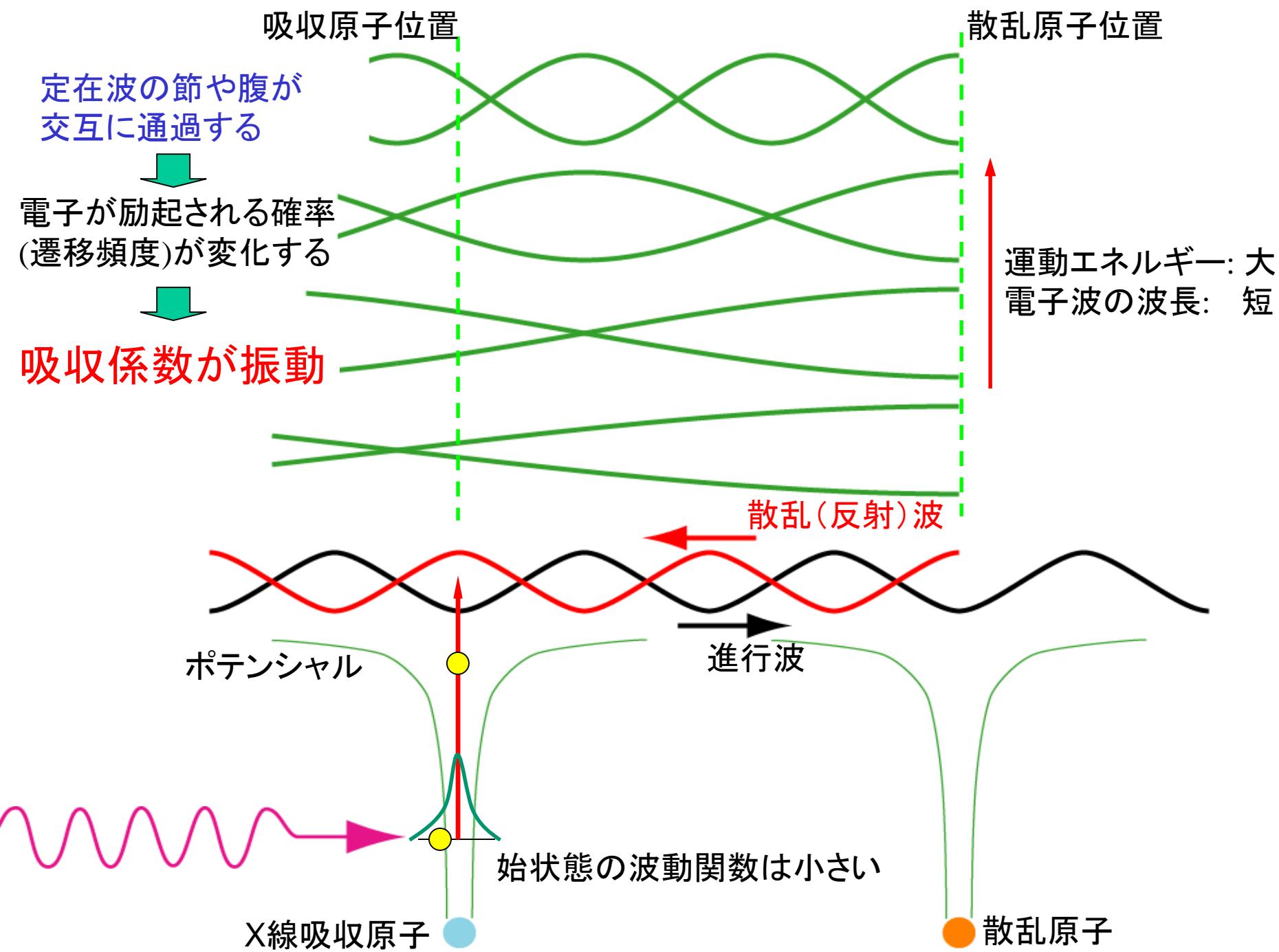
1) その波動関数は小さな範囲でだけ値を持つので、

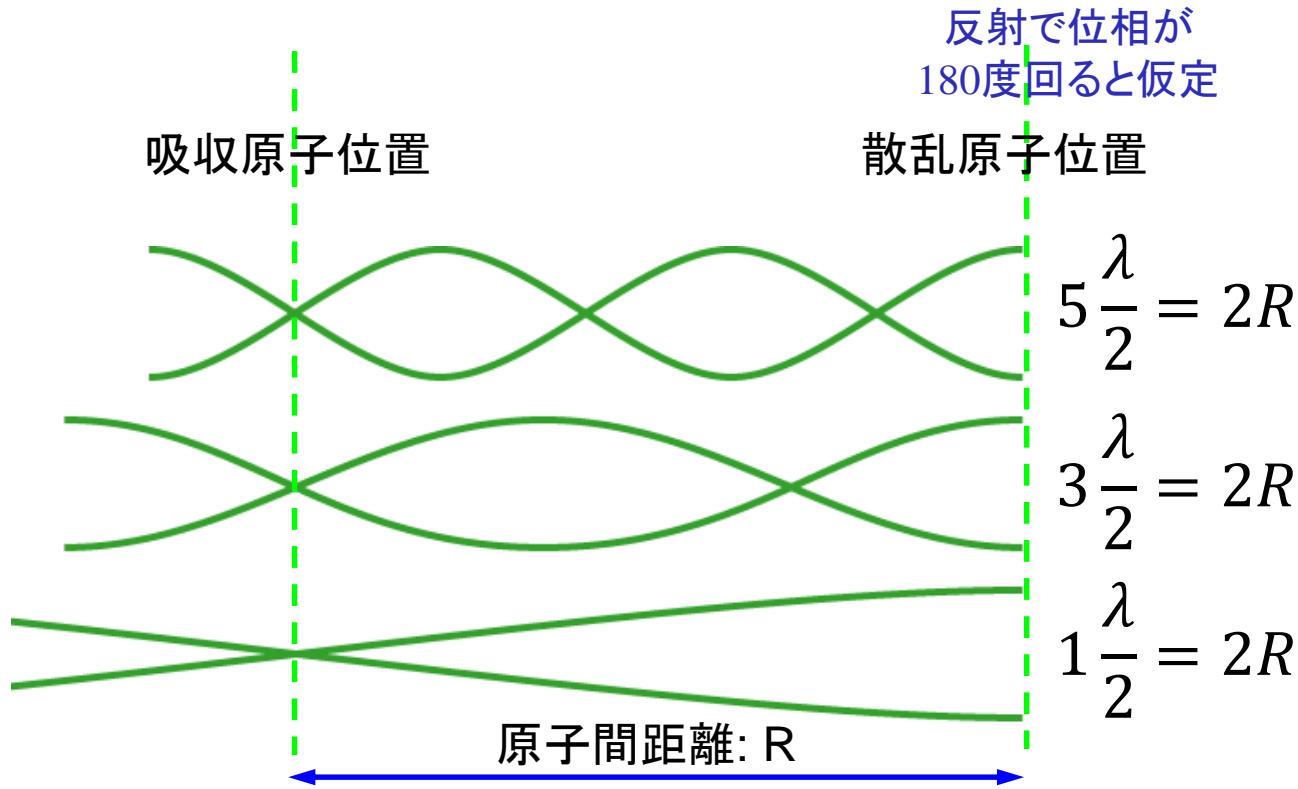
終状態の波動関数の吸収原子の位置での大きさが重要

「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。



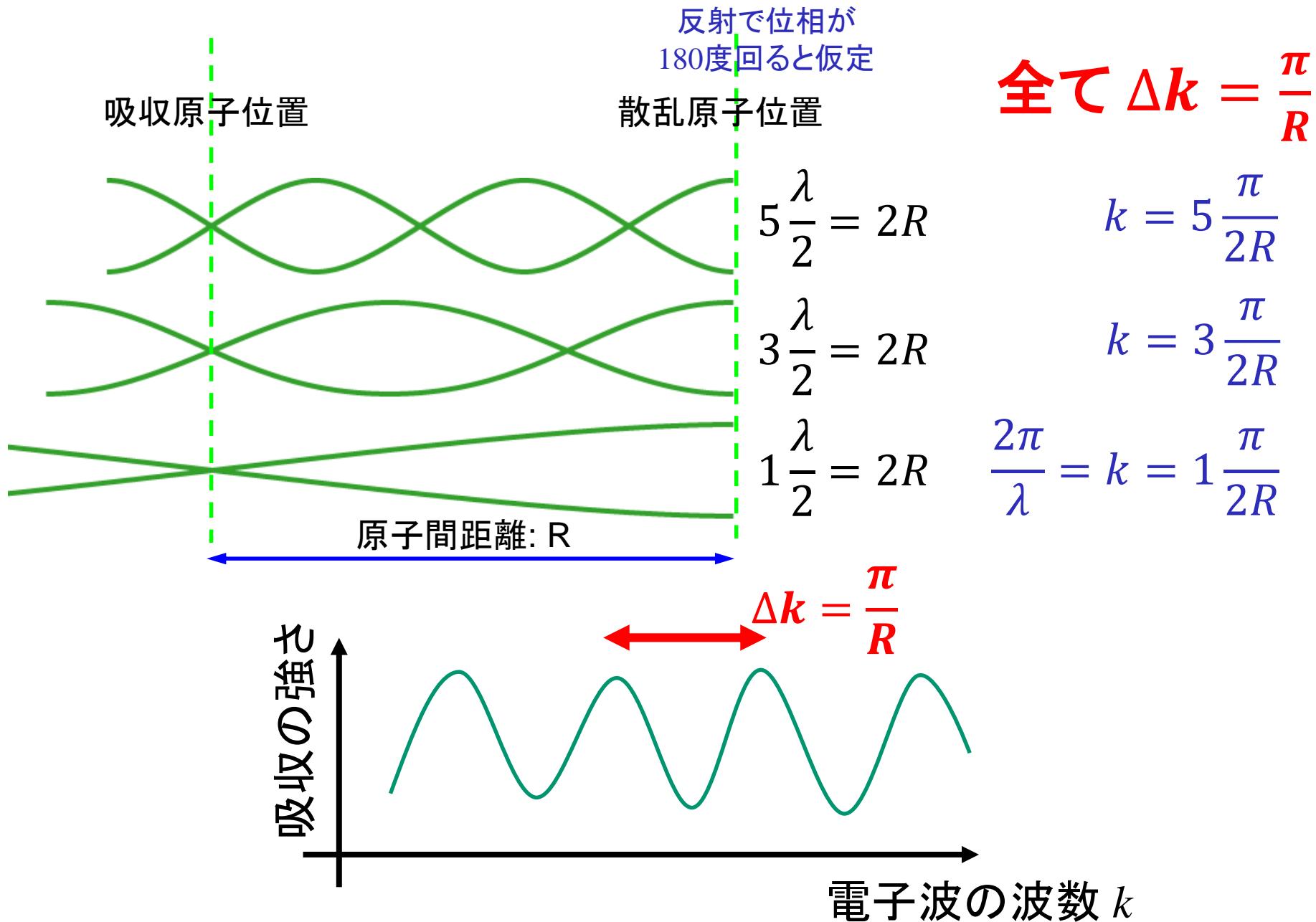


全て $\Delta k = \frac{\pi}{R}$

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

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

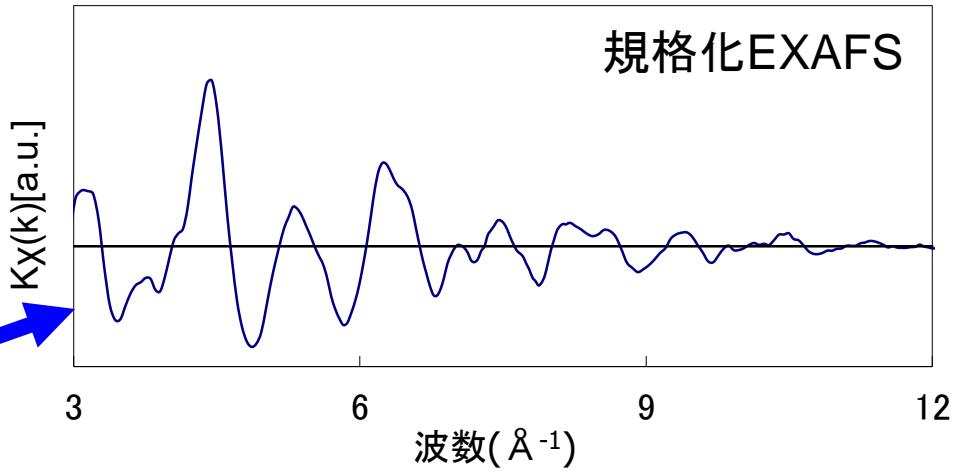
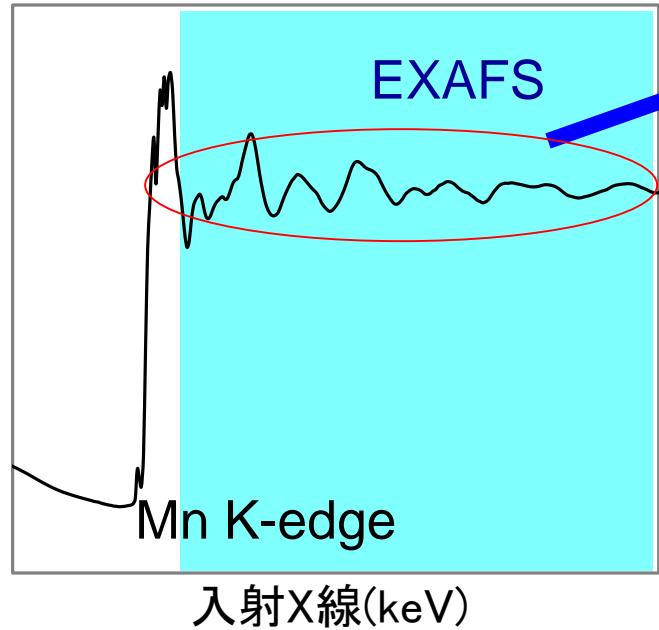
$$\frac{2\pi}{\lambda} = k = 1 \frac{\pi}{2R}$$



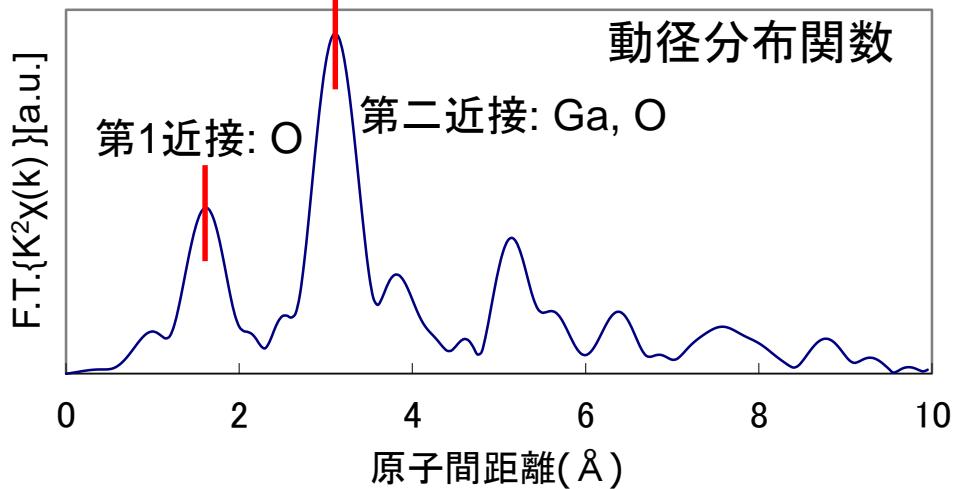
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$

蛍光X線強度

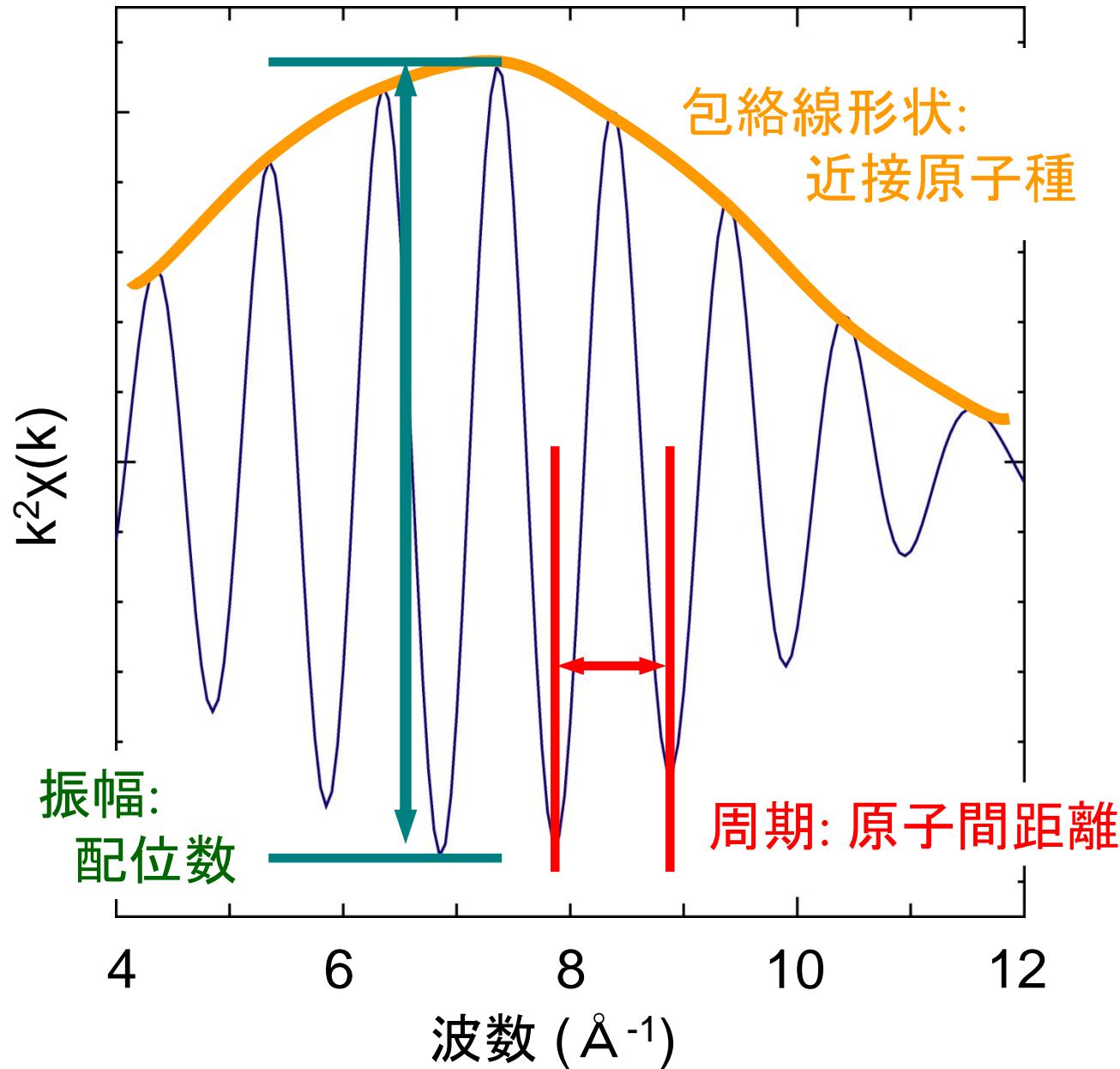


フーリエ変換



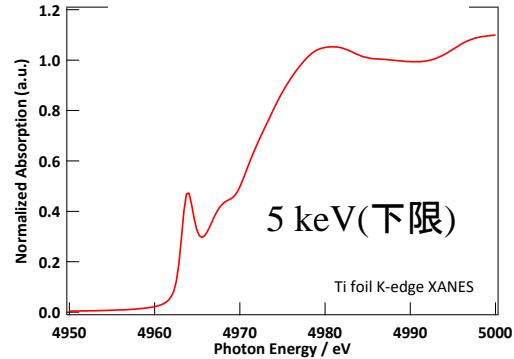
特定原子種の局所構造(配位子の種類、数、距離)がわかる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

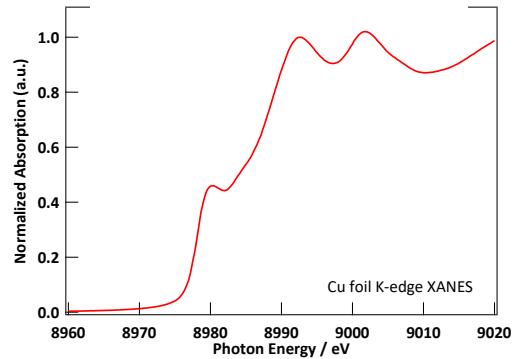


典型的な金属箔のスペクトル

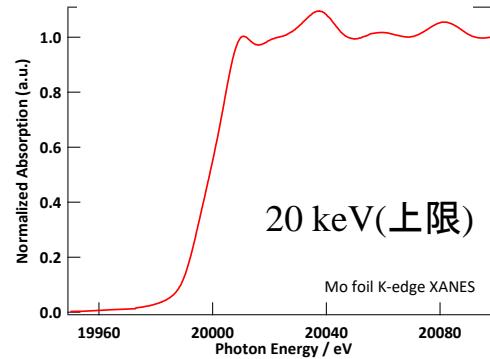
Ti K-edge XAFS



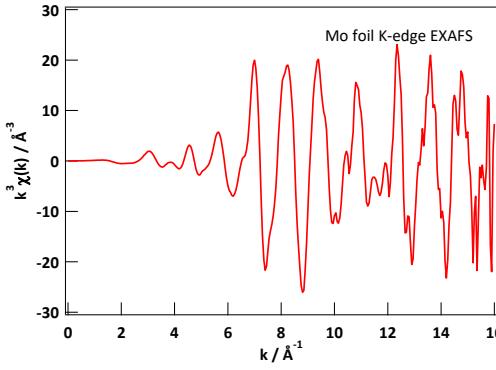
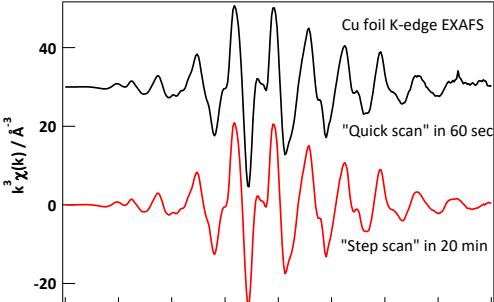
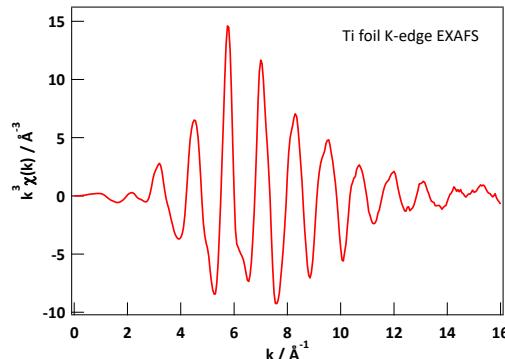
Cu K-edge XAFS



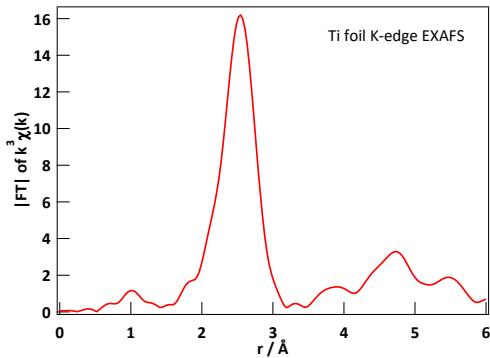
Mo K-edge XAFS



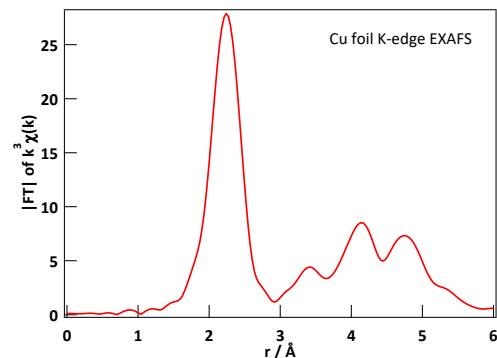
Ti foil K-edge EXAFS



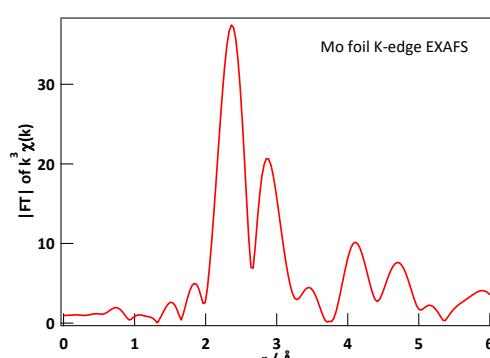
Ti foil K-edge EXAFS



Cu foil K-edge EXAFS



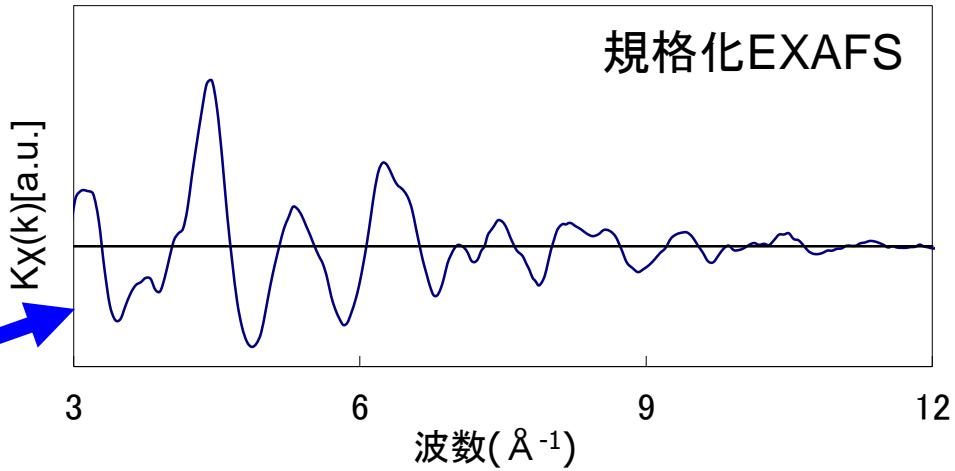
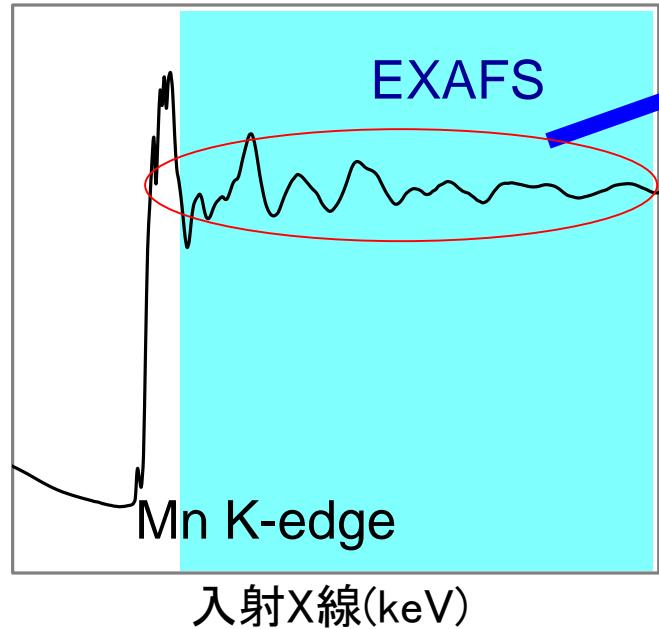
Mo foil K-edge EXAFS



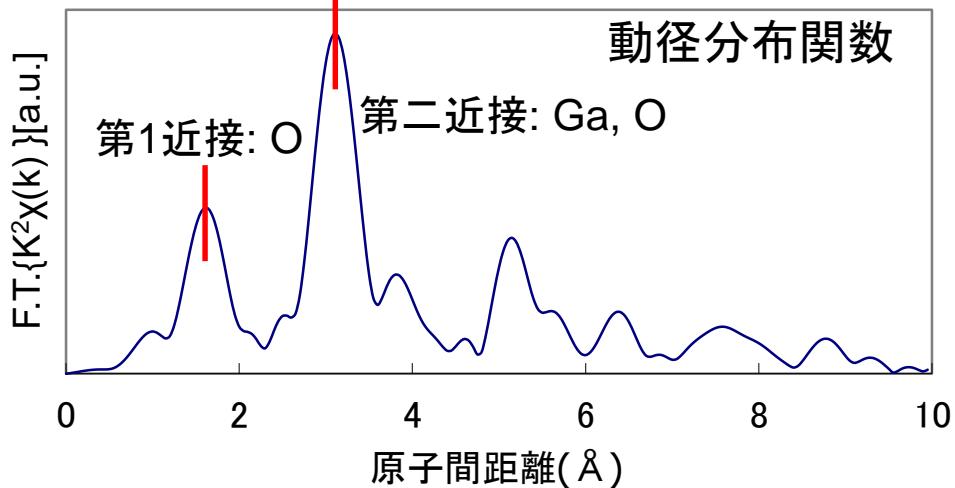
EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$

蛍光X線強度



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。

EXAFSスペクトルに含まれる情報

注意: $\chi(R)$ のピーク位置は
原子間距離 R そのものではない。 !!

包絡線形状:

振幅: 配位数

近接原子種

周期: 原子間距離

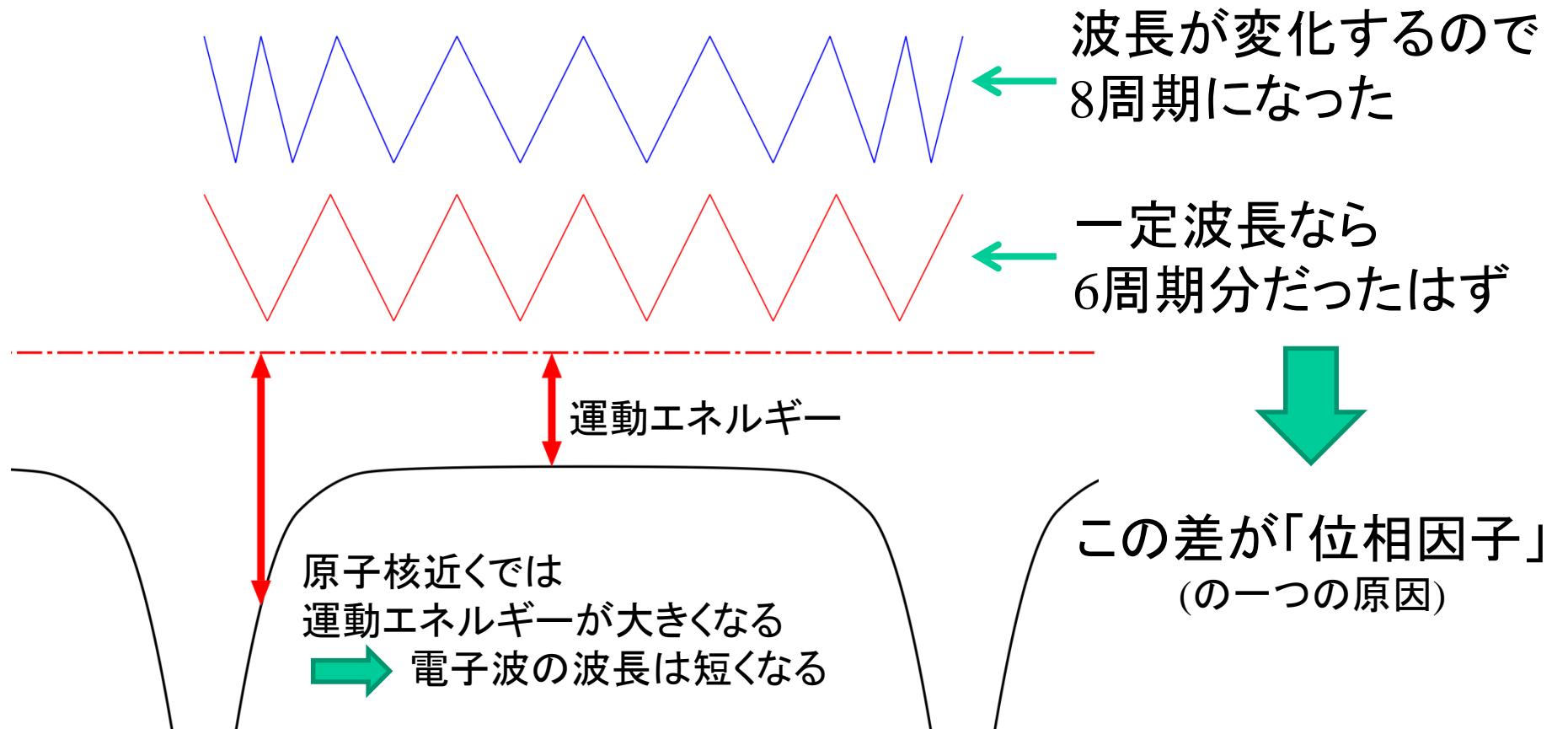
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

位相因子

デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

平均自由行程: 電子の到達
可能範囲に対応

位相因子？



重要!! **中心原子と散乱原子で決まる。**
(原子間距離や配置に依存しない)

反射することそのものによる位相変化もある。
これも原子が決まると決まる。

EXAFSスペクトルに含まれる情報



包絡線形状:

振幅: 配位数 近接原子種

周期: 原子間距離

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



位相因子

デバイワラ因子: 動的(熱的)、
静的な構造の乱れによる減衰

平均自由行程: 電子の到達
可能範囲に対応

最も基本的な未知試料解析

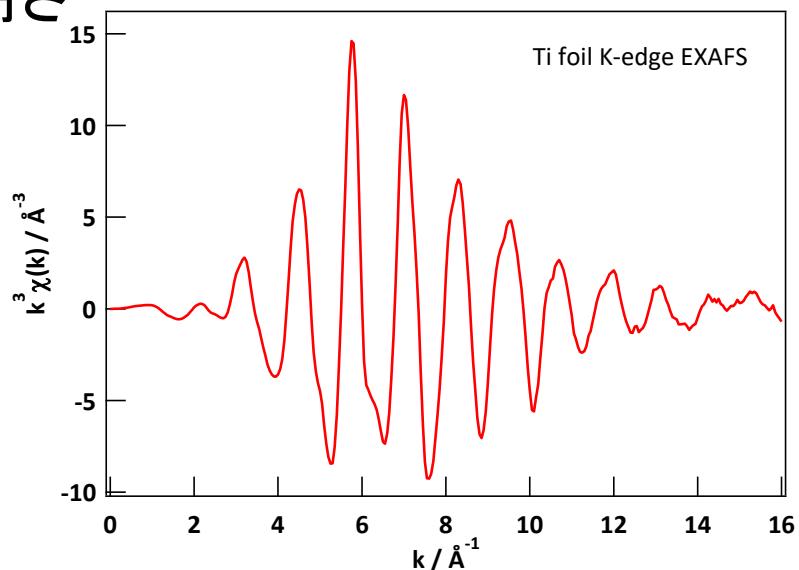
$$\chi(k) = \frac{1}{k} S_0^2 \frac{N}{R^2} |f(k, \pi)| \sin(2kR + \phi(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2\frac{R}{\lambda})$$

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
- b) 振動のピークの位置
- c) 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、 σ, λ : 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, Φ, 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、 σ, λ : 適当に仮定)を測定。
(S_0, Φ, 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

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

$(In_xGa_{1-x})As$ 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 (As-Ga=2.45, As-In=2.62) は既知。

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

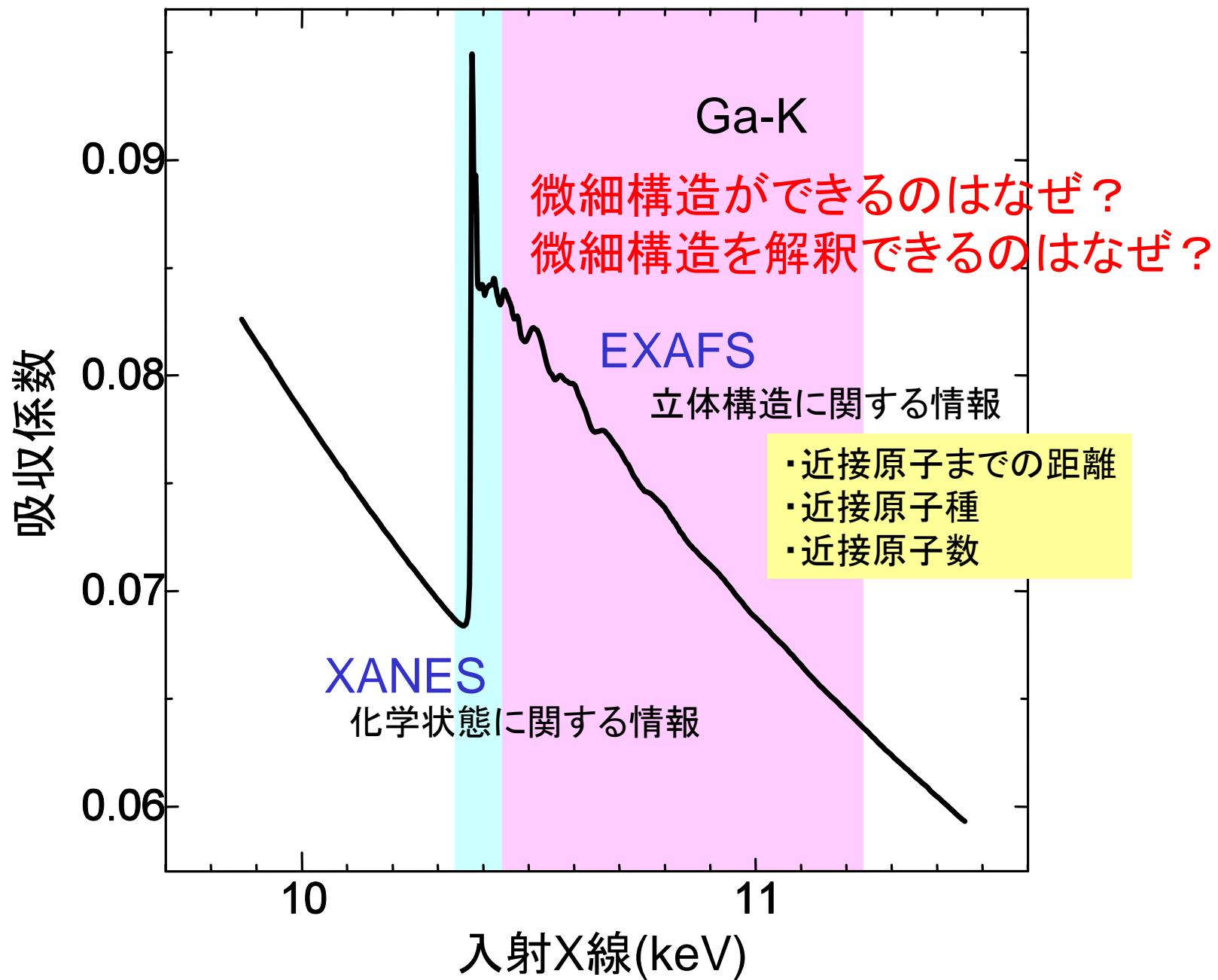
→ 未知だった S_0 , f_{As-In} , f_{As-Ga} , Φ_{As-In} , Φ_{As-Ga} が決まる。

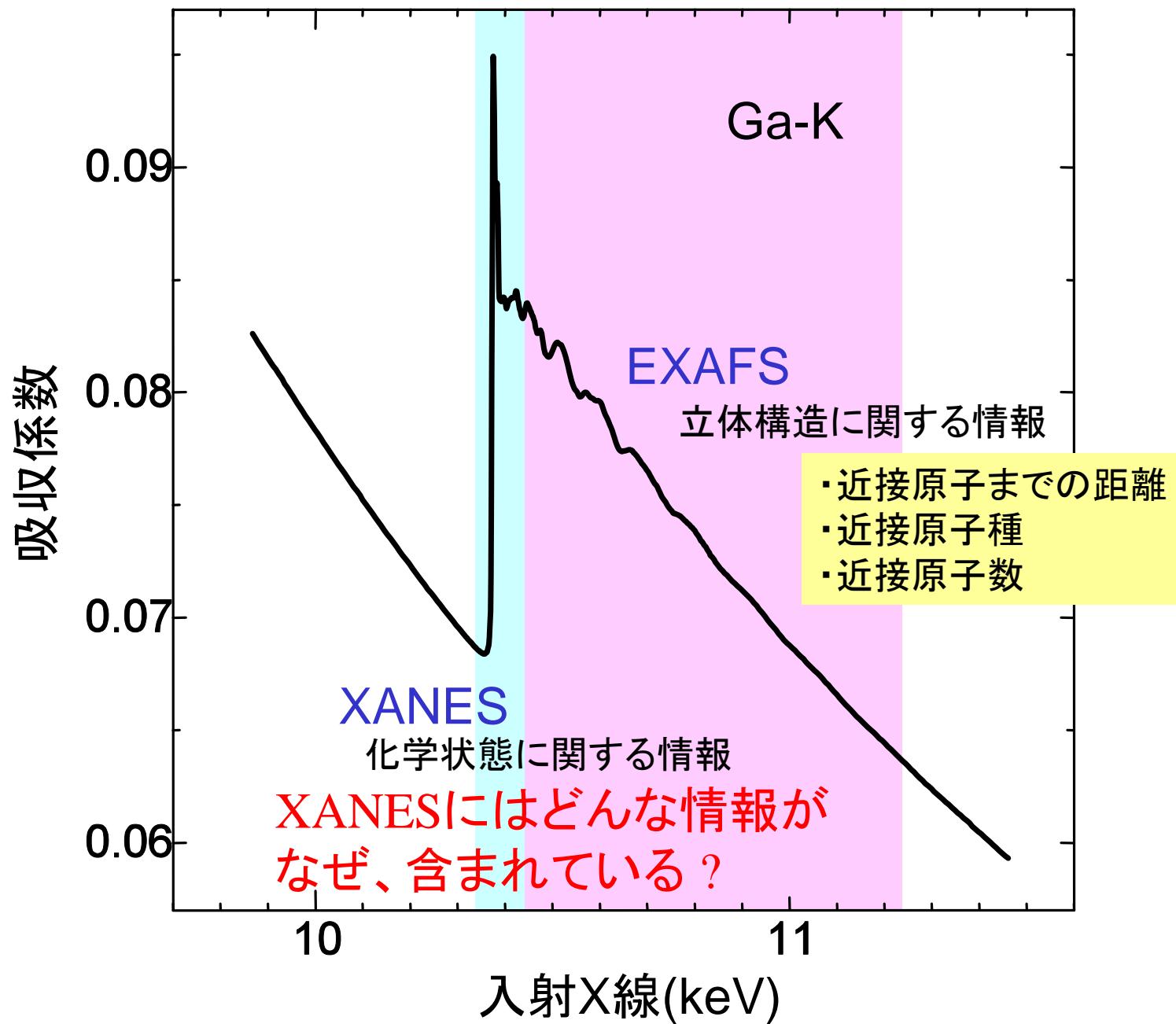
3) 構造未知の InGaAs を測定する。

S_0 , f_{As-In} , f_{As-Ga} , Φ_{As-In} , Φ_{As-Ga} が分かっているので、

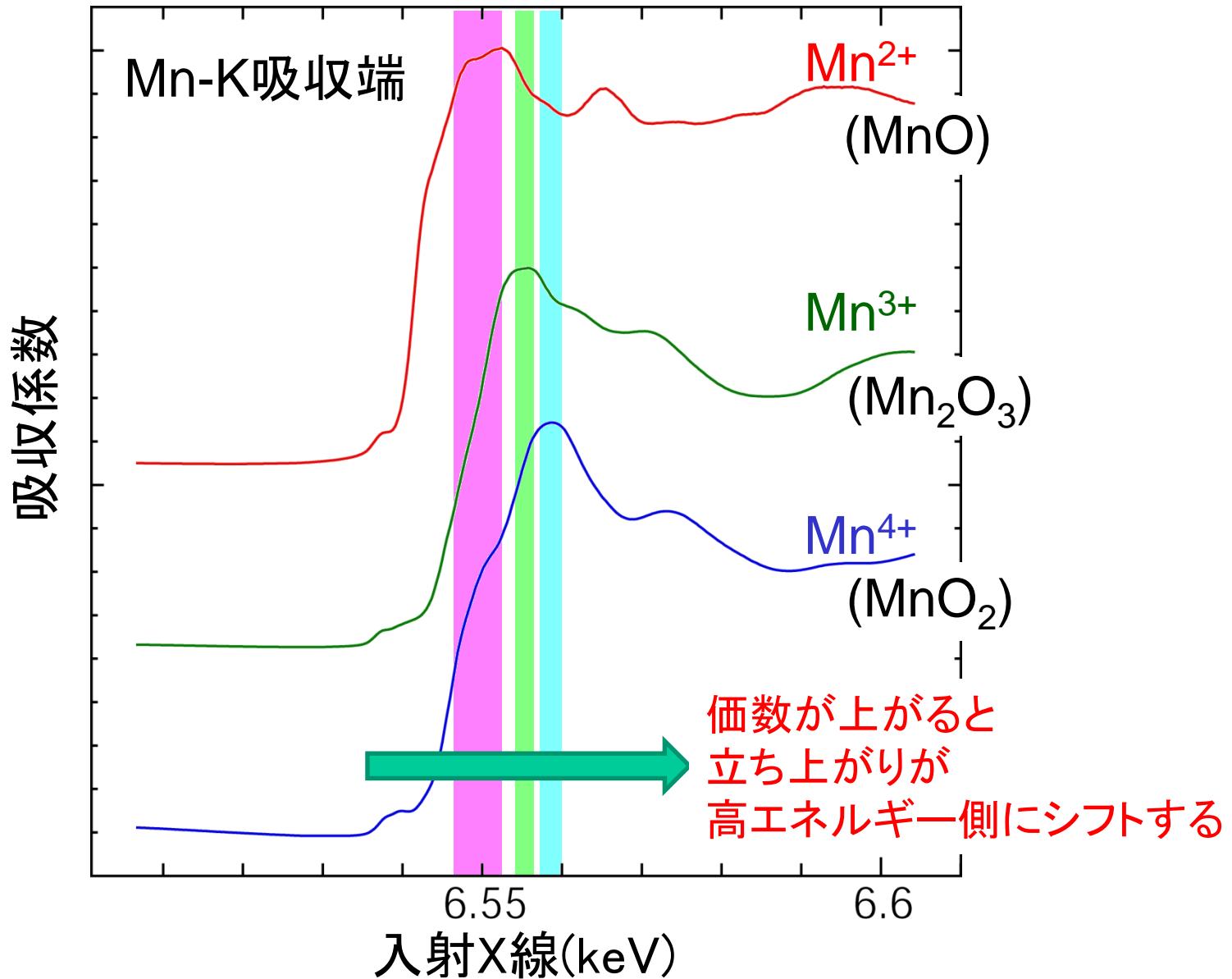
$\chi(k) = x \chi_{As-In}(k) + (1-x) \chi_{As-Ga}(k)$ と考えてフィッティングすると

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





XANES に見られる変化 (1) : 値数



Study of the Jahn–Teller Distortion in LiNiO_2 , a Cathode Material in a Rechargeable Lithium Battery, by *in Situ* X-Ray Absorption Fine Structure Analysis

Izumi Nakai,¹ 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., Yoko, Kawasaki, Kanagawa 210, Japan

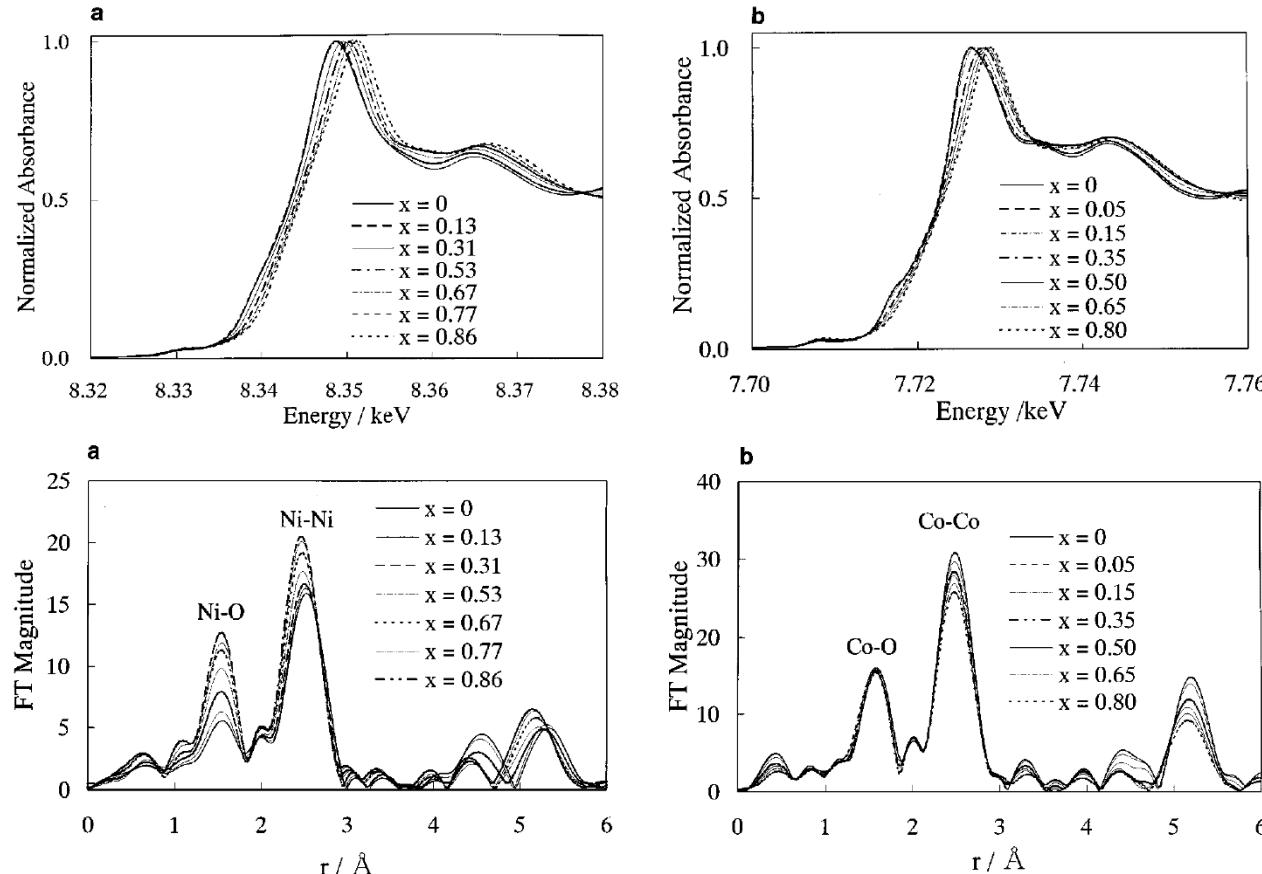
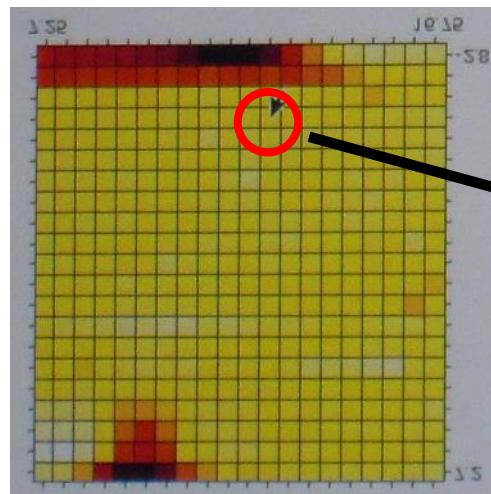
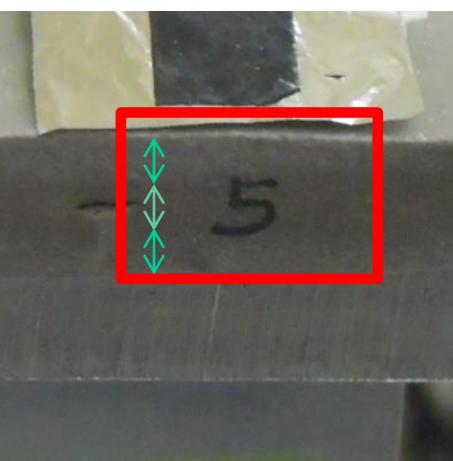
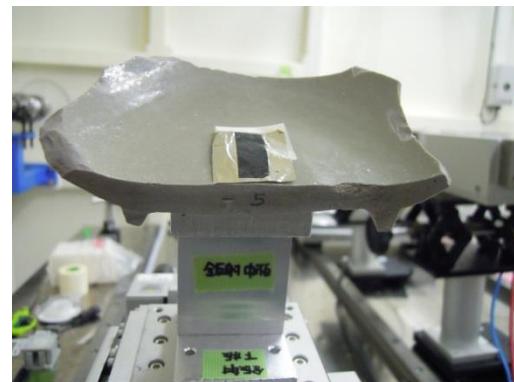


FIG. 2. The Fourier transforms of the Ni K -edge and Co K -edge EXAFS spectra of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ as a function of x . The Fourier transforms are not corrected for the phase shifts.

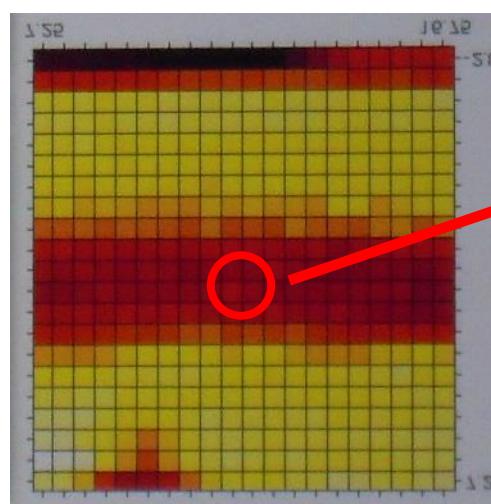
XANESでは充電に伴うピークシフトが明瞭。

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。

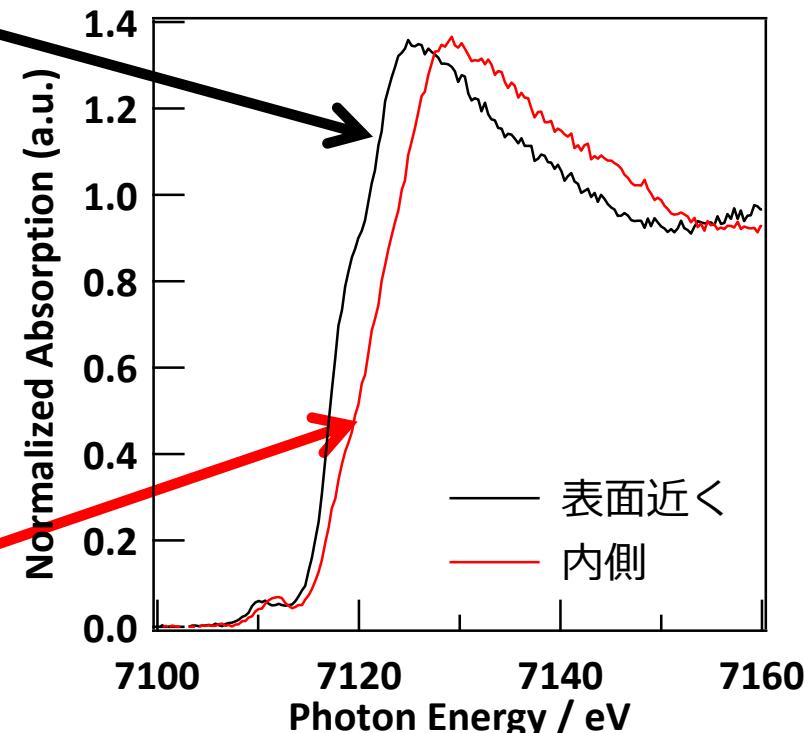
陶磁器に含まれる鉄 価数選別二次元マッピング



全Fe(8keV励起)

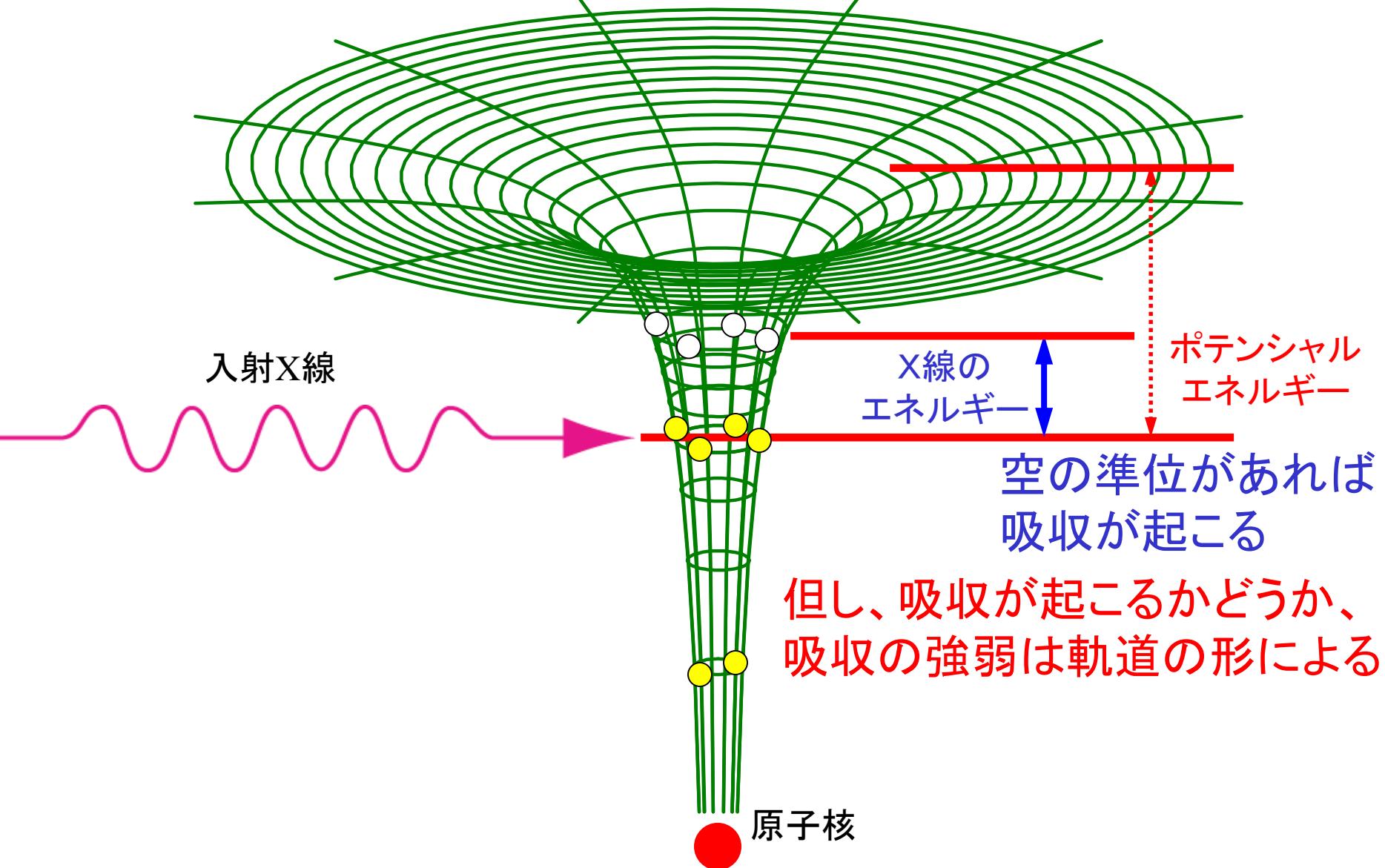


主に Fe^{2+} (7.12keV励起)



表面から Fe の還元が進行

XANES に見られる変化 (2) : 軌道形状(結合状態)



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 (H_2O , NH_3) and Comparison with Ultraviolet–Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina*

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

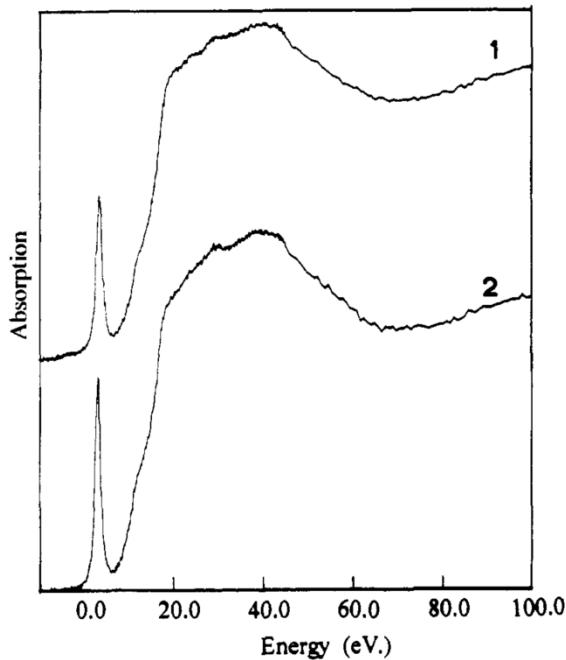


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSA] outgassed at 300 K; (2) [TSA] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

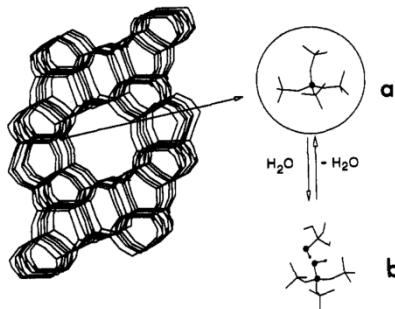


Figure 2. Silicalite framework where $[\text{TiO}_4]$ is substituting for a $[\text{SiO}_4]$ building unit. Inset a: $[\text{TiO}_4]$ unit surrounded by four $[\text{SiO}_4]$ units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti–O–Si bridge shown in a inset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

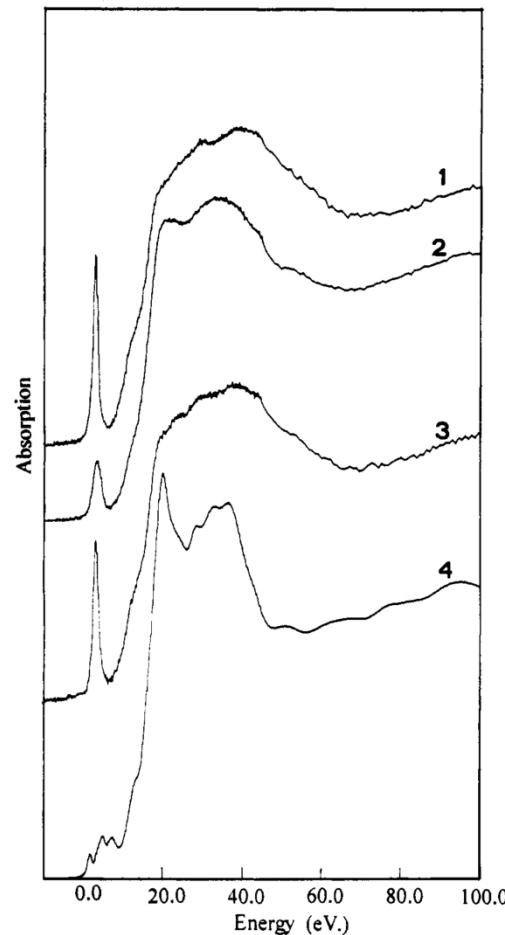
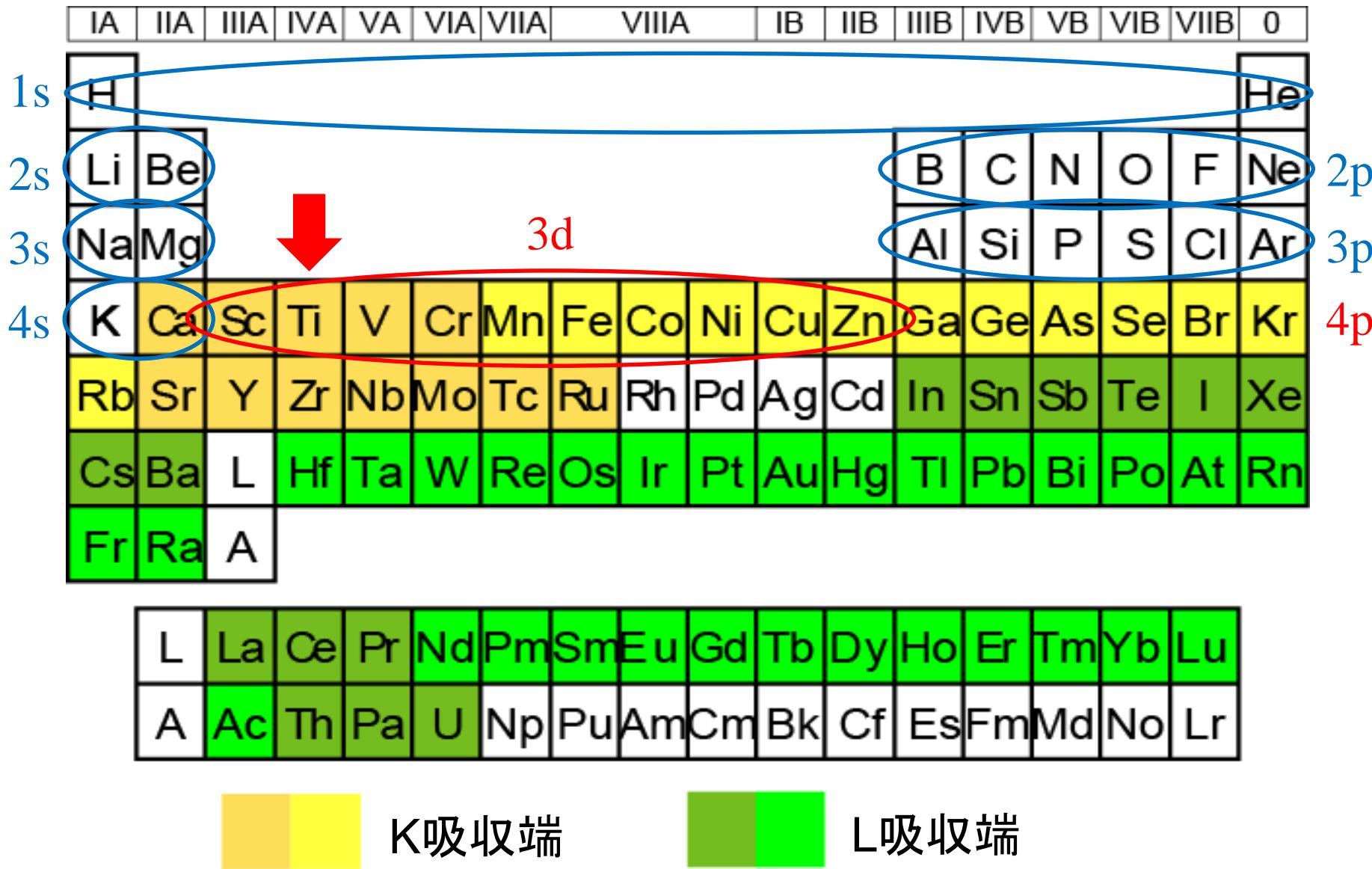


Figure 4. XANES spectra of [TSA] outgassed at 400 K, the effect of NH_3 adsorption and desorption: (1) [TSA] in vacuo; (2) after dosage of NH_3 (equilibrium pressure of 10^4 Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO_2 (anatase).

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。

EXAFS測定可能な元素



XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H_2O , NH_3) and Comparison with Ultraviolet–Visible and IR Results

S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti,[†] L. Marchese, and A. Zecchina*

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

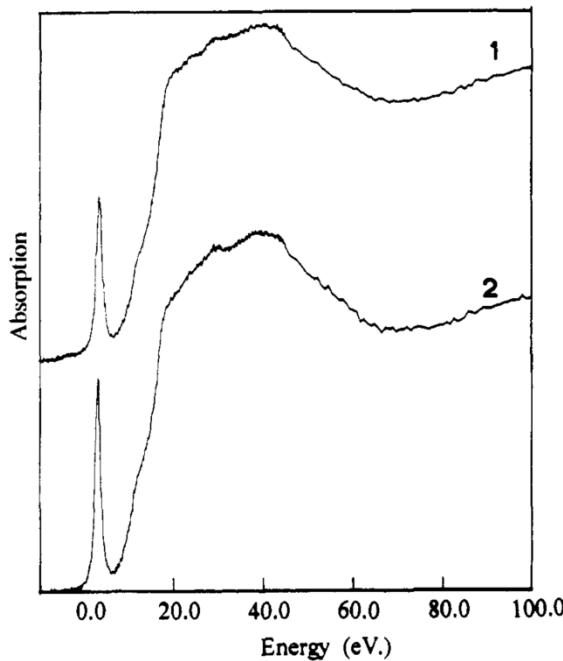


Figure 1. XANES spectra of Ti-silicalite: (1) [TSA] outgassed at 300 K; (2) [TSA] outgassed at 400 K. (The zero of the energy scale was taken at 4964.2 eV, which corresponds to the maximum of the first peak of a titanium foil K edge.)

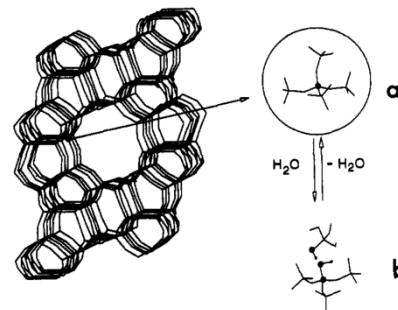


Figure 2. Silicalite framework where $[\text{TiO}_4]$ is substituting for a $[\text{SiO}_4]$ building unit. Inset a: $[\text{TiO}_4]$ unit surrounded by four $[\text{SiO}_4]$ units (the Ti(IV) center is represented by a black ball). Inset b: after water hydrolysis of a Ti–O–Si bridge shown in a inset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

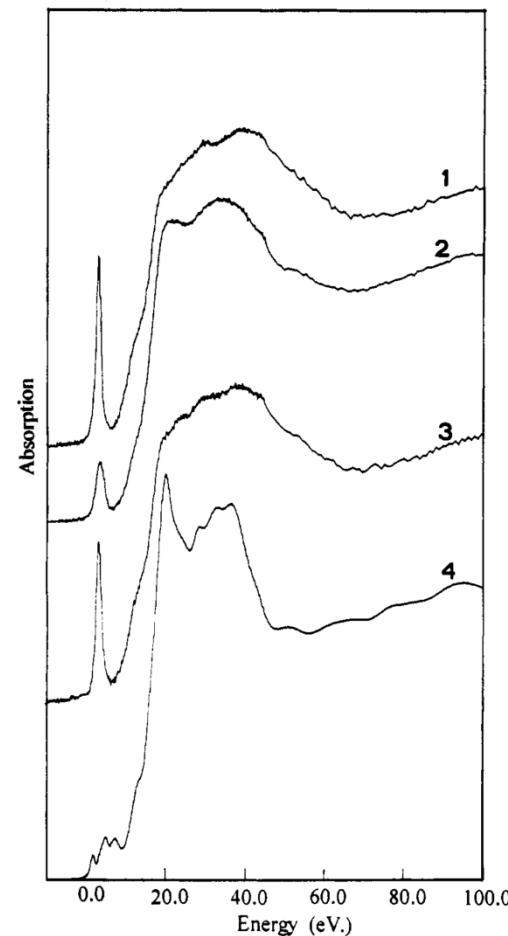


Figure 4. XANES spectra of [TSA] outgassed at 400 K, the effect of NH_3 adsorption and desorption: (1) [TSA] in vacuo; (2) after dosage of NH_3 (equilibrium pressure of 10^4 Pa); (3) effect of pumping at room temperature for 10 min (energy scale as in Figure 1); (4) TiO_2 (anatase).

物質中の Ti の 3d 軌道の「形」は、
「理想的な 3d 軌道」の「形」とは異なる。
= 他の軌道の「形」が混ざる。

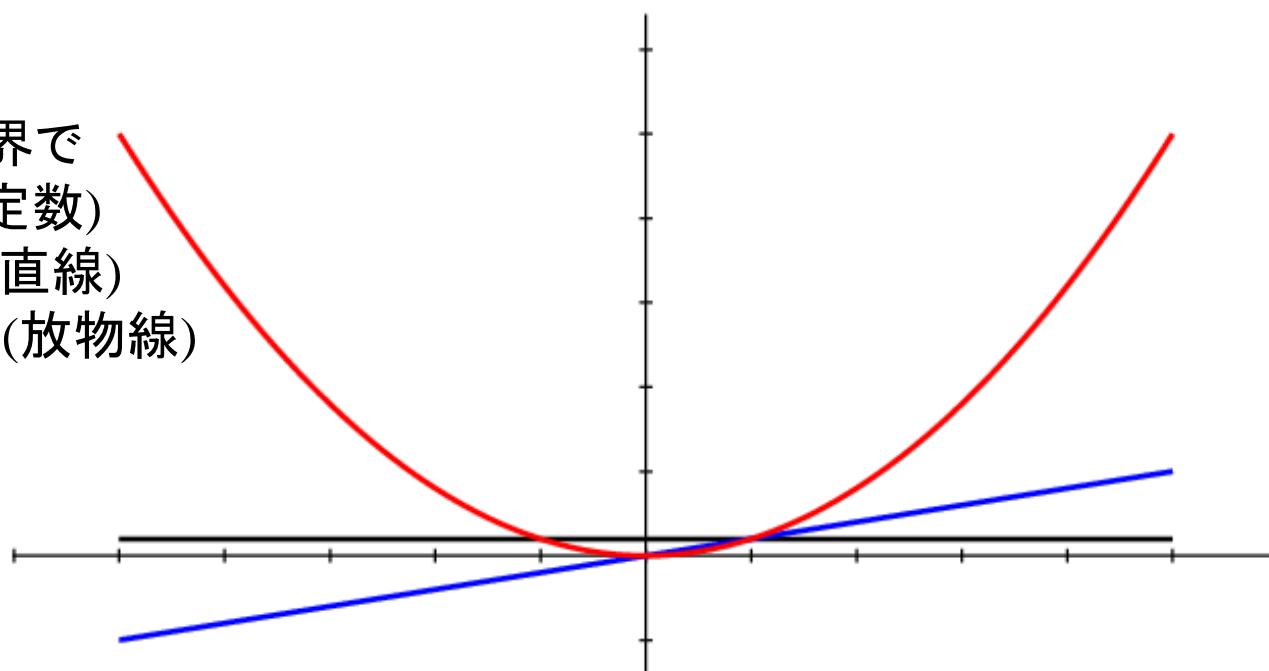
仮想の1次元世界で

s軌道 : $y = a$ (定数)

p軌道 : $y = bx$ (直線)

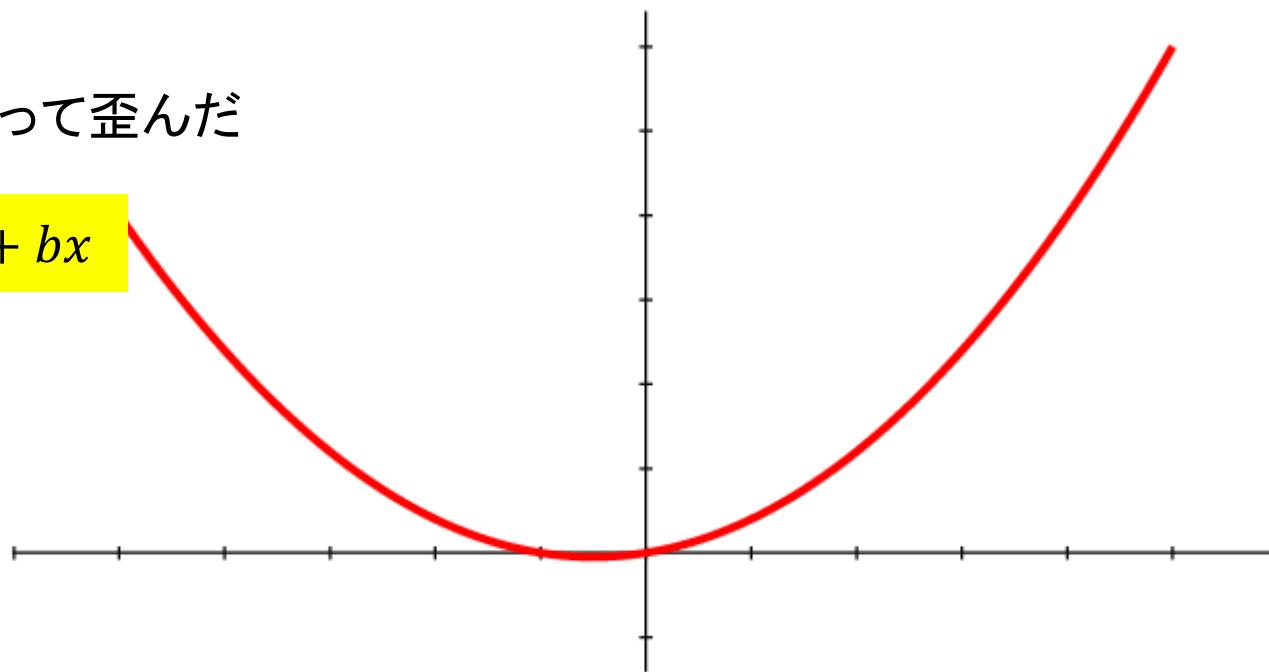
d軌道 : $y = cx^2$ (放物線)

だったとする。

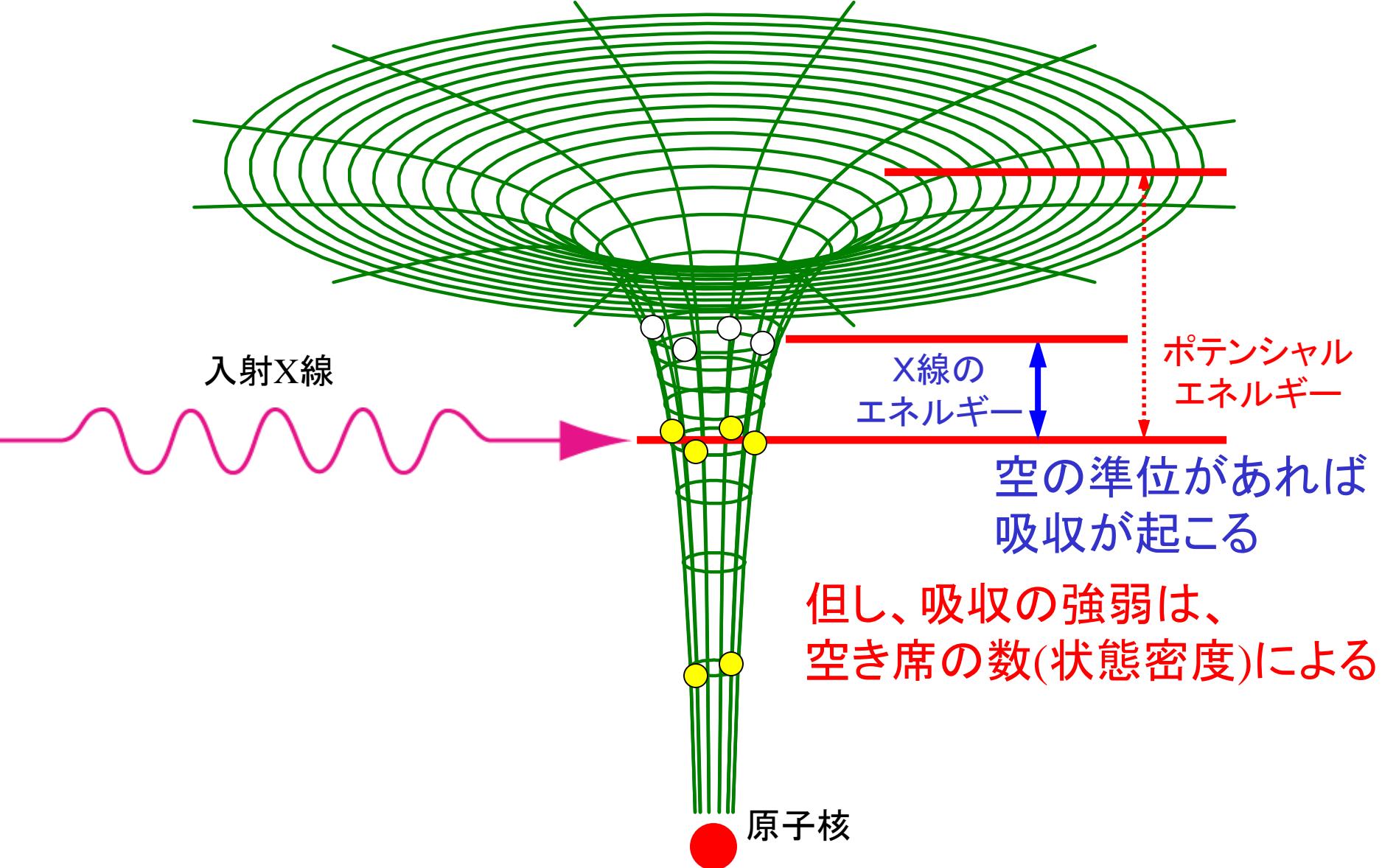


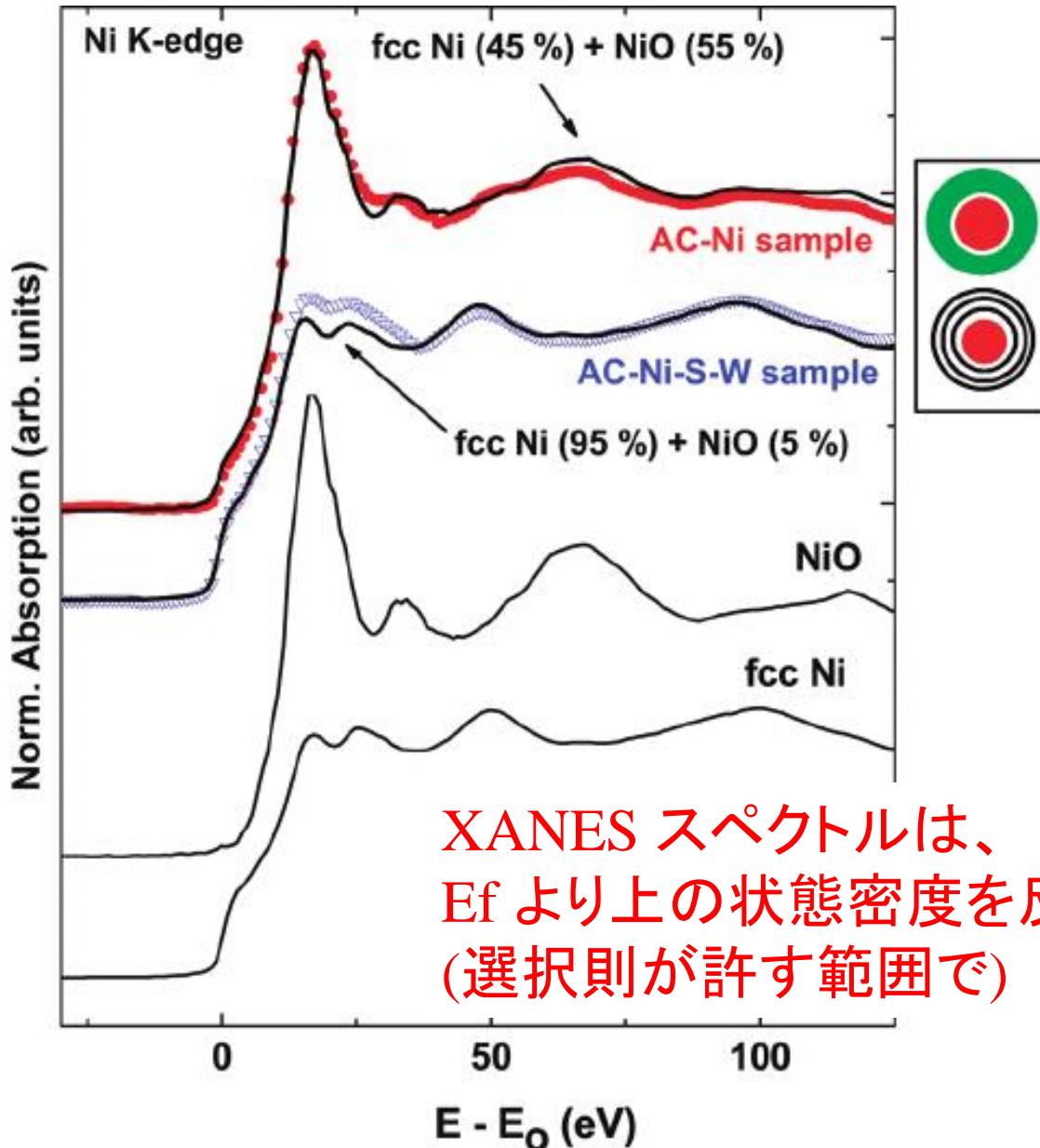
周囲の環境によって歪んだ
d軌道。

$$y = cx^2 + bx$$

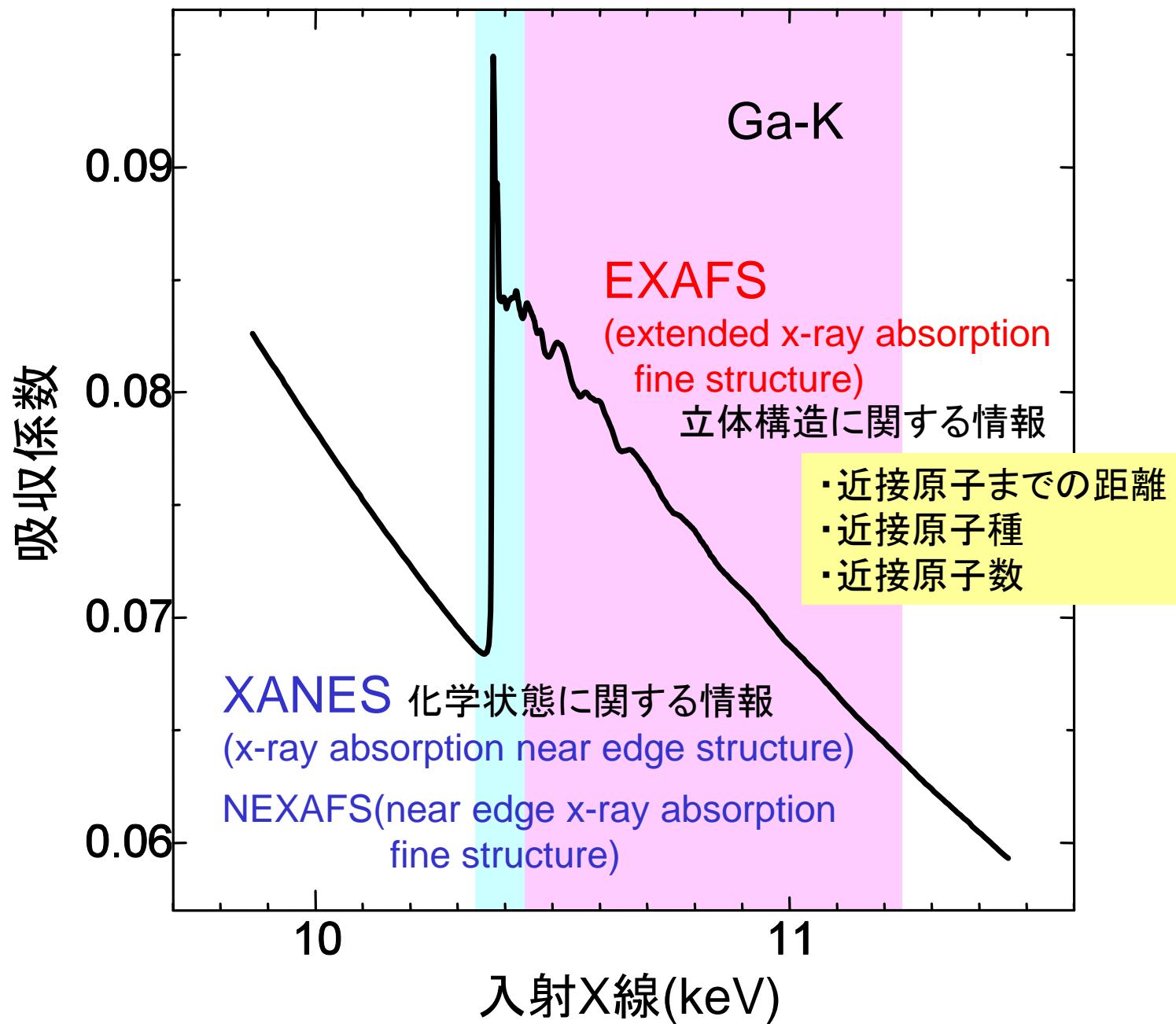


XANES に見られる変化 (3) : 状態密度(電子状態)





Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a source-based synthetic strategy,
M.P. Fernandez-Garcia, P. Gorria, M. Sevilla, J.A. Blanco, J. Physical Chemistry C, 2013.



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

