



AthenaとArtemisを用いた EXAFSの解析方法の紹介

あいちシンクロトロン光センター 産業利用コーディネータ
名古屋大学 シンクロトロン光研究センター 招へい教員

塚田千恵

本資料の目次 (下線のタイトルをクリックすると移動します) ²

- はじめに、参考資料、配布データ、Demeterの紹介 (p.3~)
- Athenaの使い方～EXAFS解析の前準備～ (p.7~)
 - [Athenaでの「EXAFS解析の基礎的な考え方」](#) (p.16~)
(Cu関係データを使用。)
 - [AthenaとArtemisでの「EXAFS解析の具体例」](#) (p.34~)
(Au関係データを使用。Athenaの説明。)
- Artemisの使い方～EXAFSスペクトルの解析方法～ (p.46~)
([「EXAFS解析の具体例」](#) (p.34~) の続き。Artemisの説明。)
- The Materials Project の紹介 (p.91~)
- Hephaestus (ヘパイストス) の紹介 (p.98~)

- X線吸収微細構造(XAFS)の中でも、広域XAFS(EXAFS) の解析方法を中心に説明しています。
- Bruce Ravel 博士により制作され、ネット上でフリーで提供されている XAFS の 解析ソフトウェアの **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 **Ver. 0.9.26** です。なお、Demeter のバージョンは、随時、更新される可能性があります。
- **Demeter のインストール方法の詳細や注意点は、下記URLの資料をご覧ください。**
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Demeter_install_data_reading.pdf
- 説明文中の p.3 などの英数字は、各スライドの右上のページ番号を表しています。また、p.4 については、p.4(D)のように 各参考資料に対応する英字を併記しています。
- 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。それらの使い方 や XAFSの解析内容について、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.4)」** の各資料をぜひ参照してください。

- A) **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>
- B) **Athena の本家マニュアルの日本語訳** (作成 : 近畿大学 朝倉博行先生)
<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/aug/index.html>
- C) **Athena, Artemis のチュートリアル** (作成 : 近畿大学 朝倉博行先生)
<https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/dtj/>
- D) **Athena のインストール方法およびデータの開き方** (p.3のURLと同じ)
(作成 : AichiSR BL5S1, BL11S2 担当者)
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Demeter_install_data_reading.pdf
- E) **Athena の便利な使い方** (作成 : AichiSR BL5S1 担当者)
https://www.aichisr.jp/content/files/BL5S1/Athena_utilities.pdf
- F) **X線吸収微細構造 –XAFSの測定と解析– 日本分光学会 測定法シリーズ 26**
(宇田川康夫[編]、学会出版センター)
- G) **XAFSの基礎と応用** (日本XAFS研究会[編]、講談社)

Athenaでの「EXAFS解析の基礎的な考え方」で用いるデータ (p.16~)

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

AthenaとArtemisでの「EXAFS解析の具体例」で用いるデータ (p.34~)

- 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.10) 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。

※ 上記データは、以下のURLの「配布データ (zip形式)」にあります。

<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=tsukada:text-tsukada>

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 (XANES, NEXAFS) 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 FEFFファイルの作成
- FEFF (多重散乱理論に基づくXAFSの理論計算コード) を用いた EXAFSスペクトルのフィッティング

Hephaestus (ヘパイストス) 【本資料の一番最後に説明あり】



- 対象元素の吸収端や蛍光X線の各エネルギーの検索
- 未知の吸収端や蛍光X線のエネルギーに対する元素の検索、等



Athenaの使い方

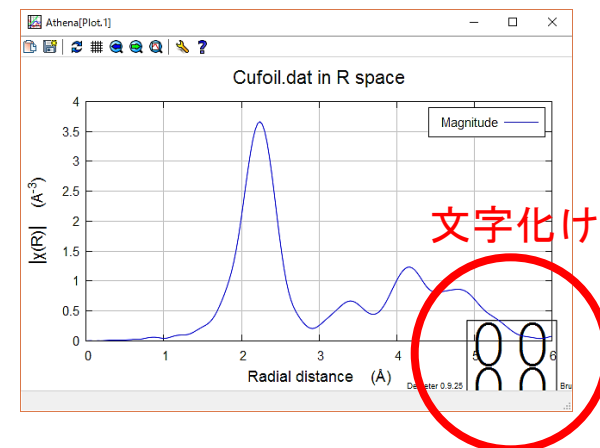
～EXAFS解析の前準備～



目次へ戻る

- 本資料では、以下の OS と Demeter を用いて説明している。
OS : Windows10 (64bit版)
Demeter : Ver. 0.9.26
- Demeter は以下の URL からフリーでダウンロードできる。
<https://bruceravel.github.io/demeter/> (2025年3月6日最終閲覧)
- 文字化け対策**として、Demeter を **0.9.25** 以降のバージョンに更新すること。
各CPU に対応した最新版は以下の通りである(2025年3月6日現在)。
32bit → Ver. 0.9.25 (※)
64bit → Ver. 0.9.26

(※) Ver. 0.9.25 (32bit版) は、上記 URL のWebページ
の一番下にある「Earlier packages」から
ダウンロードできる。(p.4(D)参照)

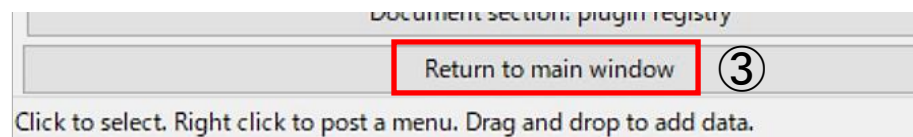
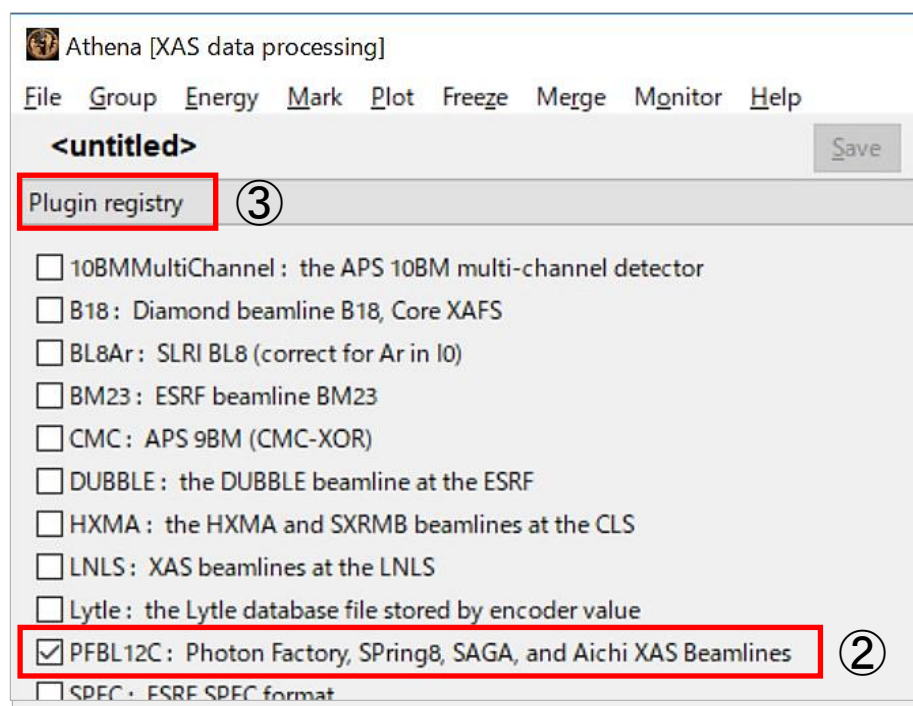
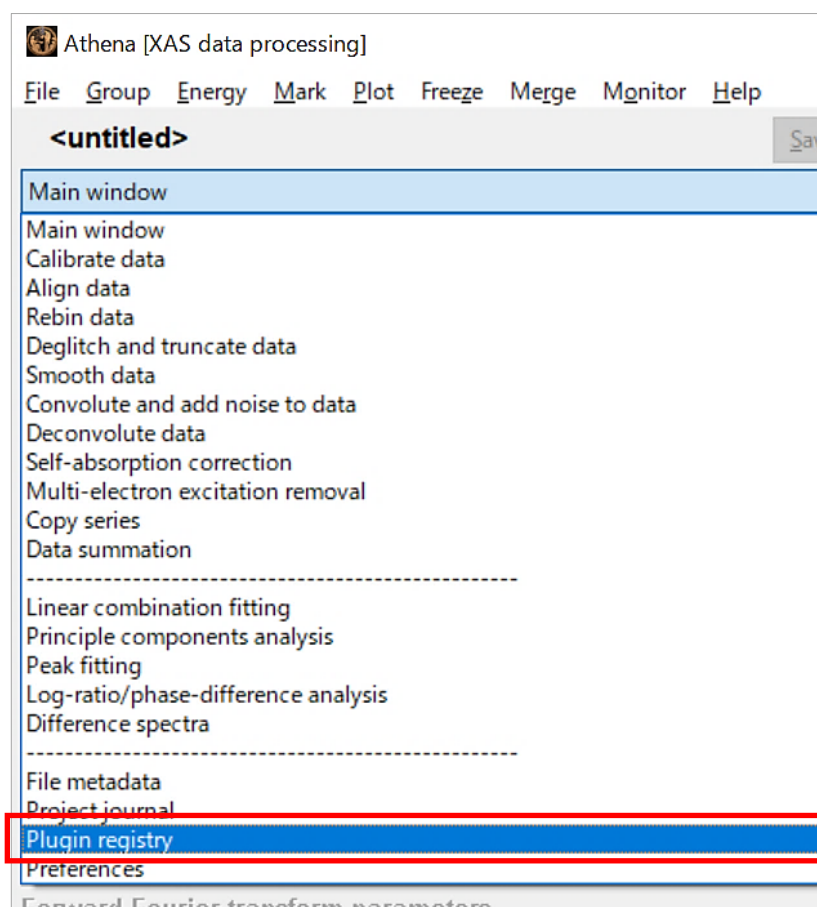


プラグイン(PFBL12C)の有効

9

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



9809 フォーマット

ヘッダ部

データ部

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↓

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↓
13.15769	13.15774	0.0244	14790974	45805262	7462198↓

角度 (指示値) 角度 θ (実測値) 測定 時間 各検出器の信号強度

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]

Athenaでのデータ読込画面 (5S1 / 11S2 / 6N1) 11

[Energy]

energy_attained に◎が付いていることを確認する。

Athena: Column selection

Select range Clear numerator Pause plotting

energy_requested energy_attained time i0 i1 6

Energy ☐ Numerator ☐ Denominator ☐

◎ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐

透過法 → ☒を入れる
蛍光法, 電子収量法 → ☐を外す

☒ Natural log ☐ Invert Multiplicative constant 1

☐ Save each channel as its own group

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

[Numerator] (分子)

[Denominator] (分母)

☑の位置はBL毎で異なるため、利用したBLで確認する。

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。

(蛍光法と電子収量法の計算式は p.13参照)

[Data type]

$\mu(E)$: EXAFSも解析可能

xanes : XANES (NEXAFS)

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。)

Energy (eV)	PA1 Current (A)	PA2 Current (A)	PA3 Current (A)	PA3 / PA2	CH2	
5.099977E+2	9.292032E-13	4.859044E-12	1.090315E-12	2.243888E-1	0.000000E+0	1.378800E+3
5.111293E+2	7.449602E-13	4.741611E-12	1.100041E-12	2.319973E-1	0.000000E+0	1.388800E+3
5.127683E+2	4.643950E-13	5.148090E-12	1.222218E-12	2.374119E-1	0.000000E+0	1.411800E+3
5.146137E+2	2.567888E-13	5.332687E-12	1.462925E-12	2.743317E-1	0.000000E+0	1.432800E+3
5.165469E+2	3.012612E-13	5.381720E-12	1.336290E-12	2.483017E-1	0.000000E+0	1.472800E+3
5.185200E+2	1.680189E-14	5.423747E-12	2.146146E-12	3.956943E-1	0.000000E+0	1.495800E+3
5.205017E+2	3.127380E-13	5.646456E-12	1.221610E-12	2.163499E-1	0.000000E+0	1.528800E+3
5.224985E+2	1.454752E-14	5.794377E-12	1.271454E-12	2.194289E-1	0.000000E+0	1.553800E+3
5.245008E+2	2.231783E-13	5.990714E-12	1.508514E-12	2.518087E-1	0.000000E+0	1.588800E+3
5.264961E+2	2.369094E-13	5.990305E-12	1.851137E-12	3.090222E-1	0.000000E+0	1.601800E+3
5.279267E+2	8.607222E-14	6.219605E-12	1.607593E-12	2.584719E-1	0.000000E+0	1.634800E+3
5.288317E+2	-1.399782E-13	6.158624E-12	9.444318E-13	1.533511E-1	0.000000E+0	1.638800E+3
5.295032E+2	-2.193201E-14	6.312934E-12	1.646090E-12	2.607488E-1	0.000000E+0	1.656800E+3
5.298977E+2	-4.591013E-14	6.154915E-12	1.085655E-12	1.763883E-1	0.000000E+0	1.643800E+3
5.301910E+2	-2.490068E-13	6.521838E-12	1.043713E-12	1.600336E-1	0.000000E+0	1.655800E+3
5.304251E+2	-1.852703E-13	6.307575E-12	1.796430E-12	2.848052E-1	0.000000E+0	1.665800E+3
5.306422E+2	2.244080E-13	6.605482E-12	1.275100E-12	1.930366E-1	0.000000E+0	1.675800E+3
5.308507E+2	8.156350E-14	6.460856E-12	2.386447E-12	3.693701E-1	0.000000E+0	1.687800E+3
5.310486E+2	-1.090321E-13	6.518541E-12	1.447931E-12	2.221250E-1	0.000000E+0	1.716800E+3
5.312479E+2	1.085858E-14	6.590032E-12	2.275820E-12	3.453428E-1	0.000000E+0	1.744800E+3
5.314511E+2	-1.582170E-13	6.755055E-12	1.812858E-12	2.387225E-1	0.000000E+0	1.784800E+3

入射X線の
エネルギー

各検出器の信号強度

AichiSR の BL1N2 と BL7U は回折格子で分光しているビームラインであり、
角度 ではなく **入射X線のエネルギー [eV]** がデータ列として保存されている。

→ Athena のプラグイン(PFBL12C) について、
無効・有効のどちらの状態でもデータの読み込みが可能。

Athena [XAS data processing]

File Group Energy Mark Plot Freeze Merge Monitor Help

athena_Cu Save A U I

Main window

Current group: CuO-EXAFS.dat Datatype: xmu Freeze

File C:\Users*twink\Desktop*athena_Cu.prj, 1

Element 29: Copper Edge K Energy shift 0 Importance 1

Normalization and background removal parameters

E0 8983.148 Normalization order 1 2 3

Pre-edge range -150.000 to -30.000 Flatten normalized data

Normalization range 150.000 to 1000.560 Edge step 0.6607933 fix

Rbkg 1.0 k-weight 2 Spline clamps low None high Strong

Spline range in k 0 to 14.6

Spline range in E 0 to 812.13619

Standard None Energy-dependent normalization

Forward Fourier transform parameters

k-range 3.000 to 13 dk 1 window Hanning

arbitrary k-weight 0.5 phase correction

Backward Fourier transform parameters

R-range 1 to 2 dR 0.0 window Hanning

Plotting parameters

Plot multiplier 1 y-axis offset 0

Imported data from project C:\Users*twink\Desktop*athena_Cu.prj

Plotting k-weights 0 1 2 3 kw

Plot in energy

☒ $\mu(E)$ ☐ $\mu(E)$

☒ Background ☐ $\mu(E)$

☐ pre-edge line ☐ $\mu(E)$

☐ post-edge line ☐ $\mu(E)$

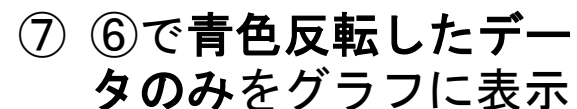
☐ Normalized ☒ Normalized

☐ Derivative ☐ Derivative

☐ 2nd derivative ☐ 2nd derivative

Emin -200 Emax 800

- ① データの情報、エネルギーシフトの設定 (エネルギー較正のために使用)
- ② XANES (NEXAFS) の規格化条件
→ **E** で表示 (EXAFS解析でも重要！)
- ③ EXAFSのバックグラウンドの引き方
→ **E** および **k** で表示
- ④ EXAFSのフーリエ変換の範囲と条件
→ **k** および **R** で表示
- ⑤ EXAFSの逆フーリエ変換の範囲と条件
→ **R** および **q** で表示



kq : kとqを同時に表示

⑨ フーリエ変換する時の
EXAFS振動の重み付け
($k^n \chi(k)$ の n)

⑪ ⑧の表示条件

⑫ グラフの表示範囲

Athena [XAS data processing]

File Group Energy Mark Plot Freeze Merge Monitor Help

athena_Cu [Save] [A] [U] [I]

Main window

Current group: CuO-EXAFS.dat Datatype: xmu [] Freeze

File: C:\Users\%twink\Desktop\athena_Cu.prj, 1

Element: 29: Copper Edge: K Energy shift: 0 Importance: 1

Normalization and background removal parameters

E0: 8983.148 [] Normalization order: [] 1 [] 2 [x] 3

Pre-edge range: -150.000 [] to -30.000 [] [x] Flatten normalized data

Normalization range: 150.000 [] to 1000.560 [] Edge step: 0.6607933 [] fix

Rbkg: 1.0 [] k-weight: 2 [] Spline clamps: low: None [] high: Strong []

Spline range in k: 0 [] to 14.6 []

Spline range in E: 0 [] to 812.13619 []

Standard: None [] [] Energy-dependent normalization

Forward Fourier transform parameters

k-range: 3.000 [] to 13 [] dk: 1 [] window: Hanning []

arbitrary k-weight: 0.5 [] [] phase correction

Backward Fourier transform parameters

R-range: 1 [] to 2 [] dR: 0.0 [] window: Hanning []

Plotting parameters

Plot multiplier: 1 [] y-axis offset: 0 []

Imported data from project C:\Users\%twink\Desktop\athena_Cu.prj

6 [x] CuO-EXAFS.dat [x] Cu-foil.dat

7 E k R q kq

8 E k R q

9 Plotting k-weights [] 0 [] 1 [x] 2 [] 3 [] kw

Plot in energy

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

11 [] $\mu(E)$ [] Normalized [x] Derivative [] 2nd derivative

12 Emin: -200 [] Emax: 800 []

Athenaでの 「EXAFS解析の基礎的な考え方」

使用するデータ

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



- CuO-EXAFS.dat 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.15 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	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Numerator	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Denominator	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

☒ 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！
データ読込後の Data type の変更方法は p.18)

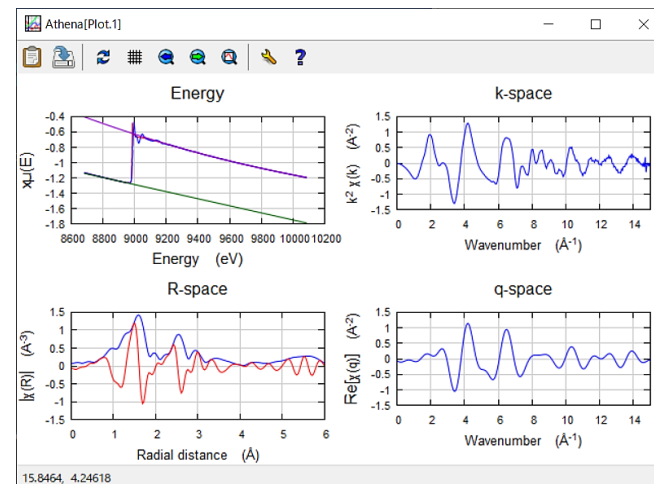
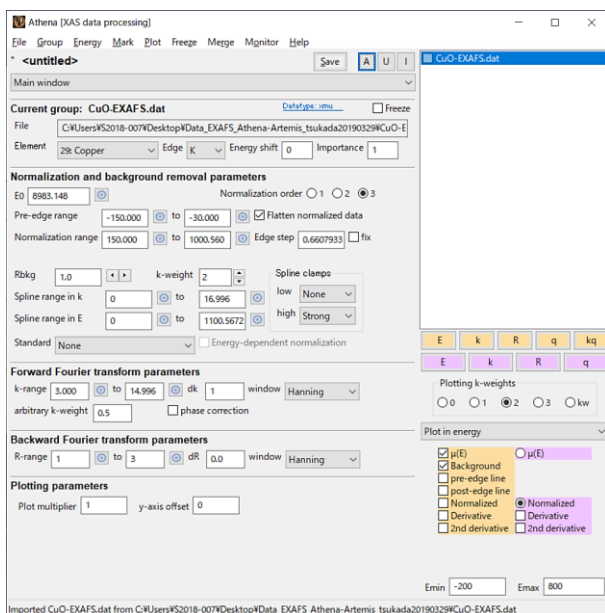
配布した他のデータ (p.5) の設定も同様である

計算式が合っているかを確認する。

データ展開後の画面、Data typeの変更方法

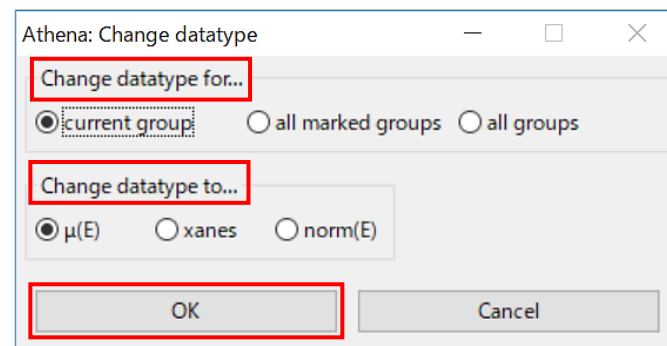
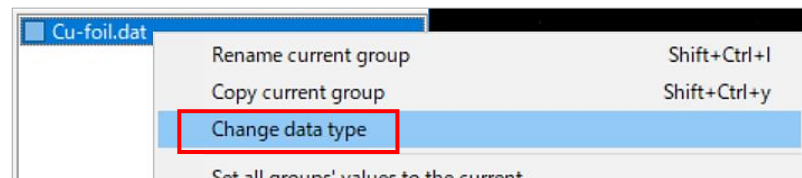
18

データを読み込むと表示される画面

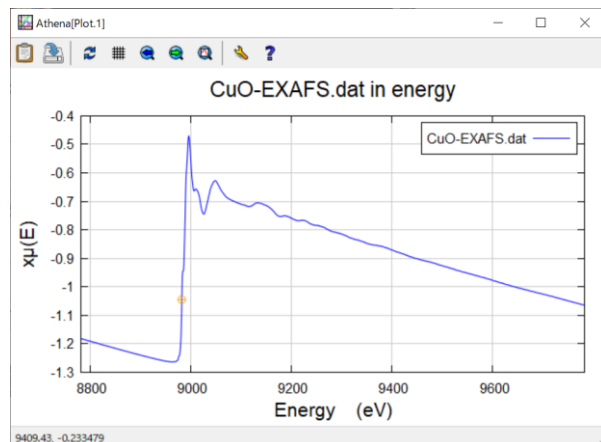


データ読込後の Data type の変更方法

- データ名の上で**右クリック**
- [Change data type] を左クリック
- 【Athena: Change datatype】で、「変更したいデータ (Change datatype for...)」と「タイプ (Change datatype to...)」を選択
- [OK]を押す

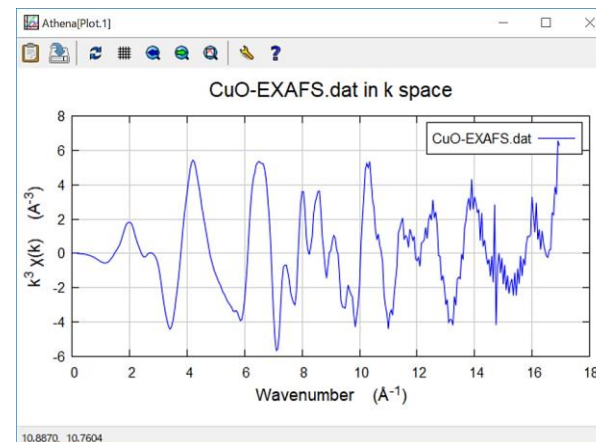


E



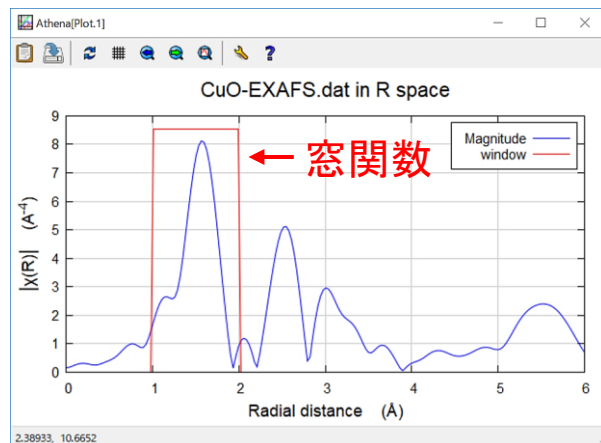
- XAFSスペクトル
- XANESスペクトル, NEXAFSスペクトル (表示するエネルギー範囲が短いとき)

k



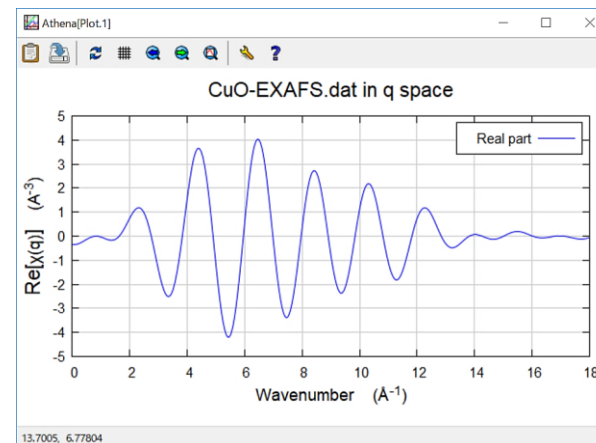
- EXAFS振動
- EXAFSスペクトル

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



- 動径構造関数の 1~2 Å に窓関数をかけて逆フーリエ変換して得られたEXAFS振動

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振動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 CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
 - ③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (XAFSならではの方法！)
 - ④ FEFFファイルを編集する方法 (最もXAFSならではの方法！)
 - 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 ①～④ 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

- 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振動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 CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
 - ③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (XAFSならではの方法！)
 - ④ FEFFファイルを編集する方法 (最もXAFSならではの方法！)
- 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 ①～④ 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

「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

EXAFS振動の抽出 (**k**)

「kの範囲などの条件」を決定する

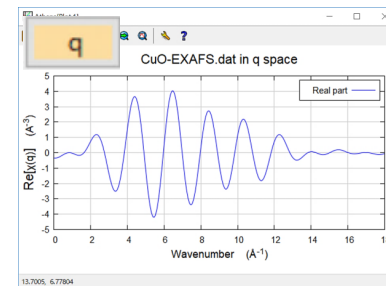
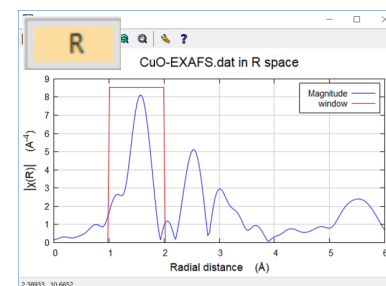
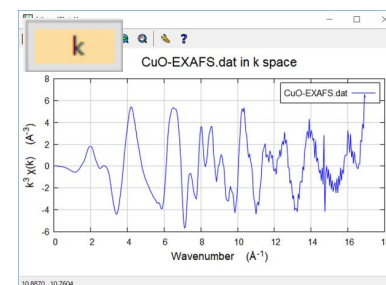
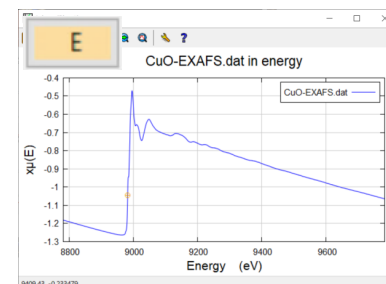
フーリエ変換 (**R**)

「Rの範囲などの条件」を決定する

逆フーリエ変換 (**q**)

Artemis

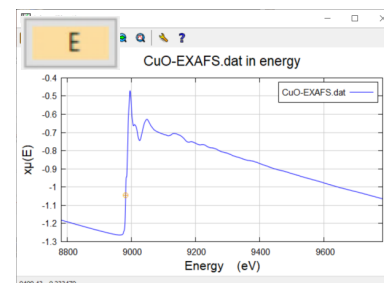
q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う



Athena

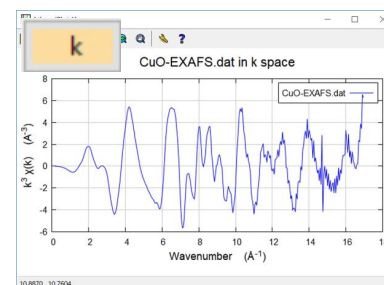
「吸収端におけるエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ 」と
「バックグラウンド (スプライン曲線)」を決定する

EXAFS振動の抽出 (**k**)



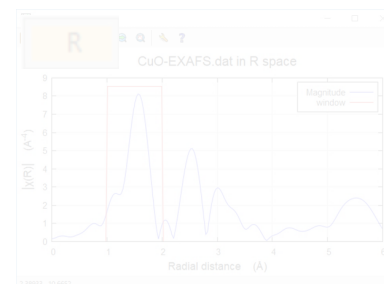
「kの範囲などの条件」を決定する

フーリエ変換 (**R**)



「Rの範囲などの条件」を決定する

逆フーリエ変換 (**q**)



Artemis

q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う

吸収端でのエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ の決定 (1)

24

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。(p.4(C))

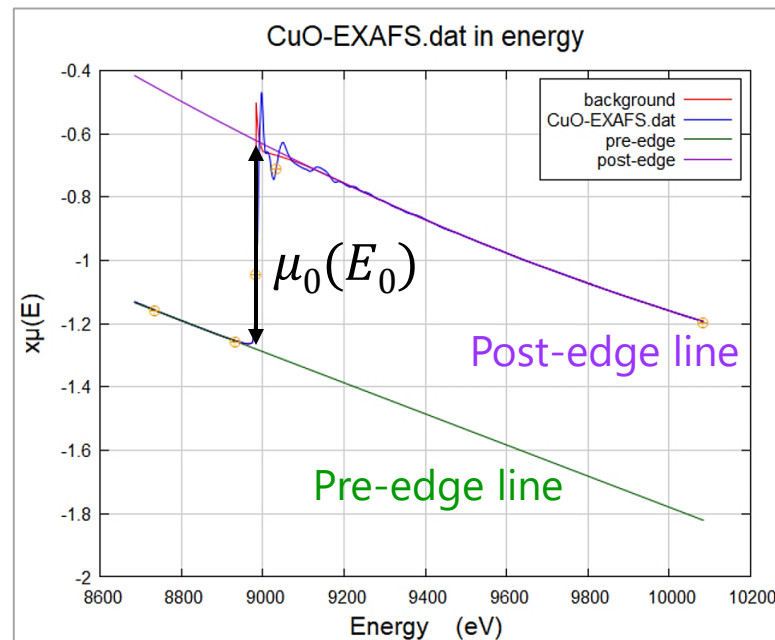
$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$

$\chi(k)$: **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)の小数点以下の値を消す (EXAFS解析する場合にオススメ。Artemisのフィッティング結果が、このE0からの“相対値”で算出されるため。(参考p.60))

- 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

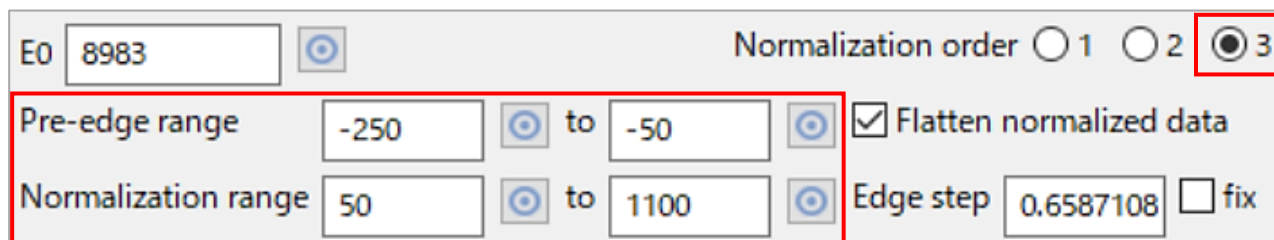
<input checked="" type="checkbox"/>	$\mu(E)$
<input type="checkbox"/>	Background
<input checked="" type="checkbox"/>	pre-edge line
<input checked="" type="checkbox"/>	post-edge line
<input type="checkbox"/>	Normalized
<input type="checkbox"/>	Derivative
<input type="checkbox"/>	2nd derivative

E0	8983	
----	------	--

吸収端でのエッジジャンプ $\mu_0(E_0)$ の決定 (2)

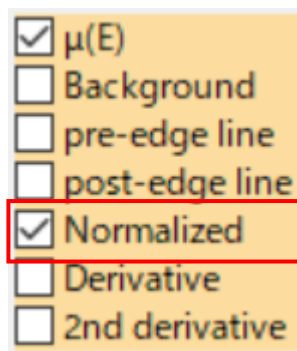
25

- Normalization order → 3 (2次関数 (1は0次関数、2は1次関数))
- Pre-edge range → -250 ~ -50 (E0からの相対値)
- Normalization range → 50 ~ 1100 (E0からの相対値)
-  を押してグラフ上を左クリックすると、その位置が設定点になる
(スペクトルの表示範囲が短い場合は、グラフ上部の  を押す、もしくは、
グラフを左クリックした後にキーボードの **A** を押すと、全体が表示される)

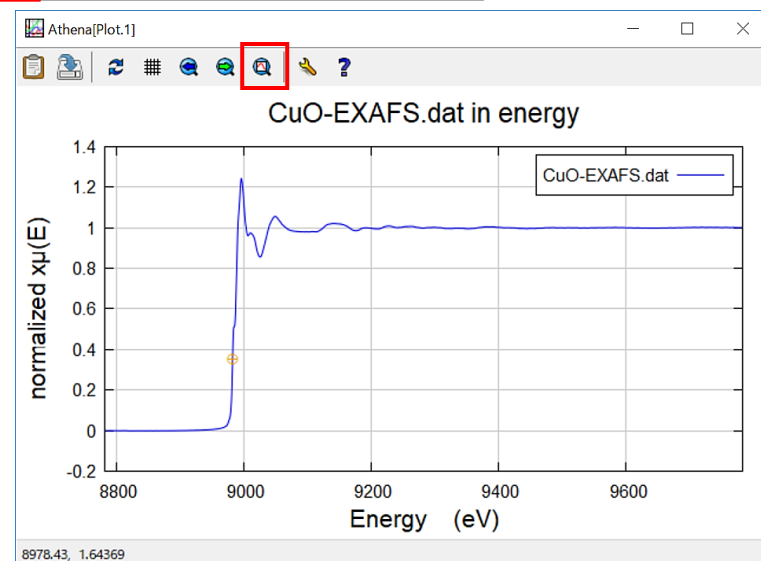


Screenshot of the Athena software interface showing normalization settings. The E0 value is 8983. The Normalization order is set to 3. The Pre-edge range is -250 to -50. The Normalization range is 50 to 1100. The Edge step is 0.6587108. The Flatten normalized data checkbox is checked.

- 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 ☒ を入れ、
XAFSスペクトルを
表示する

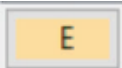


Screenshot of the plot legend showing the following options: ☒ $\mu(E)$, ☐ Background, ☐ pre-edge line, ☐ post-edge line, ☒ Normalized, ☐ Derivative, ☐ 2nd derivative.



続いて、EXAFS振動を抽出するために、バックグラウンドを決定する。

- 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

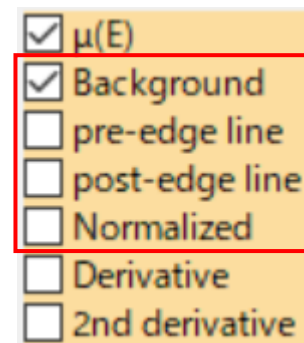
- 右下の黄色の枠

Background → ☒ を入れる

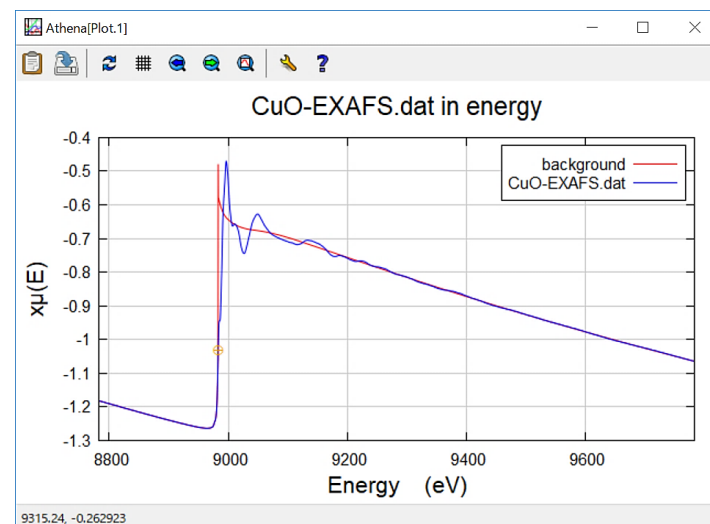
pre-edge line → ☒ を外す

post-edge line → ☒ を外す

Normalized → ☒ を外す



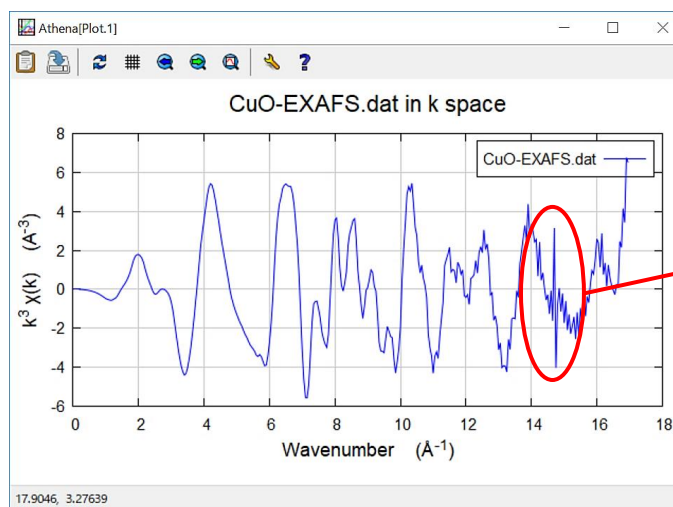
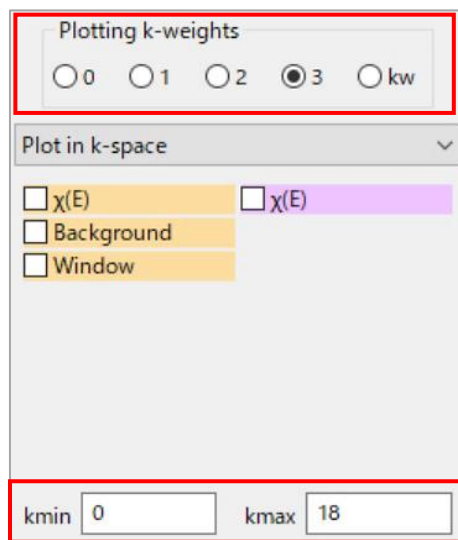
- Athenaでは、右図の**赤線**で示される
バックグラウンド (単純な原子のX線吸収
スペクトルの近似曲線) の推定に、Autobk
というアルゴリズムを利用している。この
アルゴリズムでは、バックグラウンドを
スプライン関数で近似している。(p.4(C))



バックグラウンドの決定 (Spline range の決定手順) ²⁷

バックグラウンド（スプライン曲線）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（フーリエ変換の重み付け ($k^n \chi(k)$ の **n**)）を 3 にする
（基本は **3** だが、経験的に、**散乱原子** が軽元素ならば **2**、金属ならば **3** 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) EXAFS振動に **試料**由来のノイズがどこから含まれるかの算段を付ける (p.28)
- (4) EXAFS振動に **測定**由来のノイズがある場合は **Spline range** を狭める (p.29)

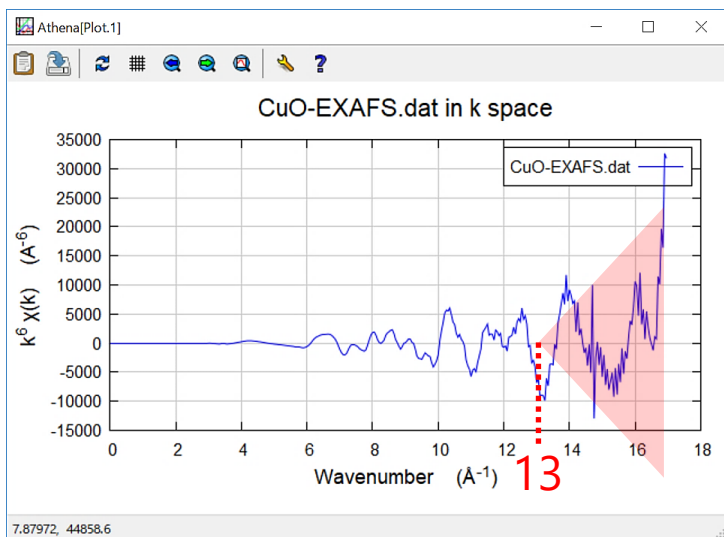
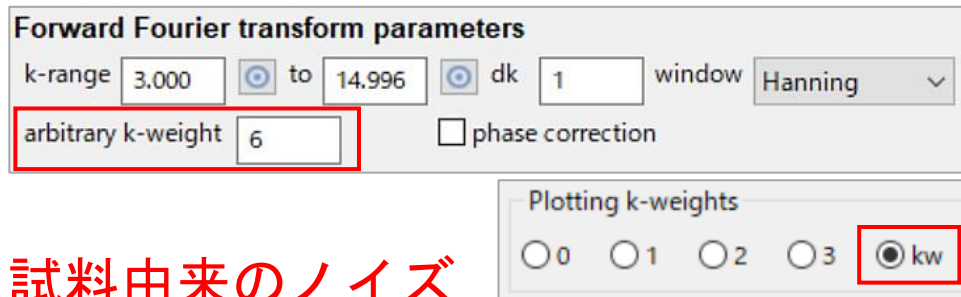


測定由来の
ノイズ

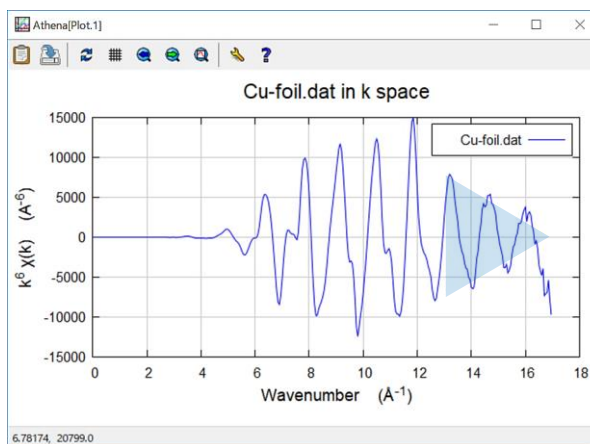
(※) 但し、p.4(F)では「**散乱原子**が軽元素と重元素からなる場合、動径構造関数で、**軽元素**の散乱ピークを意図的に強調したい時は **n=1**、逆に**重元素**を強調したい時は **n=3** として、各元素の寄与を相対的に大きくすることもある」という内容が書かれている。

バックグラウンドの決定 ((3)試料由来のノイズ判断) ²⁸

- 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
Plotting k-weights : kw
にした後、**k** を左クリックする
- 発散していく部分($k=13$)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.42)
- p.31 のフーリエ変換時に、 $k=3\sim13$ を範囲の“目安”と考えると良い



Cu-foil.datを同条件で表示させたとき

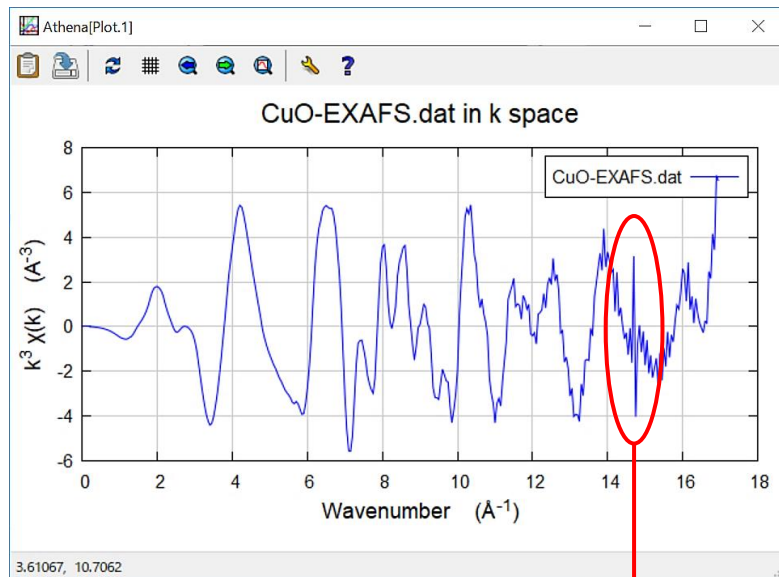


ビーム照射した
範囲内で
試料が均一だと、
高波数側で
収束する

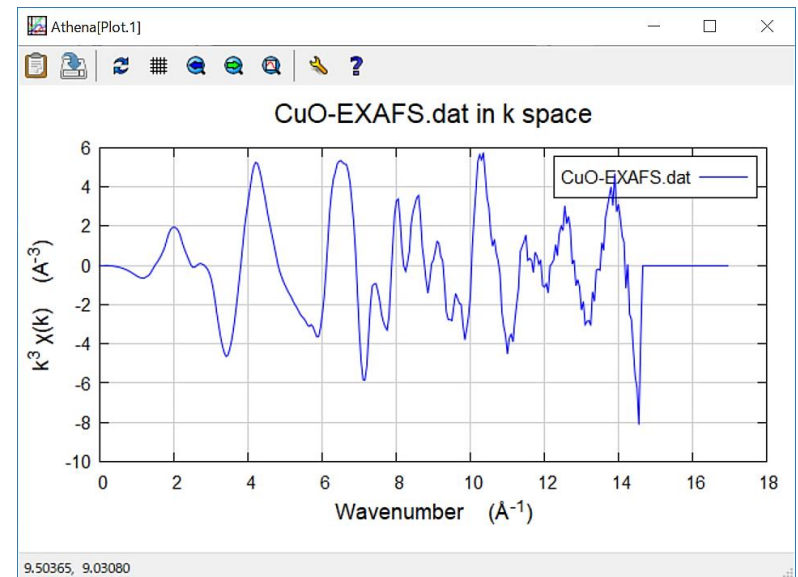
バックグラウンドの決定 ((4)測定由来のノイズ判断) ²⁹

- Plotting k-weights を 3 に戻して、**k** 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



測定由来のノイズ
(パルスノイズ)

Athena

「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

EXAFS振動の抽出 (**k**)

「**k**の範囲などの条件」を決定する

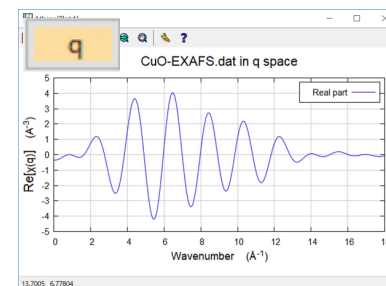
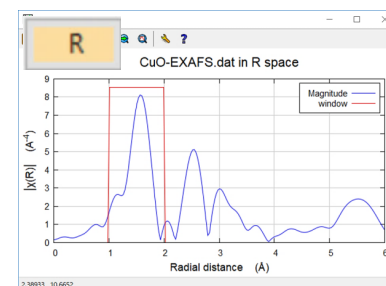
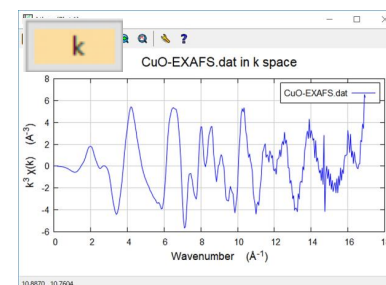
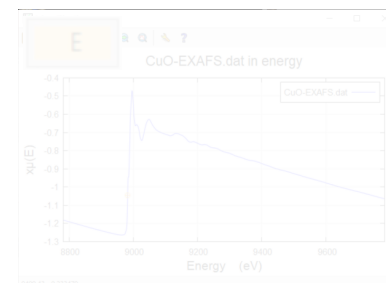
フーリエ変換 (**R**)

「**R**の範囲などの条件」を決定する

逆フーリエ変換 (**q**)

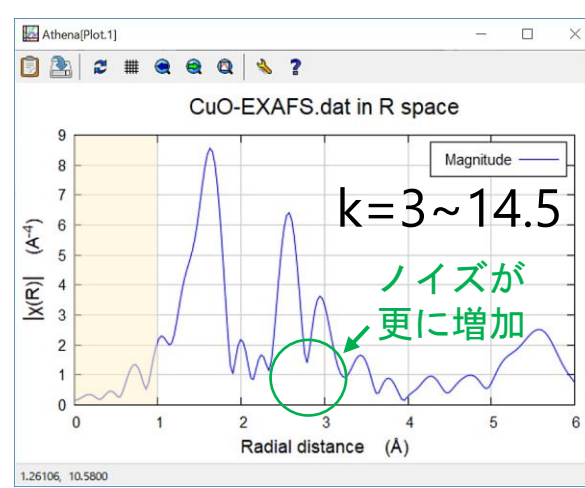
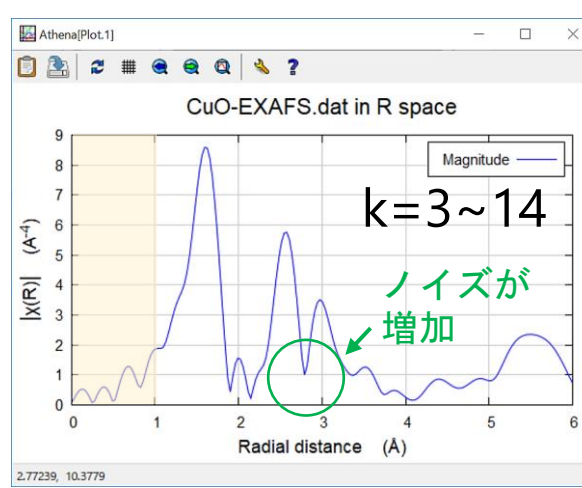
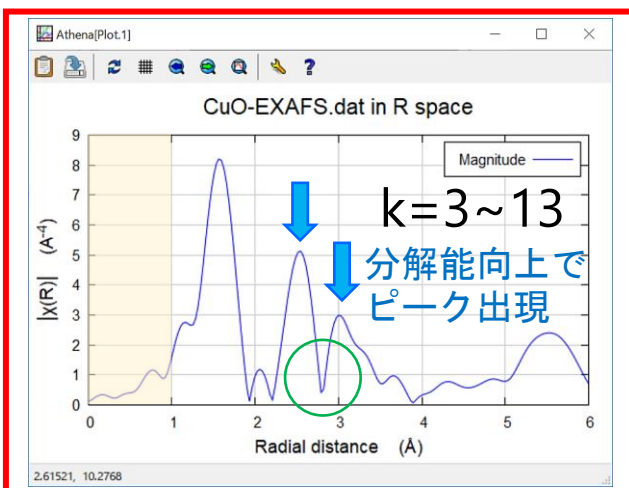
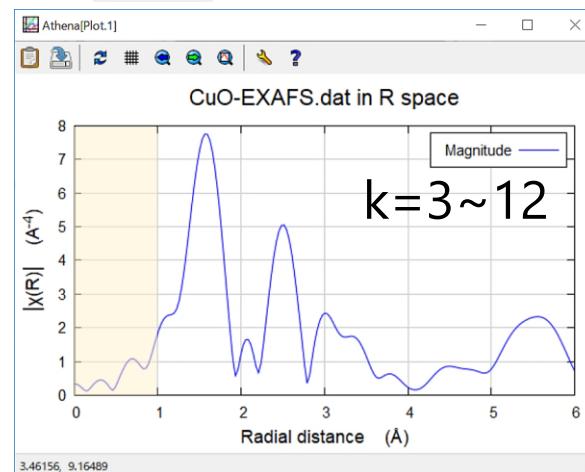
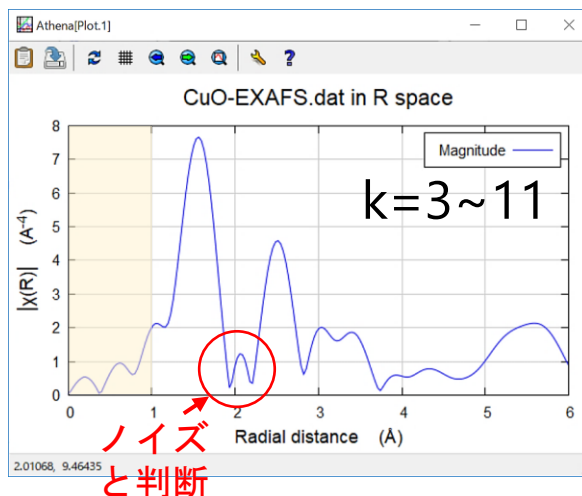
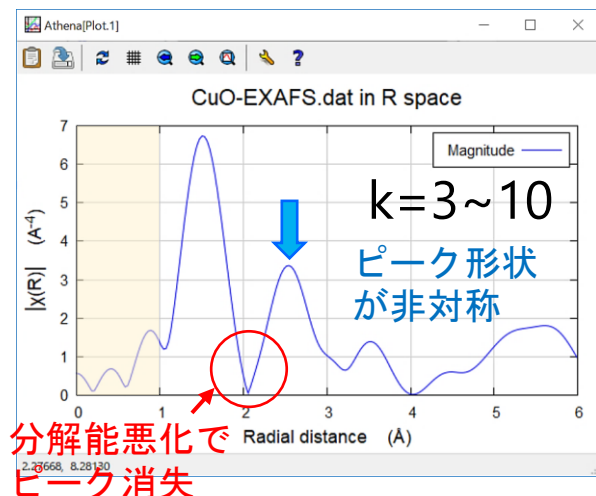
Artemis

q の EXAFS振動に対してフィッティングを行う



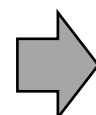
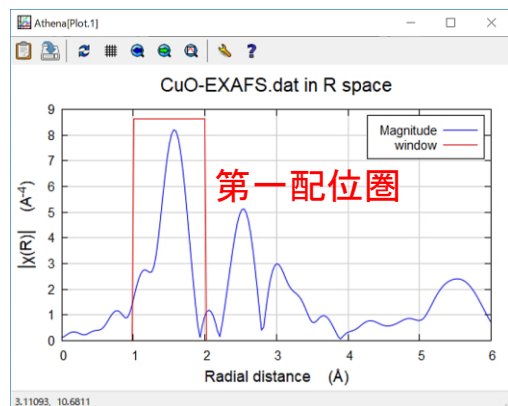
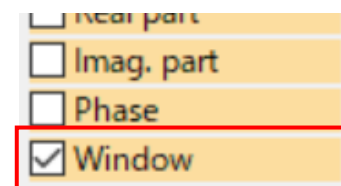
Forward Fourier transform parameters のパラメータを検討する。

- window は Hanning のまま (window とは窓関数のことである)
- 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 (実試料では小数点第一位まで検討) を変えた後、**R** を左クリック

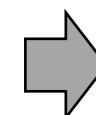
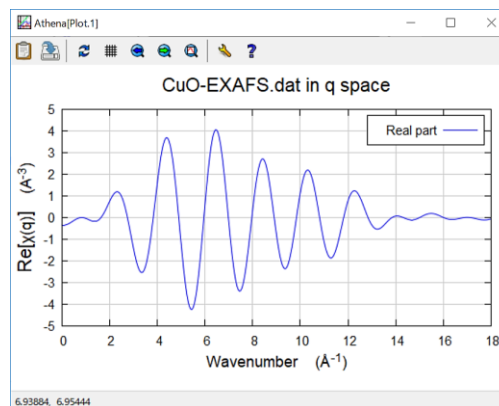


k = 3~13 でフーリエ変換して得られた動径構造関数 (p.19 左下) に対し、**第一配位圏** の EXAFS振動 (q空間) を表示する手順を以下に示す。

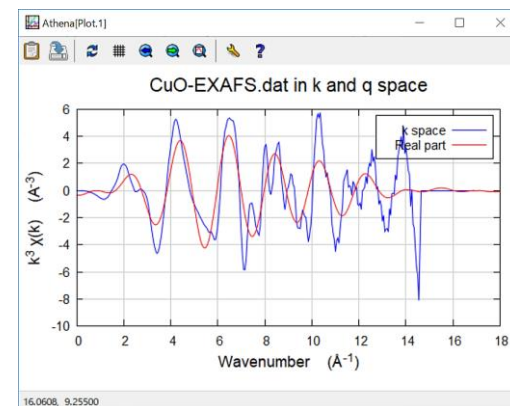
- 右下の黄色の枠の Window に ☒ を入れ、**窓関数** をグラフに表示させる
- **Backward Fourier transform parameters** の R-range を **1 to 2** にする (**第一配位圏**の窓関数の範囲。実試料の解析では小数点第一位の値まで検討する)
- window は Hanning のまま (window = 窓関数)
- dR は 0 のまま (解析者によっては 0.1 にする場合もある)
- **R** を押して、逆フーリエ変換の範囲を確認する
- **q** を押した後、qの表示範囲を qmin 0、qmax 18 にして、**第一配位圏** に対する EXAFS振動を確認する (**kq** を押すと k と q が同時に表示される)



q



kq

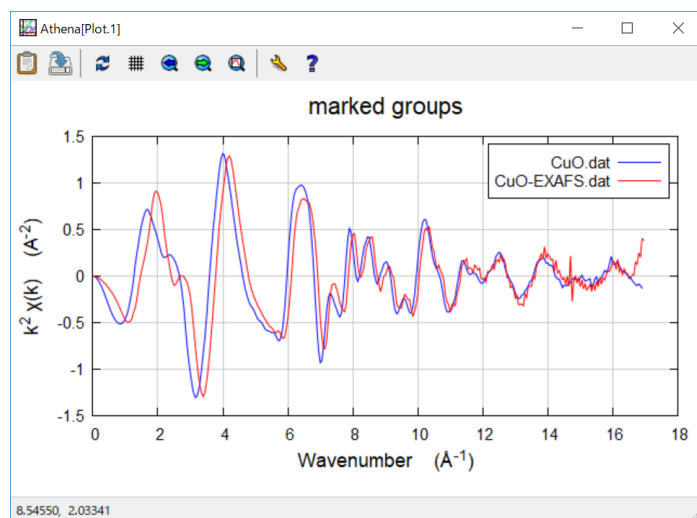


[prjファイルの保存] File → Save project as... → 名前を入力(**1バイト文字!**) → 保存

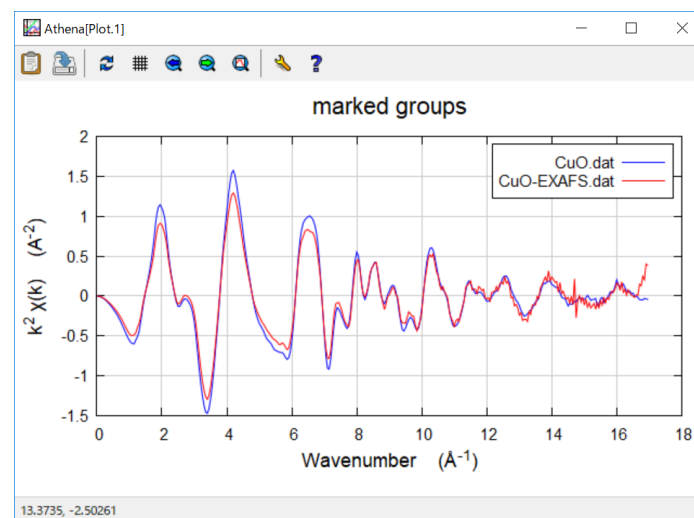
【参考】 EXAFS解析で E0 を揃える重要性

33

- CuO.dat と CuO-EXAFS.dat を Athena に読み込む
- 各データの E0 の小数点以下の値を消す
(この時の各データのE0は、CuO.dat 8989 eV, CuO-EXAFS.dat 8983 eV である)
- CuO.dat と CuO-EXAFS.dat に ☒ を入れ、k を左クリックする
- k の表示範囲を kmin 0、kmax 18 にする (左図。異なるスペクトルにも見える)
- CuO-EXAFS.dat の E0 の値を CuO.dat にコピーする (右図。周期が揃う)



➡
E0 を
コピー



ちなみに...

CuO.dat と CuO-EXAFS.dat のスペクトルには、ペレット作製の良し悪しが見られる
(例：CuO-EXAFS.dat の方が振幅が小さい、ノイズが大きい、等)

→ 良好なスペクトルを得るためには、透過法では特に、試料調製が重要！

AthenaとArtemisでの 「EXAFS解析の具体例」

使用するデータ

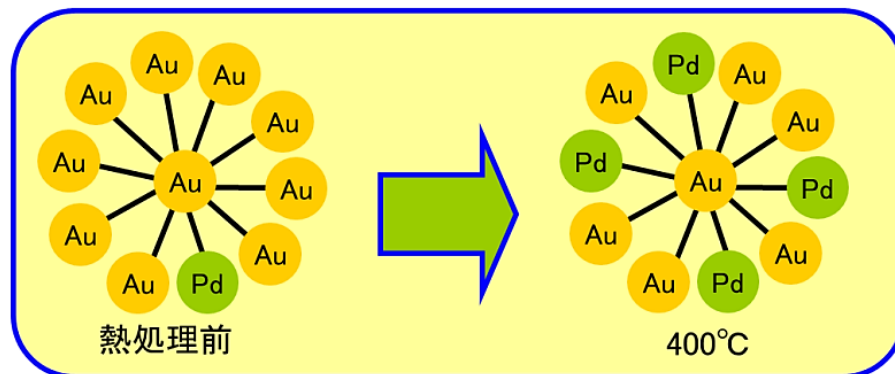
- AuFoil.dat
- Au100.dat
- Au200.dat
- Au300.dat
- Au400.dat



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/images/mc-group/XAFSworkshop.pdf> (2019年10月15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.17)
(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を示す。)
- 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たパラメータを適用します。
(但し、各パラメータは「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されたそうなので、参考程度に捉えてください。)

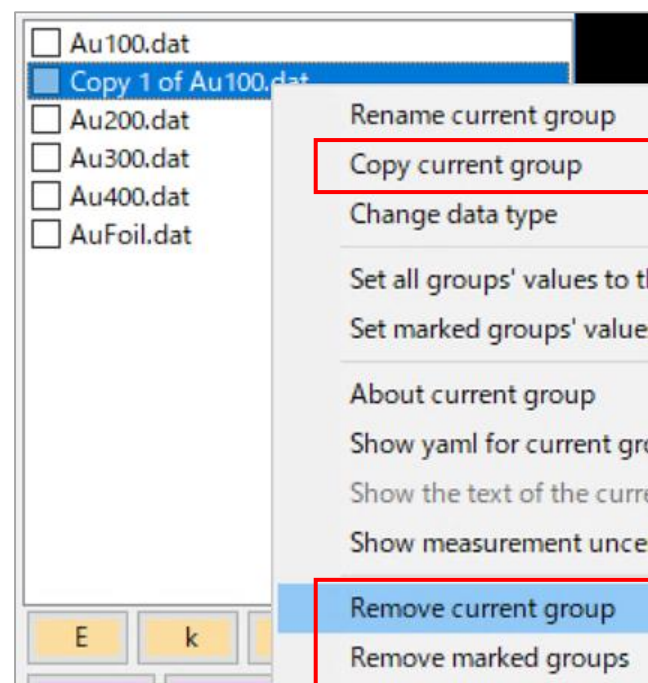
- データをコピーする：
対象データを青色反転させた後、同位置で**右クリック**
→ [Copy current group] を左クリック（もしくは、青色反転後に Shift + Ctrl + y）




- データ名を変更する：データ名をダブルクリックする


- 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

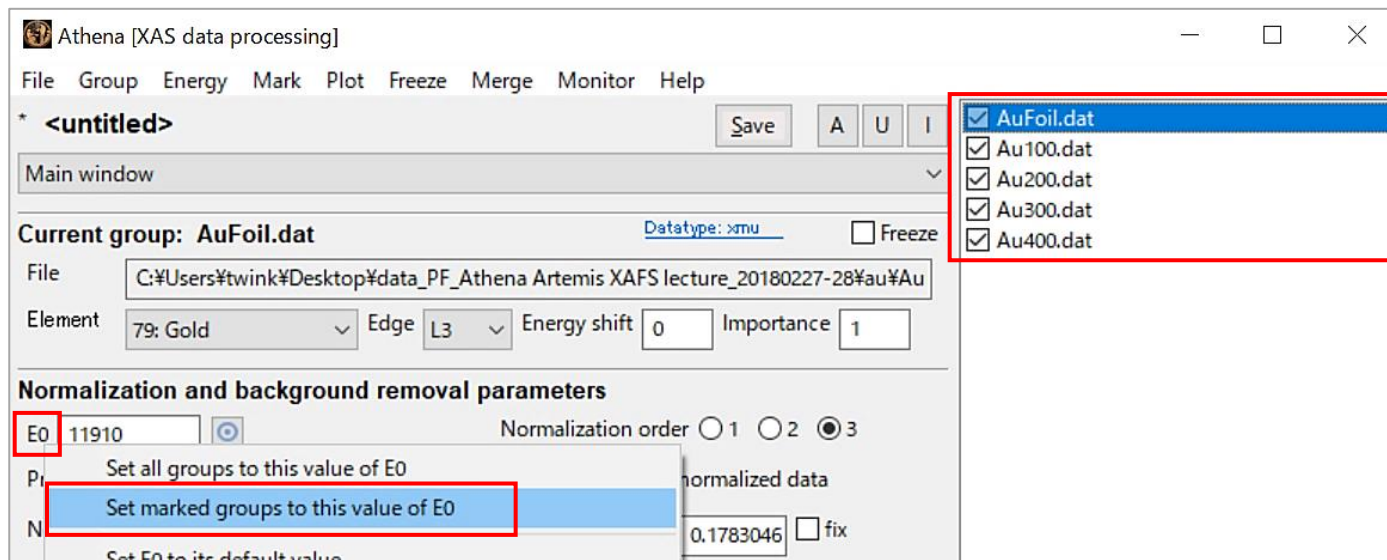
- 複数のデータを消去する：
対象データに☑を入れた後、データ名の上で
右クリック
→ [Remove **marked** groups] を左クリック

- 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。)



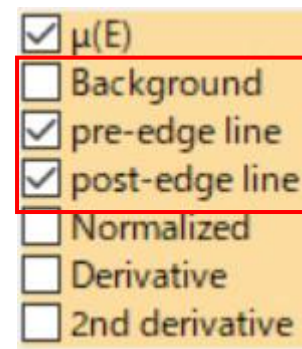
- 全てのデータに☑を入れる :  を左クリック
- 全てのデータから☑を外す :  を左クリック
- 選択したデータの☑を反転させる :  を左クリック

- 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解析する場合にオススメ。Artemisのフィッティング結果がこのE0の数値からの“相対値”で算出されるため。(参考p.60))
- 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



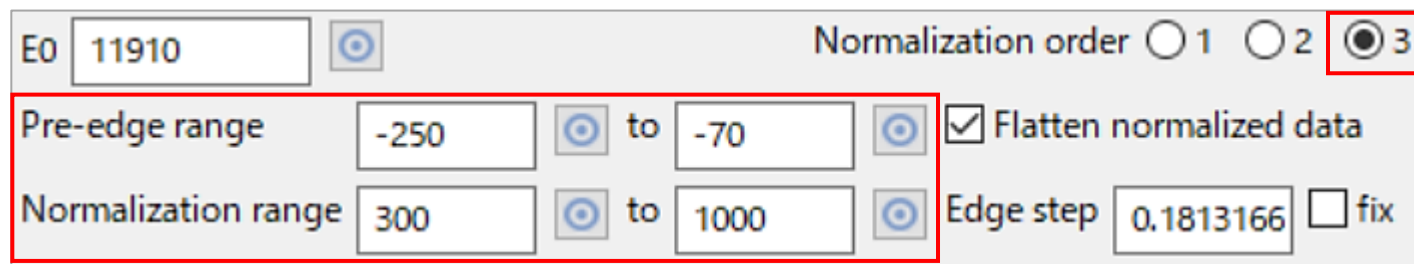
- 右下の黄色の枠

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



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

- 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)



E0 11910 Normalization order ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3

Pre-edge range -250 to -70 ☒ Flatten normalized data

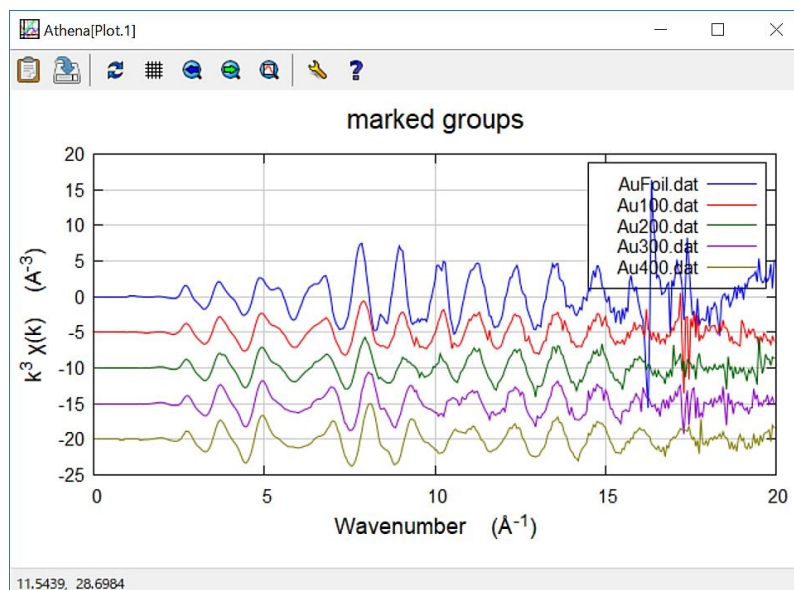
Normalization range 300 to 1000 Edge step 0.1813166 ☐ fix

- Pre-edge range** と **Normalization range** の値を、全てのデータにコピーする (参考p.37)
(※ 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

39

- **k** を左クリックする
- Plotting k-weights を 3 にする
- k の表示範囲(p.15 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



☒ AuFoil.dat
☒ Au100.dat
☒ Au200.dat
☒ Au300.dat
☒ Au400.dat

E k R q kq

E k R q

Plotting k-weights

☐ 0 ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3 ☐ kw

Stack plots

Set y-offset values for the set of marked groups

Initial value 0

Increment -5

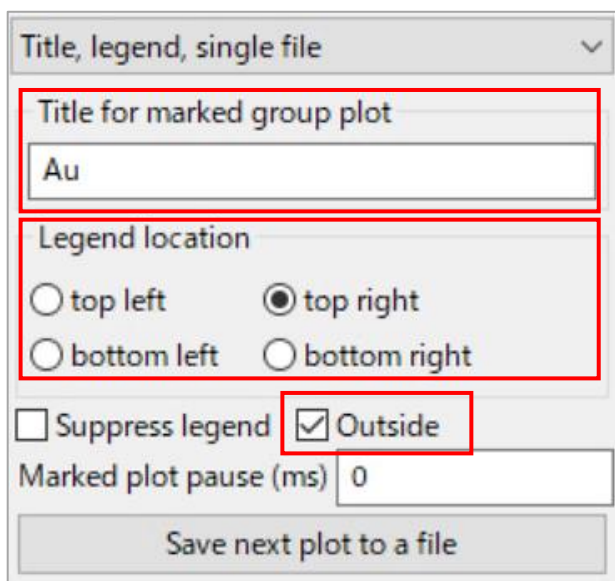
Apply to marked

グラフの「タイトル」を変更したい

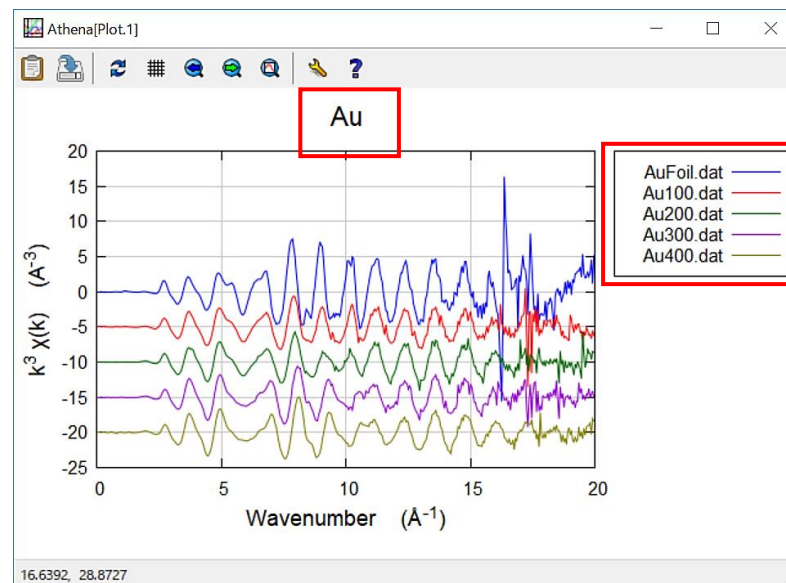
- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- Title for marked group plot の白枠にタイトルを入力する

グラフの「凡例の位置」を変更したい

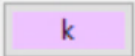
- 右下のタブで [Title, legend, single file] を選択する
- Legend location で、変更したい位置の選択肢を選ぶ (例 : top right)
- 凡例を枠外に表示させたい時は、Out side に ☒ を入れる

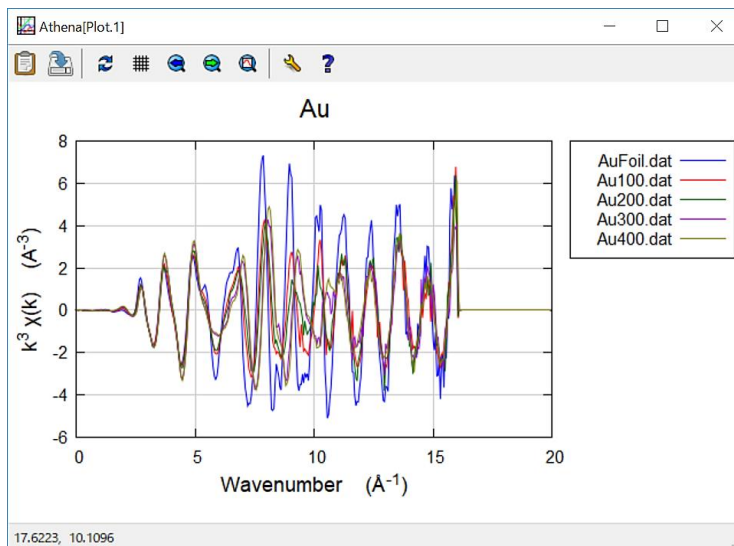
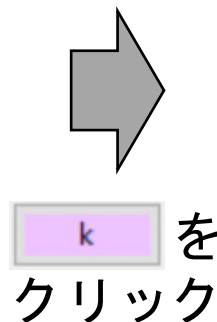
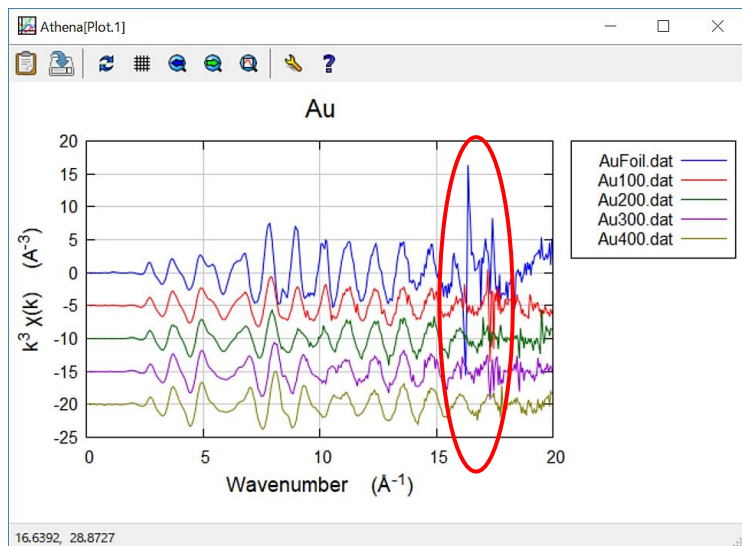


→
k を
クリック



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 (参考p.37)
- [Stack plots] の Increment に 0 を入力する → [Apply to marked] を左クリックする (p.39)
-  を左クリックする



- **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。

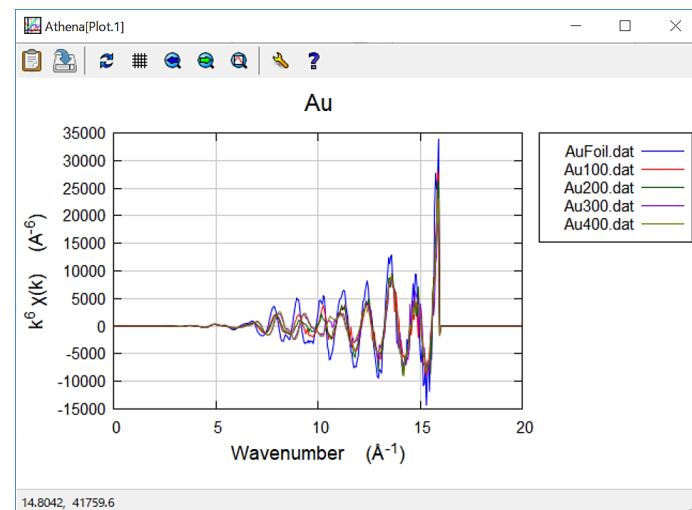
Forward Fourier transform parameters

k-range 3.000 to 18.002 dk 1 window Hanning

arbitrary k-weight 6 ☐ phase correction

Plotting k-weights

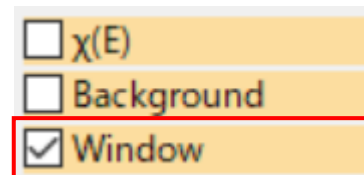
☐ 0 ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☒ kw



※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打ち切りノイズ (p.43)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。

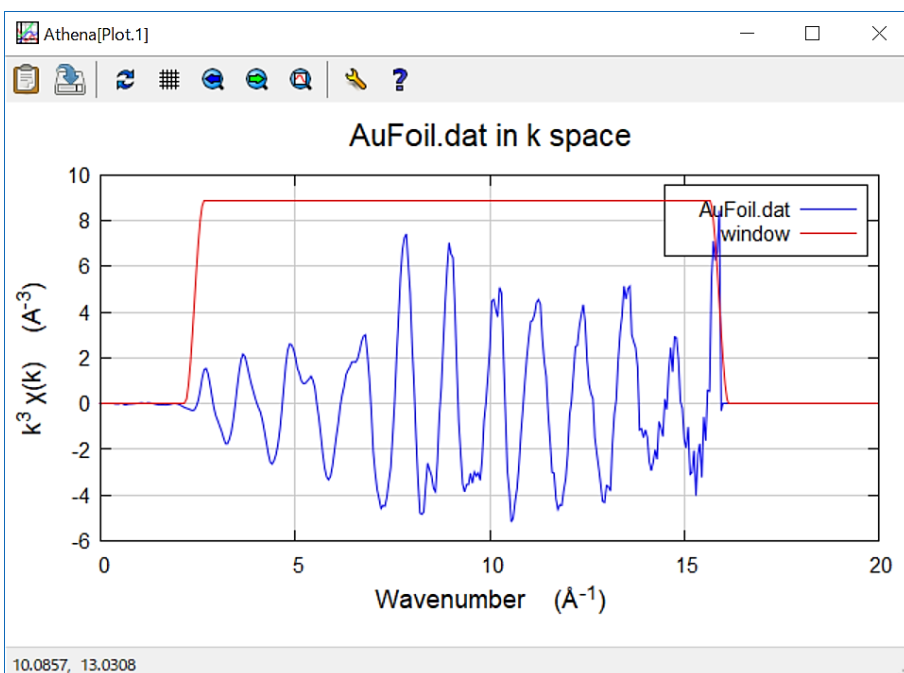
- Plotting k-weights を 3 にする
- [Title, legend, single file] の Outside の ☒ を外した後 (p.40)、[Plot in k-space] に変更する
- **Forward Fourier transform parameters**
k-range : 2.4 to 15.9 / dk : 0.5 にする
- **Forward Fourier ...** の値を全てのデータにコピーする (参考p.37)

- **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



Forward Fourier transform parameters

k-range to dk window



※ k が 3以降は基本的に 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に変換すると、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

逆フーリエ変換の条件決定 (複数データでの判断) 44

- **Backward Fourier transform parameters**

R-range : 1.8 to 3.3 / dR : 0.1 にする

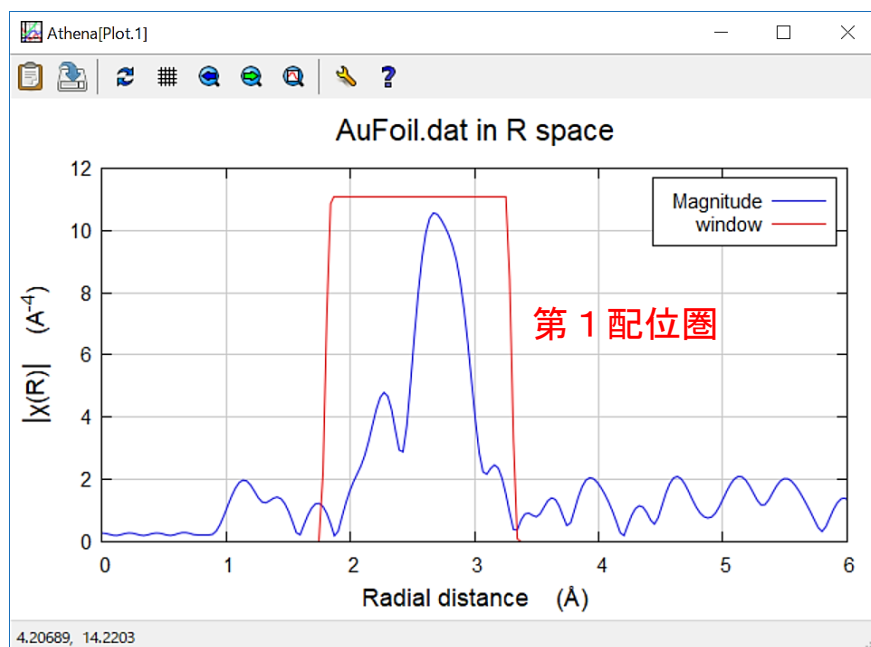
<input checked="" type="checkbox"/>	Magnitude
<input type="checkbox"/>	Envelope
<input type="checkbox"/>	Real part
<input type="checkbox"/>	Imag. part
<input type="checkbox"/>	Phase
<input checked="" type="checkbox"/>	Window

- **Backward Fourier ...** の値を全データにコピーする (参考p.37)

- 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

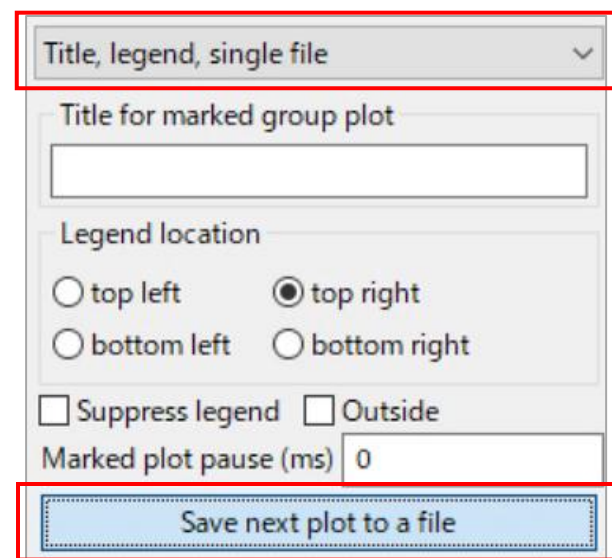
```
# XDI/1.0 Demeter/0.9.26+
# Demeter.output_filetype: multicolumn k^3 * chi(k)+
# Element.symbol: Au+
# Element.edge: L3+
# Column.1: k inverse Angstrom+
# Column.2: energy eV+
# Column.3: AuFoil.dat+
# Column.4: Au100.dat+
# Column.5: Au200.dat+
# Column.6: Au300.dat+
# Column.7: Au400.dat+
#-----+
# 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 -0.3603145E-04 -0.3229176E-04 -0.3463575E-04 -0.3463575E-04 -0.3463575E-04
0.1000000 11910.038 -0.2713399E-03 -0.2436310E-03 -0.2623541E-03 -0.2623541E-03 -0.2623541E-03
n 15000000 11910.088 -n 85889519E-03 -n 77963175E-03 -n 82579490E-03 -n 82579490E-03 -n 82579490E-03
```

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.39)
- 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





Artemisの使い方

～EXAFSスペクトルの解析方法～

p.34 [AthenaとArtemisでの「EXAFS解析の具体例」](#)の続き。
Au関係データを使用。



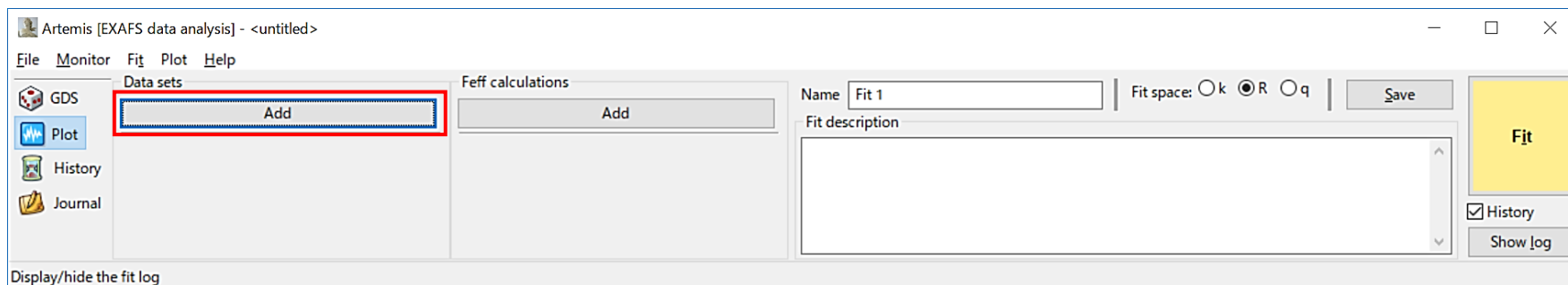
目次へ戻る

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

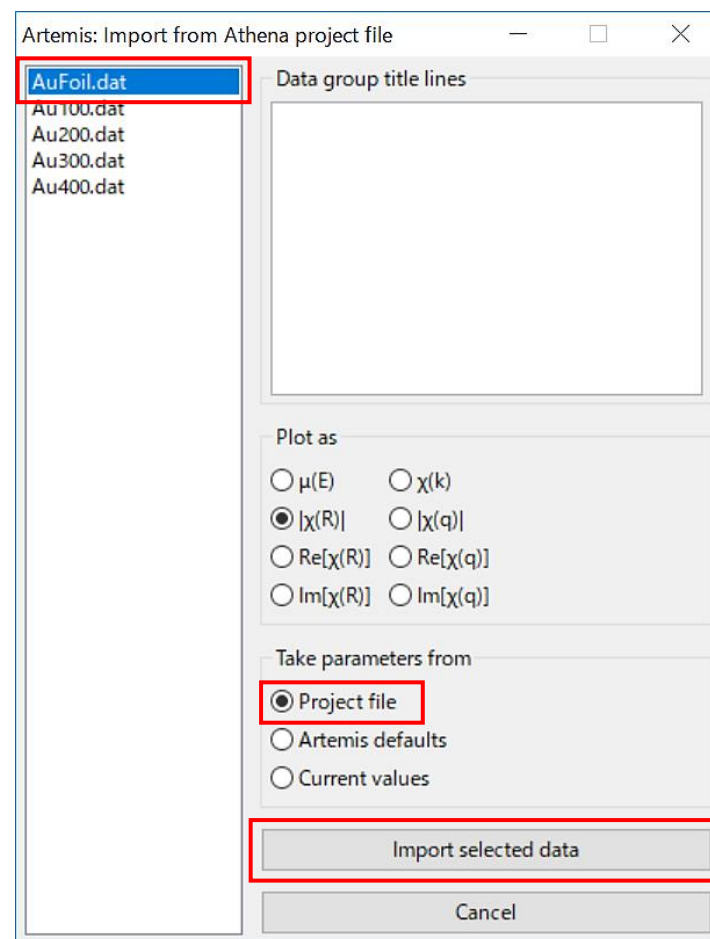
Artemis

- 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振動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 CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
 - ③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (XAFSならではの方法！)
 - ④ FEFFファイルを編集する方法 (最もXAFSならではの方法！)
 - 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 ①～④ 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 : 多体効果による減衰因子

N_i : 配位数 (標準試料では既存値)

r_i : 原子間距離、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の理論計算から、各散乱経路に対応した F と ϕ 、及び、それらに対する "Scattering Paths (p.55)" が得られる
- 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の理論計算から、 F と ϕ 、及び、それらに対する "Scattering Paths" が得られる
- 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 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、以下のWebサイトにアップロードされている可能性がある (本資料の pp.91~97 で紹介)

The Materials Project

【管理団体】 Lawrence Berkeley National Laboratory ("LBNL", or "Berkeley Lab")

③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法

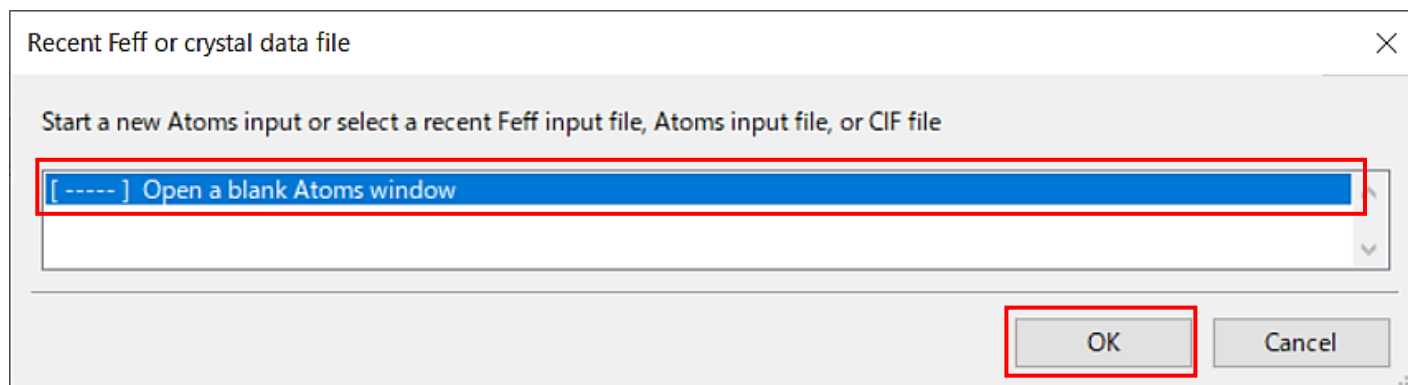
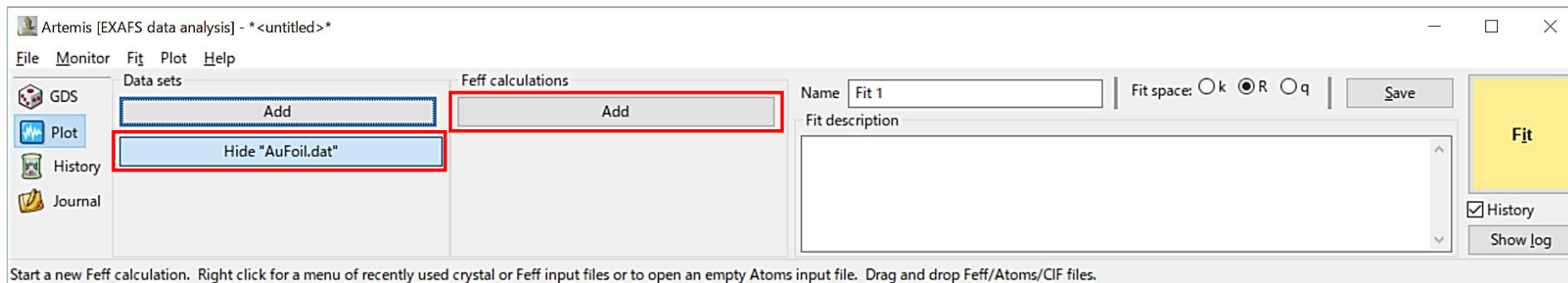
④ FEFFファイルを編集する方法

- ・ ③④は **XAFSならではの解析手法！ 構造情報がなくても解析可能。**
- ・ 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可能性があるので注意する (それを理解した上でフィッティングを行う)

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (1)

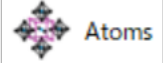
51

- 【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.48)
- 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



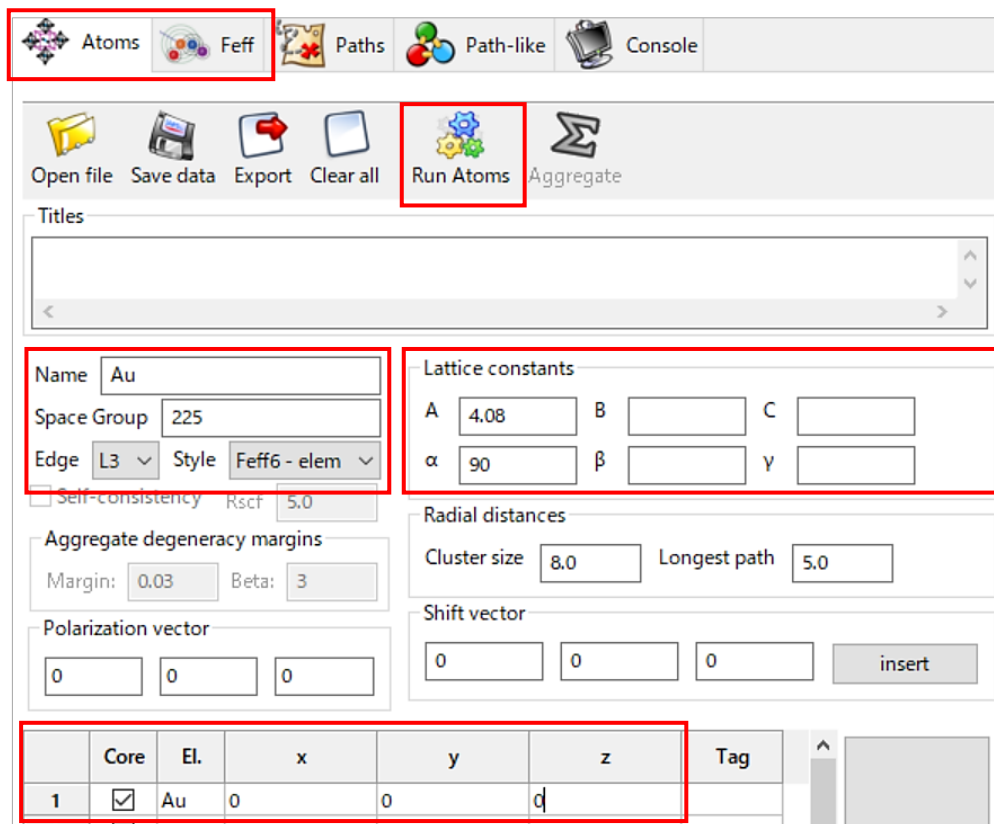
① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (2)

52

- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  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
左クリックして、
FEFFファイルを作成する (p.53)

-  のタブで
Run Feff () を左クリック
して、FEFFの理論計算を行う
(p.54)




The screenshot shows the Artemis software interface. The top toolbar includes icons for Atoms, Feff, Paths, Path-like, and Console. The Atoms tab is selected. Below the toolbar, there are buttons for Open file, Save data, Export, Clear all, Run Atoms, and Aggregate. The Run Atoms button is highlighted with a red box. Below these buttons, there are input fields for Name (Au), Space Group (225), Edge (L3), and Style (Feff6 - elem). The Lattice constants section includes input fields for A (4.08), B, C, α (90), β , and γ . The Radial distances section includes input fields for Cluster size (8.0) and Longest path (5.0). The Shift vector section includes input fields for x, y, and z, and an insert button. At the bottom, there is a table with columns for Core, El., x, y, z, and Tag. The first row of the table is highlighted with a red box.

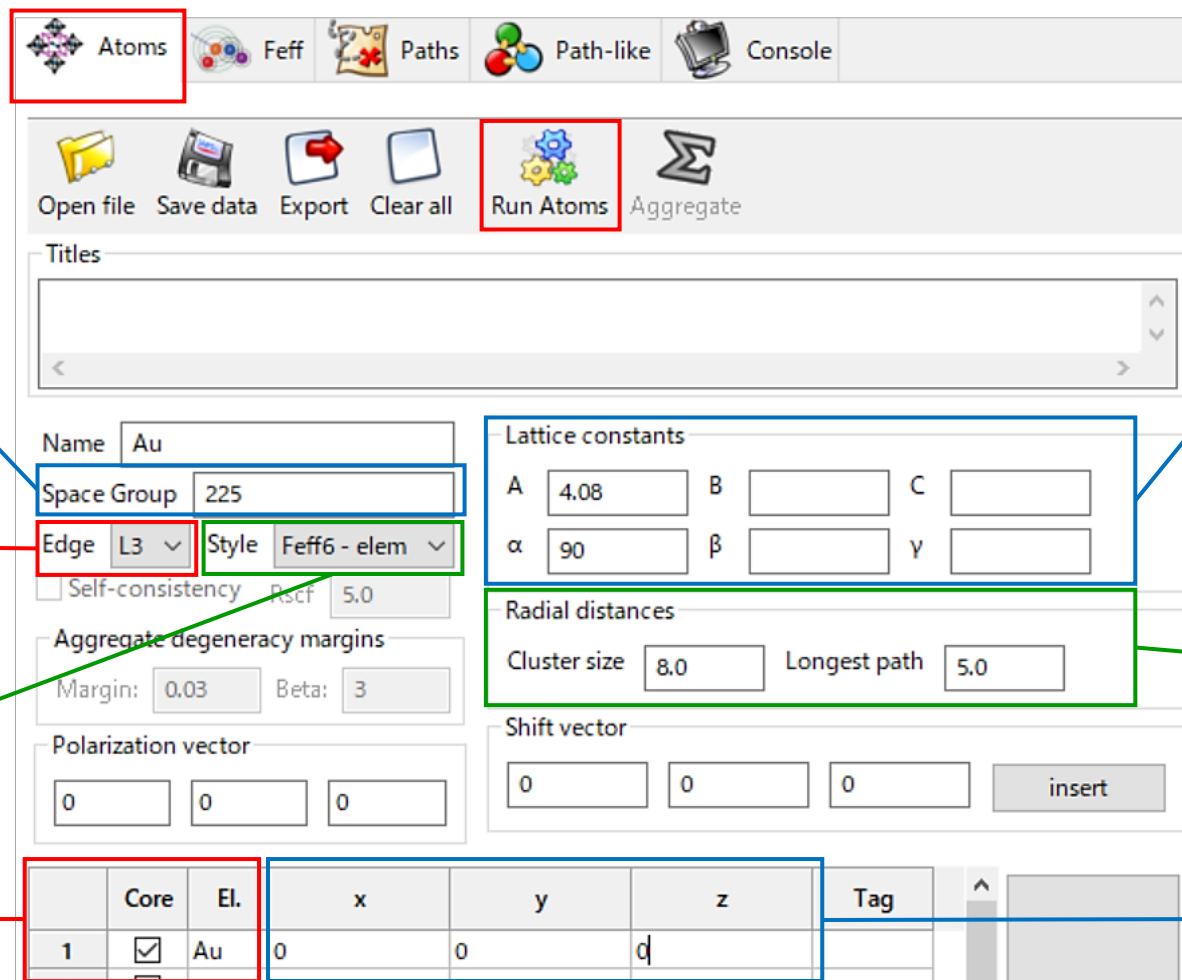
	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Au	0	0	0	

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (3)

53



- 吸収原子、吸収端、結晶構造パラメータを入力または選択した後、Run Atoms () を左クリックすることで、FEFFで理論計算するための入力形式のファイル (FEFFファイル) を作成できる。



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

空間群

吸収端

格子定数

半径距離

- 結晶構造のクラスタサイズ
- FEFF計算の最大Path

Feff6 - elem
の形式で出力


吸収原子

原子位置

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (4)

54



- **FEFFファイル (Feff input file)** が表示される。
- Run Feff () を左クリックすると、FEFFの理論計算により求めた F と ϕ に対する "Scattering Paths (p.55)" が得られる。

※ 必要に応じて、**FEFFファイル (Feff input file)** の内容を編集すること！
(具体例は、p.70 や p.77 を参照)

Feff input file

```
* This feff6 file was generated by Demeter 0.9.26
* Demeter written by and copyright (c) Bruce Ravel, 2006-2018

* -----
* total mu*x=1: 2.804 microns, unit edge step: 4.788 micro
* specific gravity: 19.286
* -----
* normalization correction: 0.00042 ang^2
* -----
```

```
HOLE 4 1.0 * FYI: (Au L3 edge @ 11919 eV, 2nd number
* mphase,mpath,mfeff,mchi
CONTROL 1 1 1 1
PRINT 1 0 0 0

RMAX 5.0
* POLARIZATION 0.0 0.0 0.0
```

```
POTENTIALS
* ipot Z tag
0 79 Au
1 79 Au
```

```
ATOMS * this list contains 135 atoms
* x y z ipot tag distance
0.00000 0.00000 0.00000 0 Au 0.00000
2.04000 2.04000 0.00000 1 Au.1 2.88500
-2.04000 2.04000 0.00000 1 Au.1 2.88500
```

各行の * より右側にある文字列はコメントであり、FEFFの理論計算では無視される。

feff6 file が作成された。

HOLE は、**吸収端**の種類 (K, L1, L2, L3) をそれぞれ (1, 2, 3, 4) で表している。

POTENTIALS

- **ipot 0** ⇒ **吸収原子** / **ipot 1** ⇒ **散乱原子**
- **Z** は 原子番号



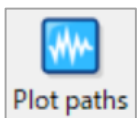
ATOMS

- (x, y, z) は 実距離で表した各軸の原子位置
- distance は (0, 0, 0) からの直線距離

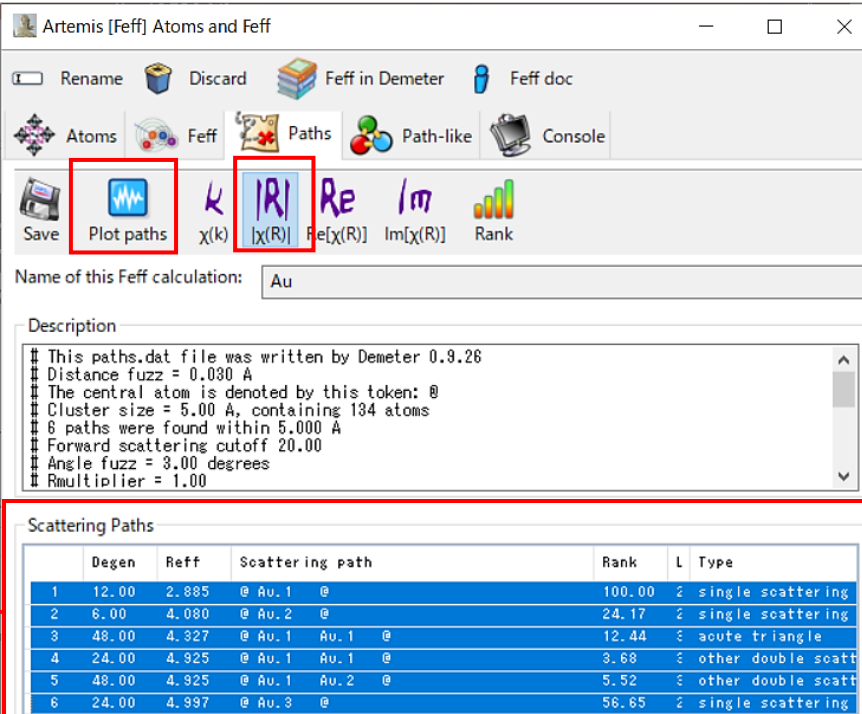
① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (5)

55

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。

-  のタブで、Shiftキーを押しながら全ての "Scattering Paths" を選択する (特定のPath のみを表示させたい時は 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

(※フィッティングは基本的に **single scattering** のみを考える。4 Åより遠いピークは、複数の隣接原子に散乱された**多重散乱の Path** の寄与が無視できなくなってくる。)



Artemis [Feff] Atoms and Feff

Buttons: Rename, Discard, Feff in Demeter, Feff doc

Buttons: Atoms, Feff, Paths, Path-like, Console

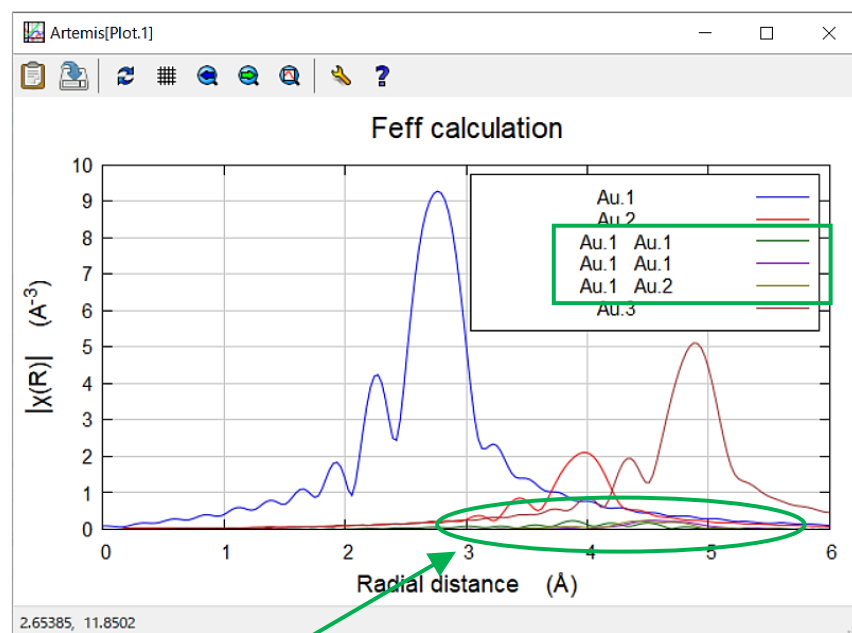
Buttons: Save, Plot paths, $\chi(k)$, $|\chi(R)|$, $\text{Re}[\chi(R)]$, $\text{Im}[\chi(R)]$, Rank

Name of this Feff calculation: Au

Description

```
# This paths.dat file was written by Demeter 0.9.28
# Distance fuzz = 0.030 Å
# The central atom is denoted by this token: @
# Cluster size = 5.00 Å, containing 134 atoms
# 6 paths were found within 5.000 Å
# Forward scattering cutoff 20.00
# Angle fuzz = 3.00 degrees
# Rmultiplier = 1.00
```

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 scatt
5	48.00	4.925 @ Au.1 Au.2 @	5.52	3	other double scatt
6	24.00	4.997 @ Au.3 @	56.85	2	single scattering



多重散乱のPath

p.4(C)内のページ

各項の意味 <https://www.apch.kindai.ac.jp/laboratory/asakura/personal/ja/others/dtj/artemis.html#path>

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (6)

56

- 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 screenshot shows the Artemis software interface. At the top, the 'Scattering Paths' table is displayed with the following data:

	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

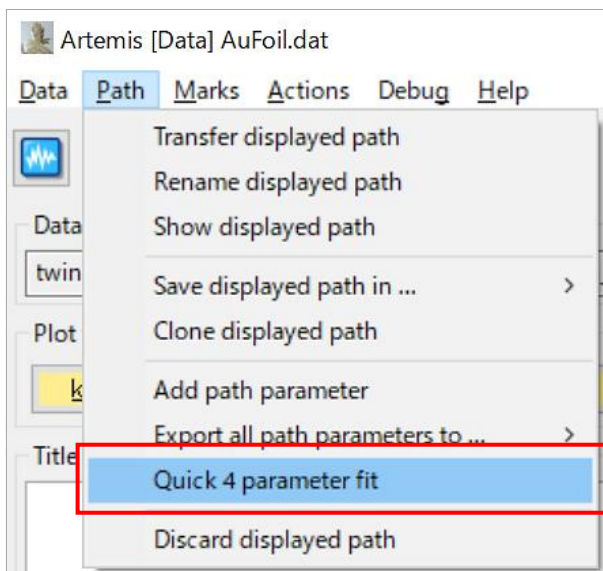
An orange arrow labeled 'ドラッグ' (Drag) points from the first row of the table to the 'Path list' in the 'Artemis [Data] AuFoil.dat' window. The 'Path list' is a vertical list box containing '[Au] Au.1'. The 'AuFoil.dat' window also shows various settings for the data set, including the data source, plot options, Fourier transform parameters, and fitting weights.

Path list

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (7)

57

- 【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(※)



Label	Reff=2.885, nleg=2, degen=12
N	12
$S0^2$	amp
$\Delta E0$	enot
ΔR	delr
σ^2	ss

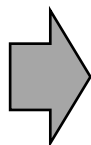
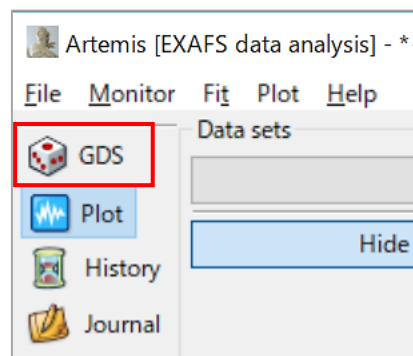
$S0^2$: 多体効果による減衰因子

$\Delta E0$: Athenaで設定したE0の値 (p.14 ② の左上) からの差

ΔR : 原子間距離の初期値Reffからの差

σ^2 : デバイワラー因子

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



Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters			
	Type	Name	
1	guess	amp	1.00000
2	guess	enot	0
3	guess	delr	0
4	guess	ss	0.00300

GDSは **Type** の種類の頭文字
G : guess (推測する)
D : define (定義する)
S : set (設定する)

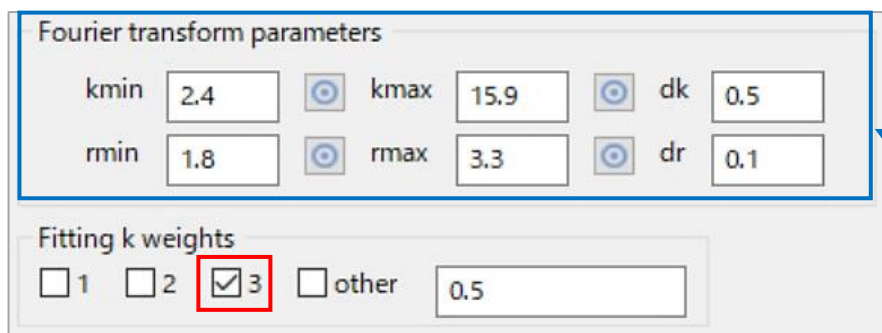
フィッティングの初期値(※)を確認する

(※) 変数は他の文字列でもよい。変数やフィッティングの初期値は各欄に手入力可能。

① 結晶構造のパラメータを入力する方法 (8)

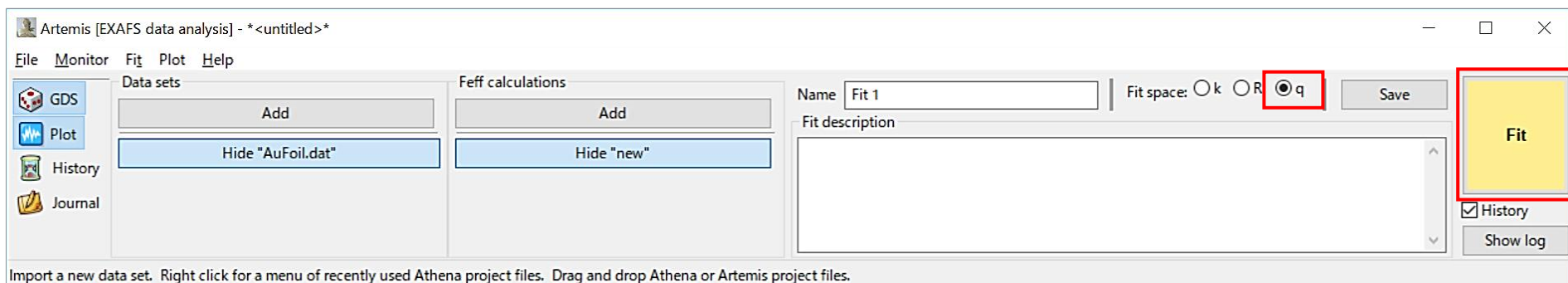
58

- $k^3\chi(k)$ 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 ($k^3\chi(k)$ を選んだ理由は、p.27 (1) を参照)



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      (Izmc)
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 (v0.9928)
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
```

今回のフィッティングでの変数の数

最大で可以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 $N_V \approx 12.9$)

- 帯の色は参考程度と捉えること
- 必ず自分でフィッティング結果の数値やグラフを確認して、妥当性を判断すること (pp.59~62)

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と標準偏差、及び、[初期値] (p.57下)

各変数の相関関係

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

```

===== Data set >> AuFoil.dat << =====

: Athena project      = C:\Users\%twinkl\Desktop\20181210_EXAFS-AichiSR\athena_Au_20
: name                = AuFoil.dat
: k-range             = 2.4 - 15.9
: dk                  = 0.5
: k-window            = Hanning
: k-weight            = 3
: R-range             = 1.8 - 3.3
: dR                  = 0.1
: R-window            = Hanning
: fitting space       = q
: background function = no
: phase correction    = no
: background removal  = E0: 11910, Rbkg: 1.0, range: [0.000:16], clamps: 0/24, kw:
: user-supplied epsilon_k = 0
: epsilon_k by k-weight = 1.235e-004
: epsilon_r by k-weight = 1.477e-001
: R-factor by k-weight = 1 -> 0.04462, 2 -> 0.01424, 3 -> 0.00729

=====
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

=====
name      ei      third  fourth
=====
[Au] Au.1  0.00000  0.00000  0.00000

=====

```

フィッティングに使用した
各パラメータ

各k-weight における R-factor

フィッティングで求めた数値の見方

- 吸収端 (eV) :
 $E0(11910) + e0(4.280) \approx 11914.3$
- 原子間距離 (Å) :
 $Reff(2.885) + delr(-0.0296) \approx R(2.855)$

フィッティング結果の目安

- 多体効果による減衰因子 **S02** :
0.8~0.9程度
- デバイワラー因子 **sigma^2 (σ^2)** :
0.01未満 (つまり、 σ は 0.1未満)

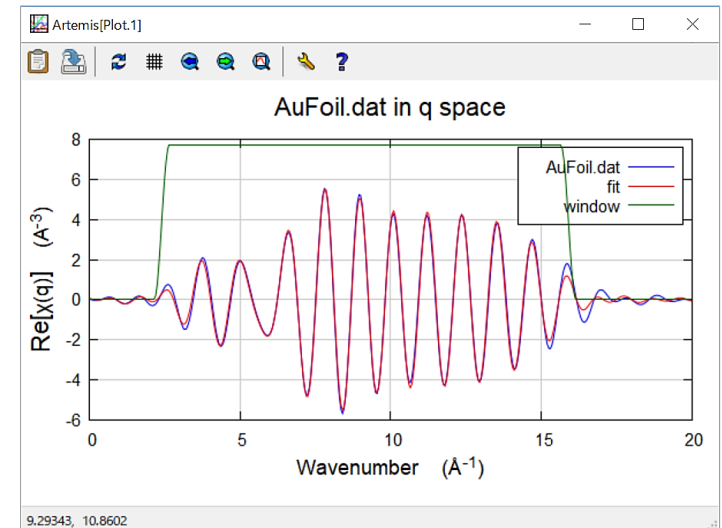
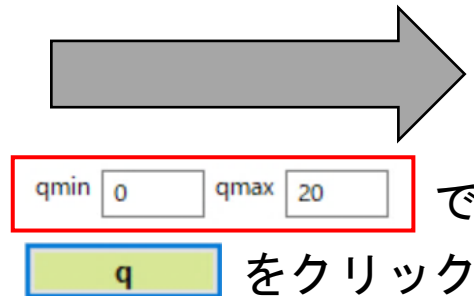
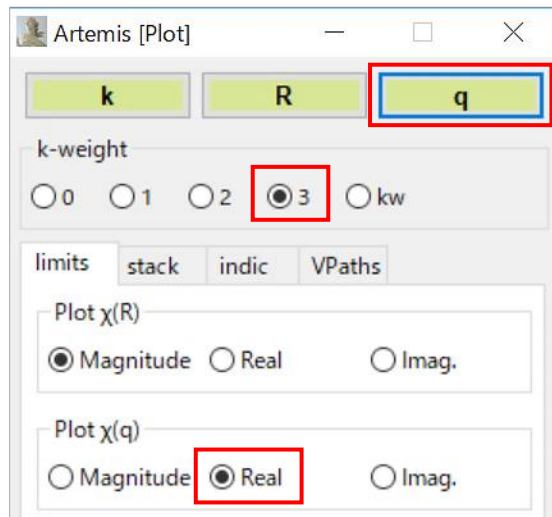
Logデータを保存できる

フィッティング結果の妥当性の判断 (3) (グラフ) ⁶¹

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) ⁶²

(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

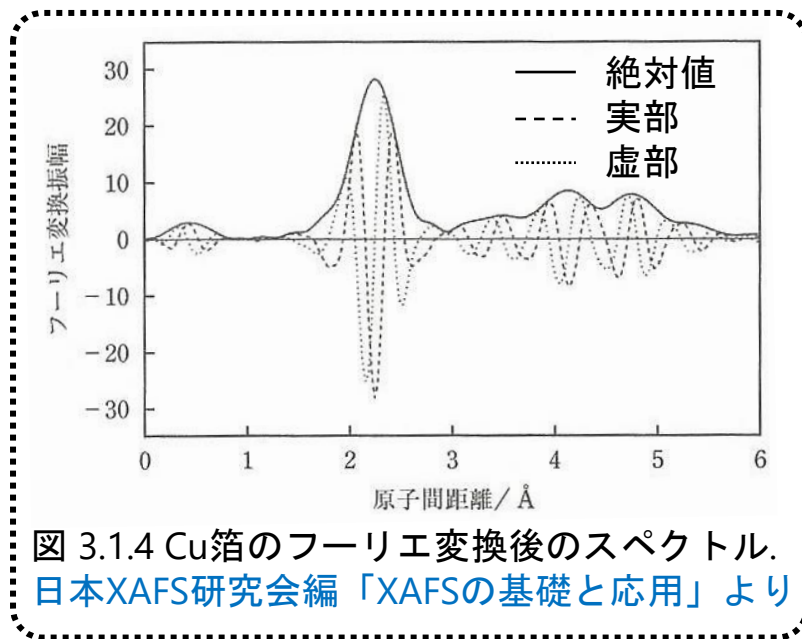
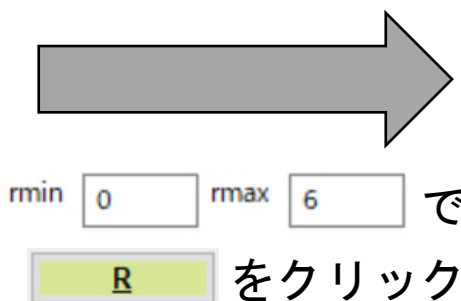
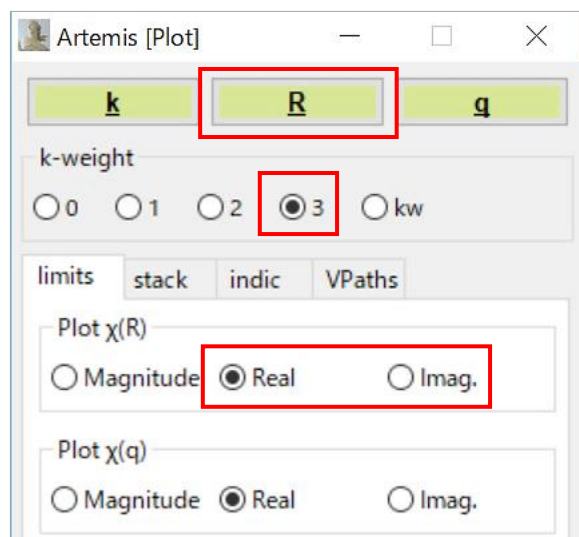
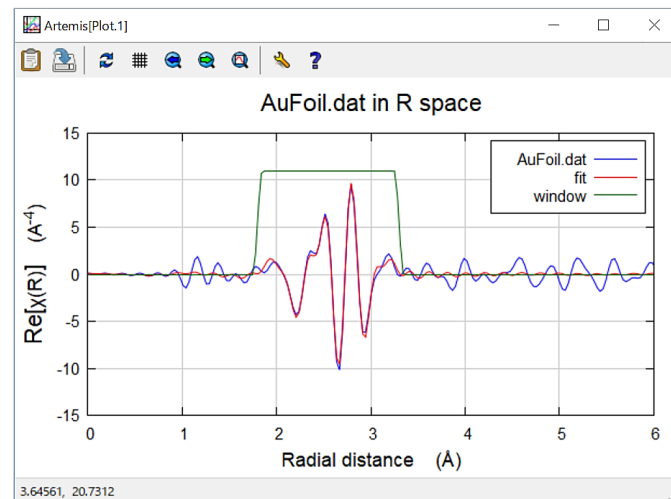
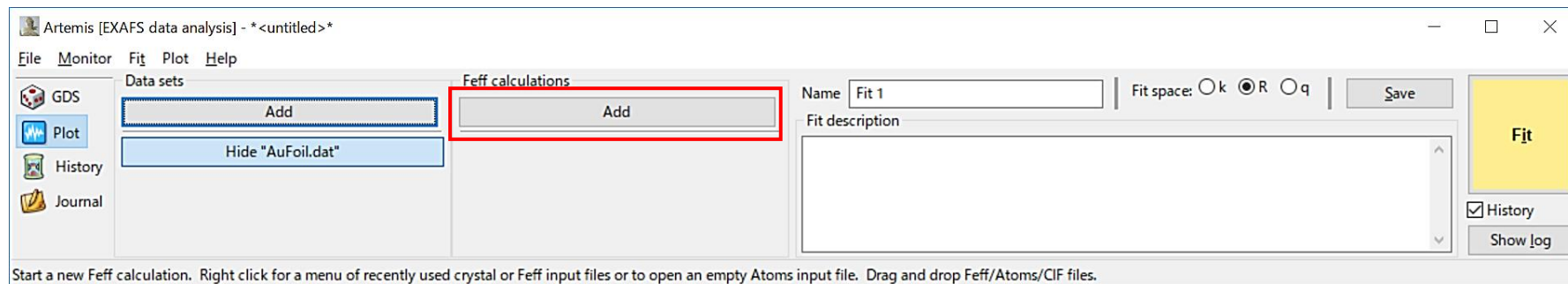


図 3.1.4 Cu箔のフーリエ変換後のスペクトル.
日本XAFS研究会編「XAFSの基礎と応用」より





② CIFファイルを用いる方法

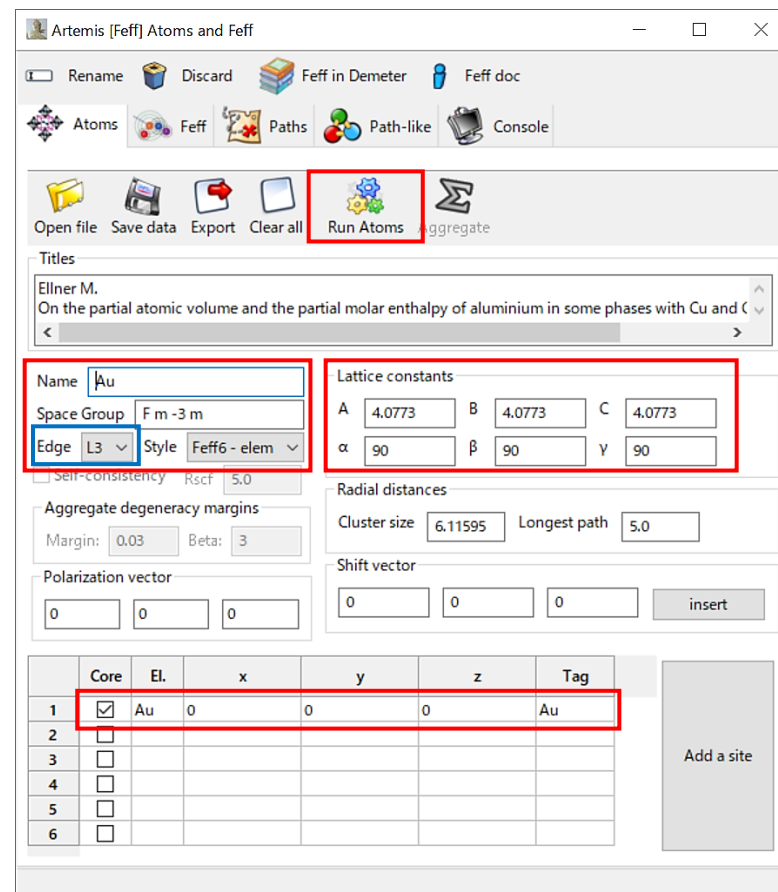
63



- 【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 Atoms のタブで、パラメータを確認する（特に、**Edge** に注意）

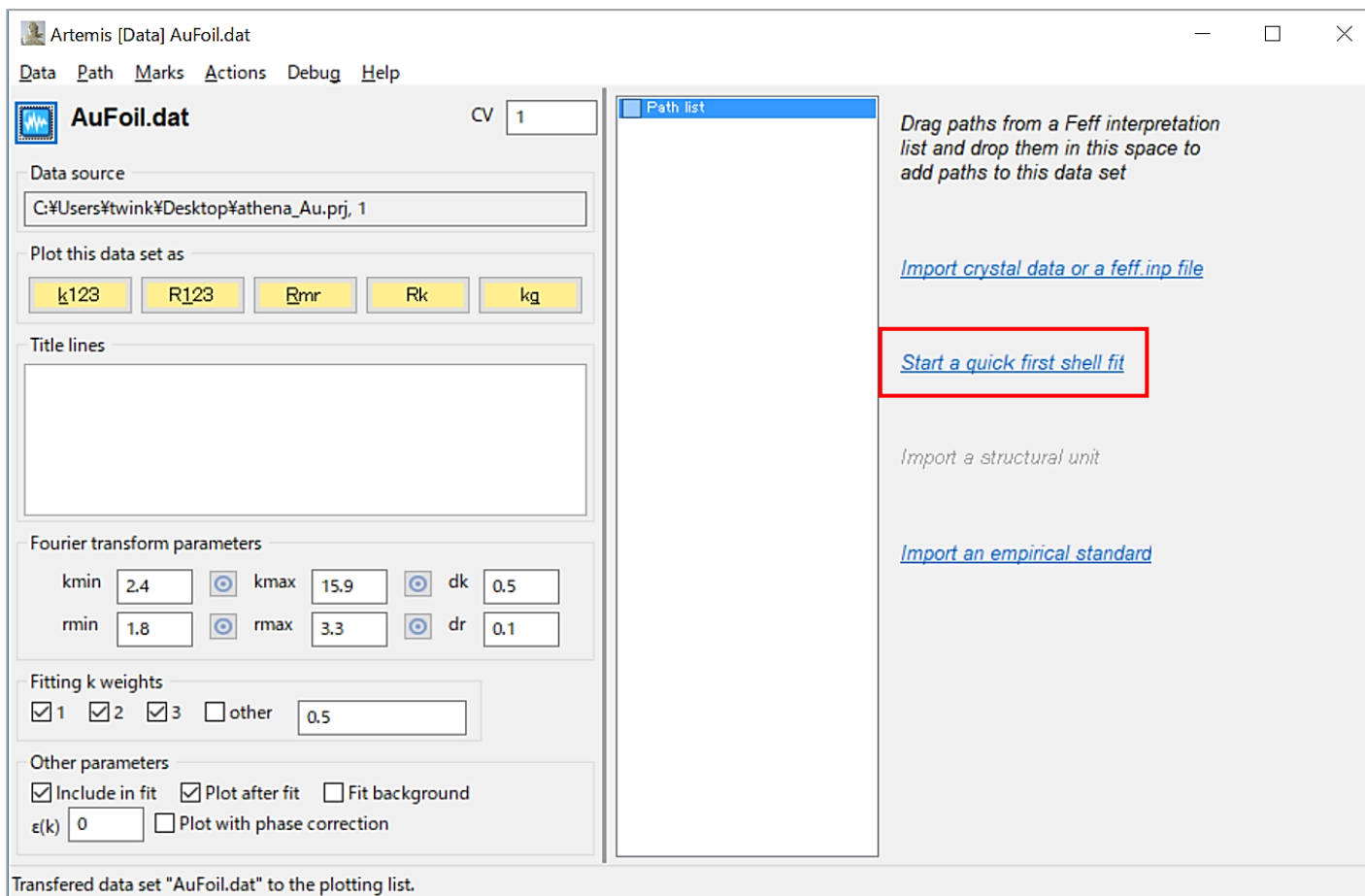
- Run Atoms () を左クリックする
- Feff のタブで、Run Feff () を左クリックする



※ この後のフィッティングの手順は ①と同じである (pp.55~62)

③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (1) 64

- 【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.48)
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】の [Start a quick first shell fit](#) を左クリックする



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

65

- 【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) → 2.885

- [OK] を押す

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

Absorber: Au Scatterer: Au

Edge: L3 Distance: 2.885

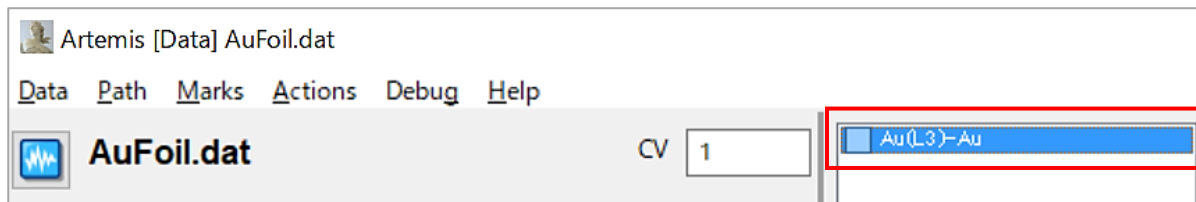
☒ Auto-generate guess parameters

OK

Documentation: QFS

Cancel

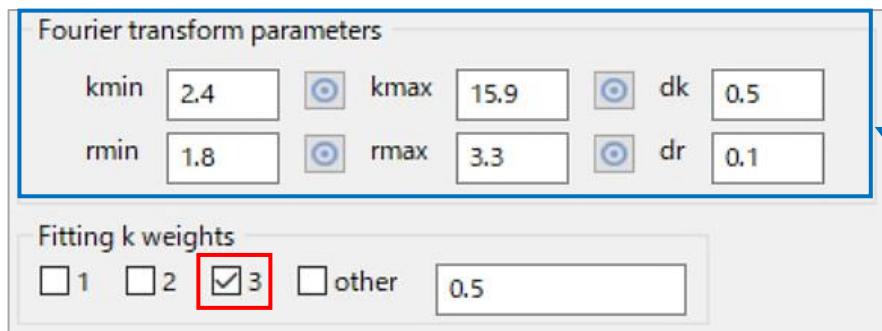
- 【Artemis [Data] AuFoil.dat】に、「Scattering Path (散乱経路)」と「フィッティングの変数」が自動で入力される



Label	Au-Au path at 2.8850
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

③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (3) 66

- $k^3\chi(k)$ 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 ($k^3\chi(k)$ を選んだ理由は、p.27 (1) を参照)



Fourier transform parameters

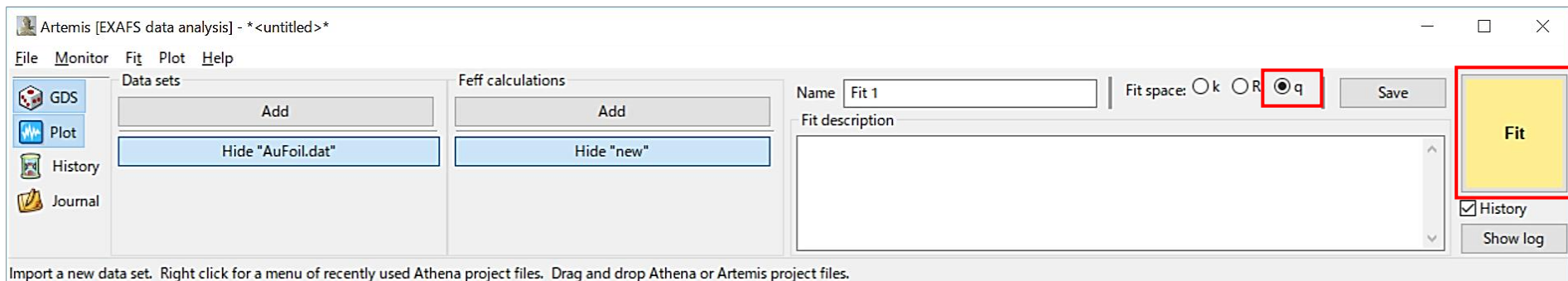
kmin	2.4	<input checked="" type="radio"/> kmax	15.9	<input checked="" type="radio"/> dk	0.5
rmin	1.8	<input checked="" type="radio"/> rmax	3.3	<input checked="" type="radio"/> dr	0.1

Fitting k weights

☐ 1 ☐ 2 ☒ 3 ☐ 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③で得たフィッティング結果の比較

67

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

③ QFS

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
Au(L3)-Au	1.000	9.334	0.00786	3.439	-0.03057	2.88500	2.85443

下式のように S_0^2 と N は掛け算で表されるため、③QFS の S02の値 をAuバルクの配位数12で割ると、①結晶(手入力) の S02の値 とほぼ同じになる。

⇒ Artemis で N の欄に入力できる値は整数のみのため、未知試料の配位数を求めたい場合は、N=1 とし、かつ、S02 の欄に N の変数も含める。(p.75)

掛け算で表される

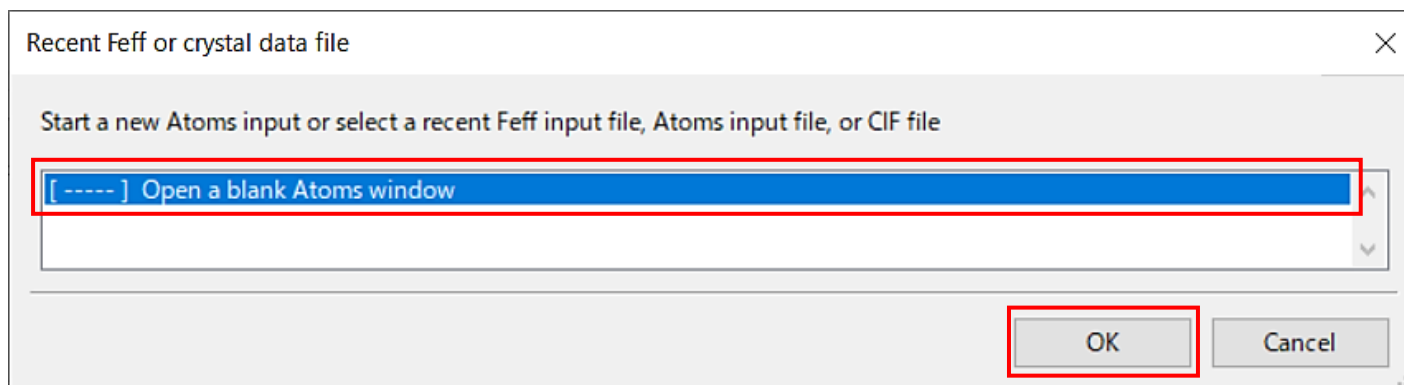
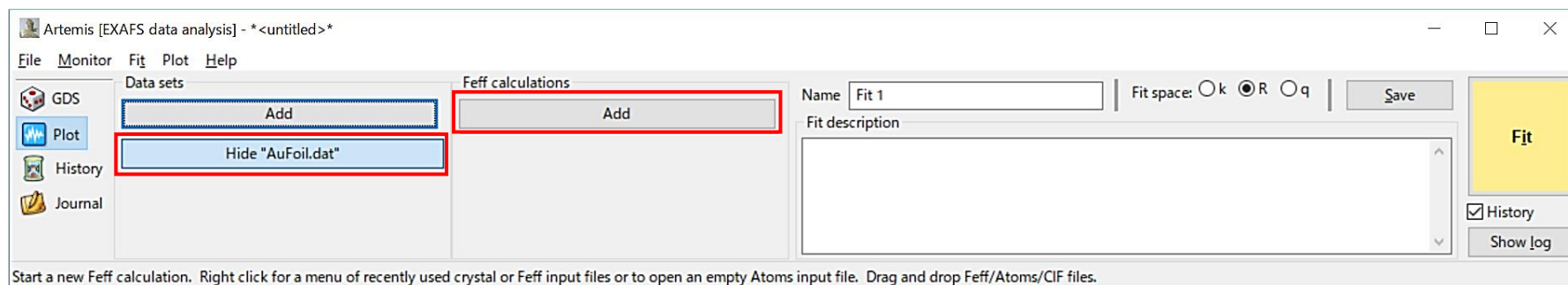
$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i) \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2)}{k_i r_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i))$$

上式における各パラメータの意味は、p.49参照。

④ FEFFファイルを編集する方法 (1)


68


- 【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.48)
- 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



④ FEFFファイルを編集する方法 (2)

69

※ Atomsタブ ( Atoms) を用いると、FEFFファイルのひな型を作成できる。
必要箇所だけを編集すれば良いので便利である。

- FEFFファイルのひな型を作るために、【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  Atoms に以下のパラメータを入力する

Name → Au

Space Group → 1 または P1 (対称性なしの空間群)

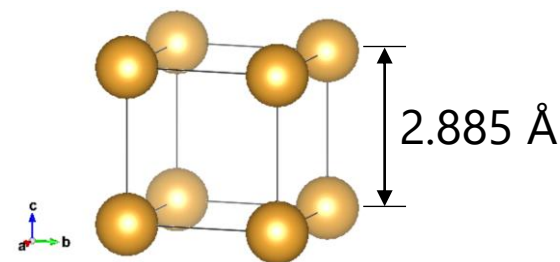
Edge → L3


Lattice constants → A=2.885、 $\alpha=90$ (例として、Au-Au の原子間距離を入力)

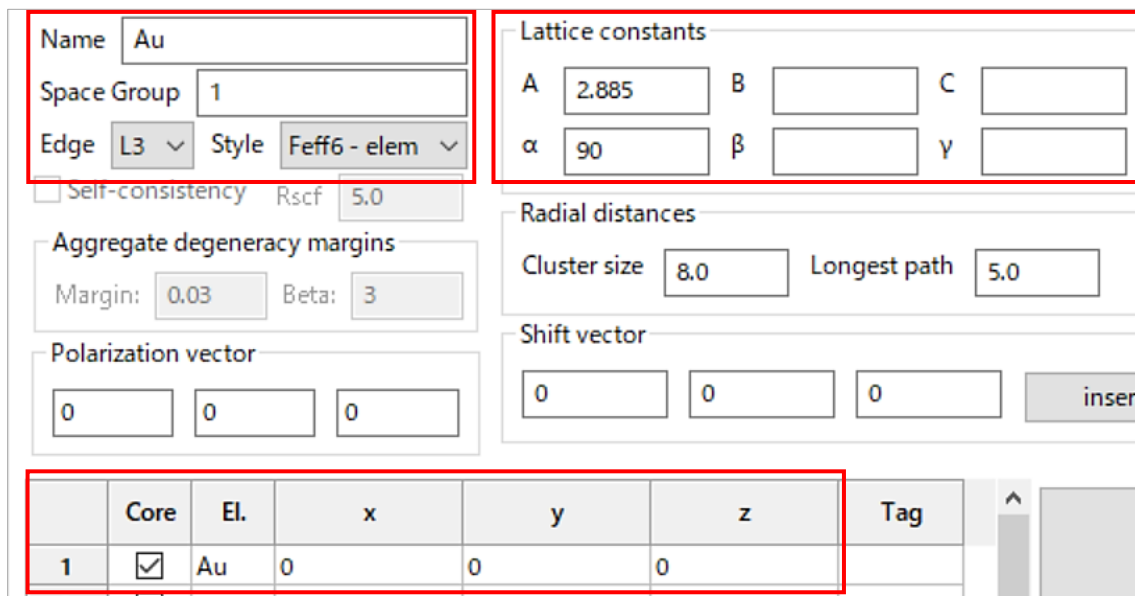
Core に ☒ を入れる

El. → Au

(x, y, z) → (0, 0, 0)



- Run Atoms () を
左クリックして、
FEFFファイルを
作成する



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

④ FEFFファイルを編集する方法 (3)

70

- 「吸収原子(Au)から 2.885 Åの距離の位置に、散乱原子(Au)が1つだけ存在する」

という状態を作成するために、 のタブの Feff input file の **ATOMS** を以下のように編集する

(編集後は、p.65 の QFS の【Artemis: Set up a quick first sh...】と同じ内容を表す)

編集前

```
ATOMS                                * this list contains 81 atoms
*  x          y          z      ipot tag      distance
  0.00000    0.00000    0.00000  0   Au       0.00000
  2.88500    0.00000    0.00000  1   Au.1     2.88500
 -2.88500    0.00000    0.00000  1   Au.1     2.88500
  0.00000    2.88500    0.00000  1   Au.1     2.88500
```



編集後

```
ATOMS                                * this list contains 81 atoms
*  x          y          z      ipot tag      distance
  0.00000    0.00000    0.00000  0   Au       0.00000
  2.88500    0.00000    0.00000  1   Au.1     2.88500
END
```

ipot 0 (吸収原子)

x = 0
y = 0
z = 0

ipot 1 (散乱原子)

x = 2.885
y = 0
z = 0

END

- Run Feff () を左クリックして、FEFFの理論計算を行う

※ この後のフィッティングの手順は ①と同じである (pp.55~62)。

但し、散乱原子は1つだけなので、N=12ではなく N=1 となっている。

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

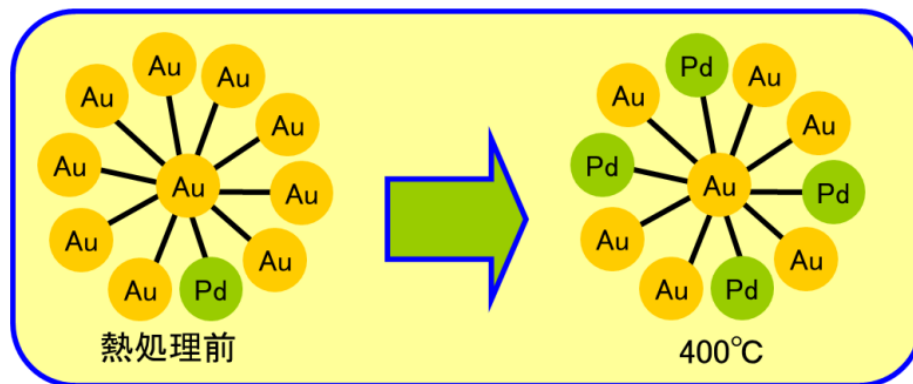
- Athena で解析した【標準試料】のデータを読み込む
 - Scattering Path (散乱経路) を求めて EXAFS振動のフィッティングを行うために、以下のいずれかの方法を用いる
 - ① 自分で結晶構造パラメータを入力する方法
 - ② CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法
 - ③ QFS (Quick First Shell fit) を用いる方法 (XAFSならではの方法！)
 - ④ FEFFファイルを編集する方法 (最もXAFSならではの方法！)
 - フィッティングの変数($S_0^2 / E_0 / R / \sigma^2$)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 ①～④ 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 Paths (p.55)" を用いたフィッティング) を行う
- 下図のとおり400°Cの方が Au-Pd結合の数が多くフィッティングが収束しやすいため、Au400.datから解析する

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



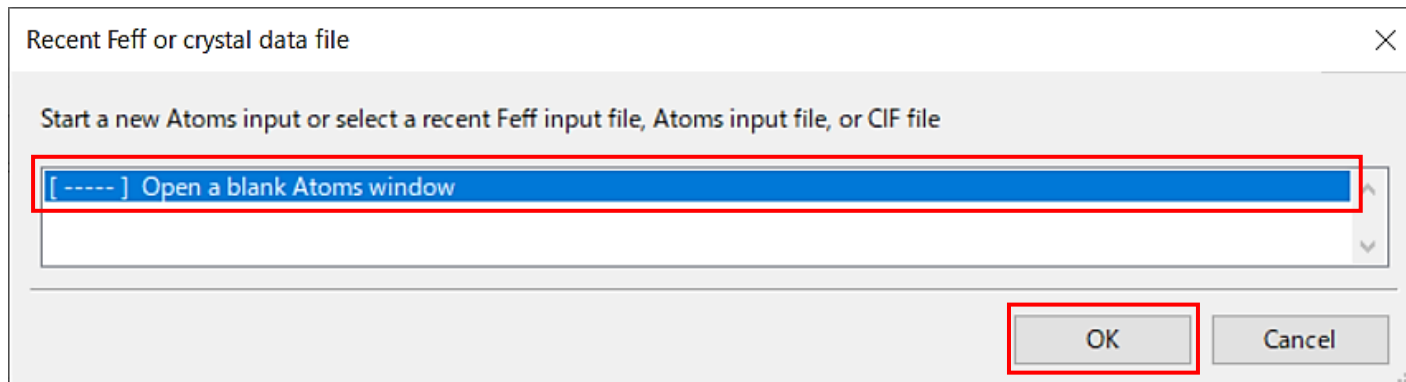
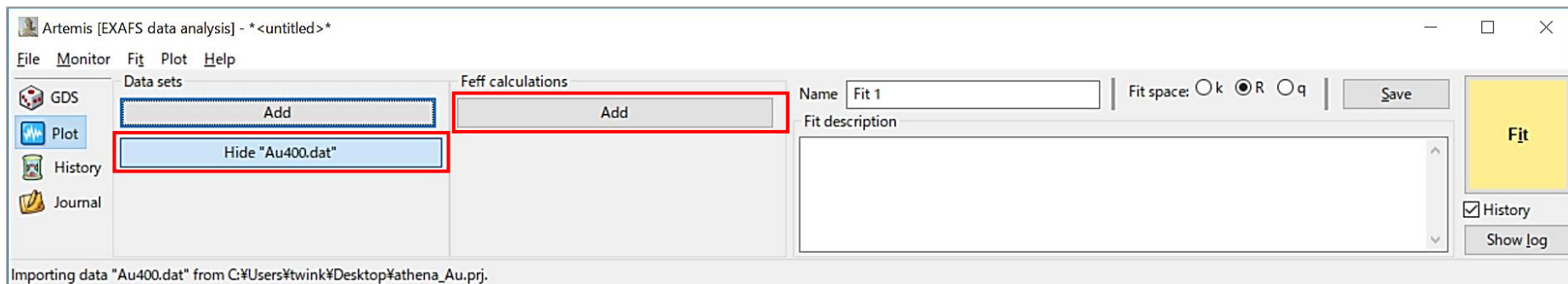
[Ref.1] 仁谷浩明、「XAFS解析演習」、<https://pfxafs.kek.jp/images/mc-group/XAFSworkshop.pdf> (2019年10月15日 最終閲覧).


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

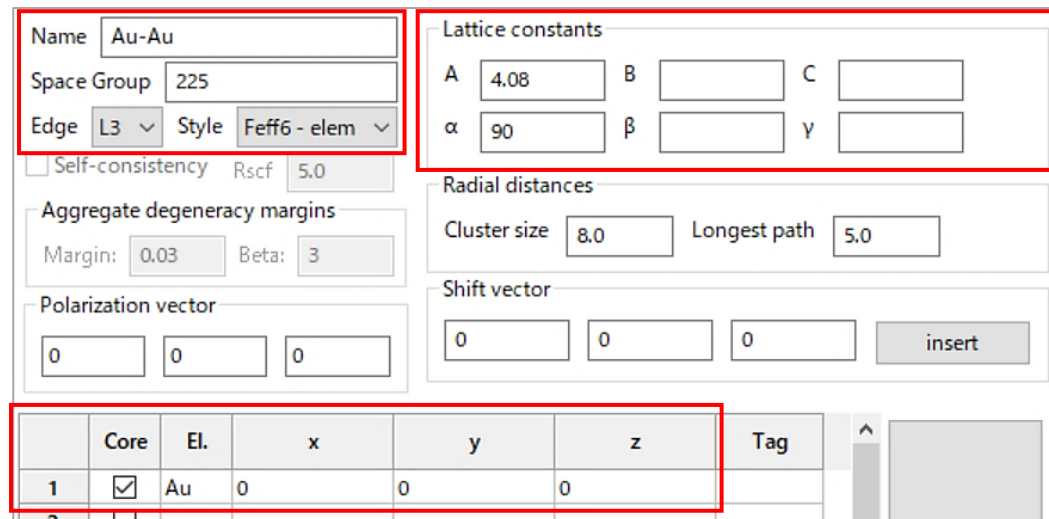
データ読込、a blank Atoms windowを開く

73

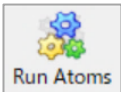


- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Data sets の [Add] を左クリックして、prjファイル内の **Au400.dat** を読み込む (p.48)
- Feff calculations の [Add] を**右クリック**する
- 【Recent Feff or crystal data file】の [-----] Open a blank Atom window を青色反転させて、[OK] を左クリックする



- 【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 () を左クリックして、FEFFファイルを作成する
-  のタブで、Run Feff () を左クリックして、FEFFの理論計算を行う
- **Au-Au** の Feff calculations と分かるように名前を変更する (図は p.77) :
【Artemis [EXAFS data analysis]】 Feff calculations で、[Hide "new"] を **右クリック** → Rename this Feff object → 「Au-Au」 と入力 → [OK]

- 【Artemis [Feff] Atoms and Feff】の  で、Scattering Paths の 1 を【Artemis [Data] Au400.dat】の Path list にドラッグする (p.56)
- 【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.57)

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.67)

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



を左クリックする

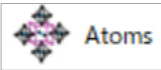
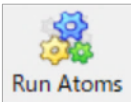
- 以下のように入力する (p.57 GDSの意味)

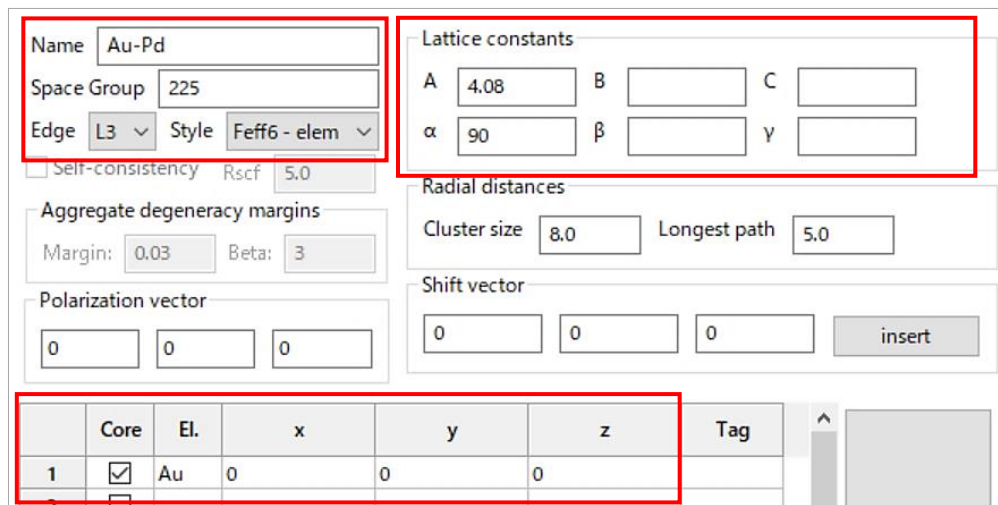
set で、amp = 0.9 (※)

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。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) に影響を与える。(参考 p.67)

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の Feff calculations の [Add] を **右クリック**する (p.73)
- 【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.73)
- 【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
左クリックして、
FEFFファイルを作成する



The screenshot shows the 'Atoms' dialog box in Artemis. Red boxes highlight the following sections:


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

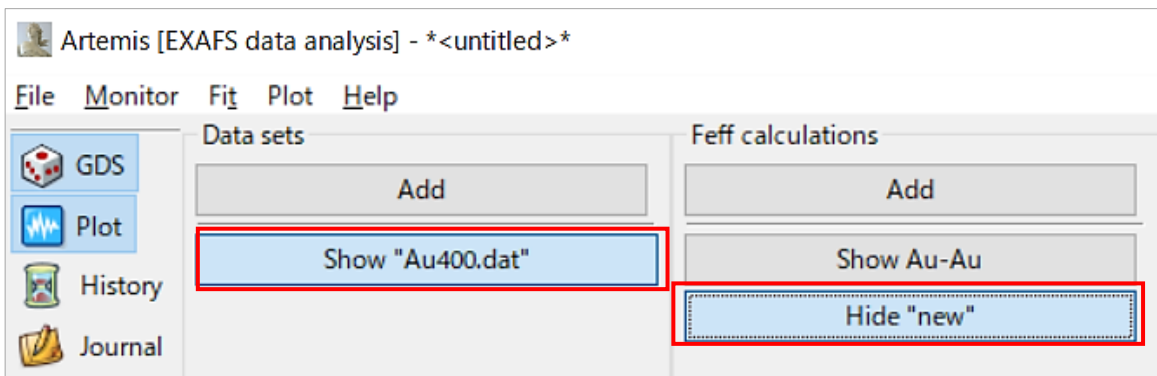
	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Au	0	0	0	

- 「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

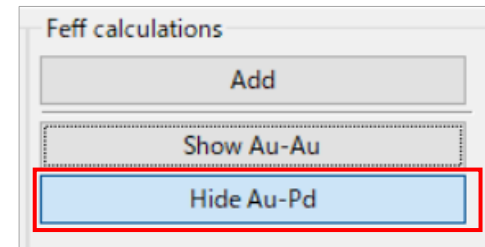
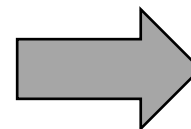
$$\begin{cases} Z \rightarrow 46 \\ \text{tag} \rightarrow \text{Pd} \end{cases}$$

POTENTIALS		
* ipot	Z	tag
0	79	Au
1	46	Pd

- Run Feff ()を左クリックして、FEFFの理論計算を行う
- 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」と入力 → [OK]



「Au-Pd」
へ変更



- 「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.56)



Path list

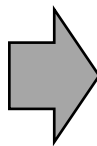
- 【Artemis [Data] Au400.dat】のタブの [Path] → [Quick 4 parameter fit] を左クリックして、変数を自動入力する (p.57)
(※ 但し、表示されている Path list の全ての変数が再入力されるので、Path list の [Au-Au] Au.1 の $S0^2$ に *nau を入力し直す必要がある。 (p.75))
- Path list の [Au-Au] の変数 (amp, enot, delr, ss) と区別するために、各変数の末尾に 2 を付ける
- 以下のように入力 ($S0^2$ に N の変数も含める p.67)
N = 1 (N には整数のみ入力可)
 $S0^2 = \text{amp2} * \text{nnpd}$ (nnpd は配位数の変数)

Label	Reff=2.885, nleg=2, degen=12
N	1
$S0^2$	amp2*nnpd
$\Delta E0$	enot2
ΔR	delr2
σ^2	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.57 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	ss2 = 0.003	(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)

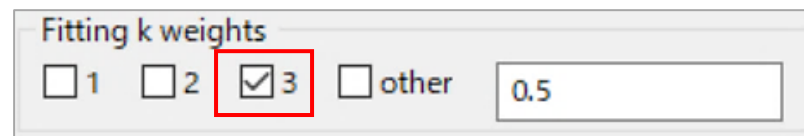
6	merge	amp	1.00000
7	merge	enot	0
8	merge	delr	0
9	merge	ss	0.00300
10	guess		



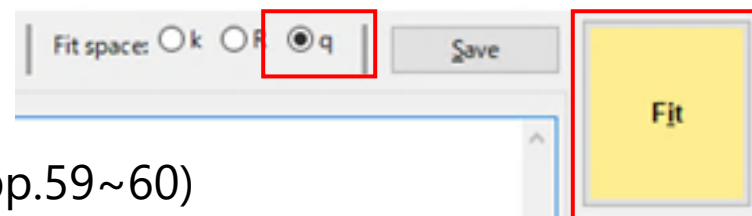
6	def	amp2	amp
7	guess	enot2	0
8	guess	delr2	0
9	guess	ss2	0.00300
10	guess	npd	6

- 【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

($k^3\chi(k)$ を選んだ理由は、p.27 (1) を参照)



- 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

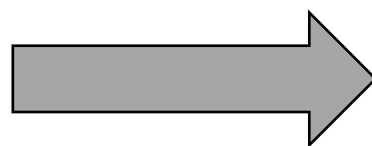
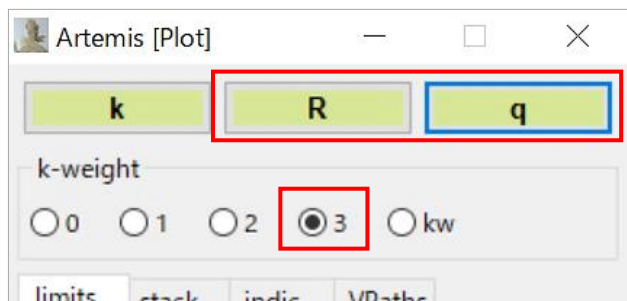


- フィッティング結果の数値を確認する (pp.59~60)

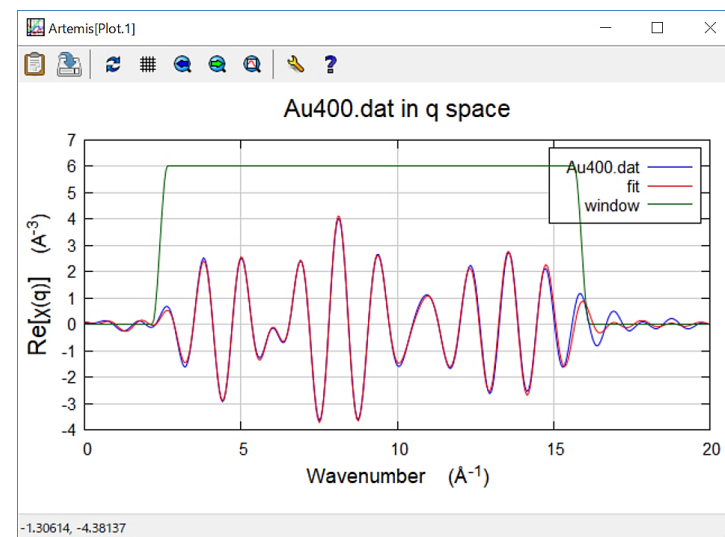
- 【Artemis [Plot]】の k-weight を 3 にする

- 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.61~62)

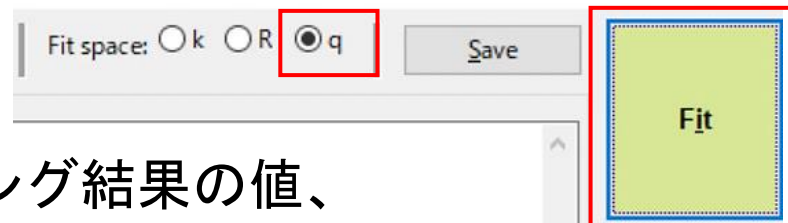
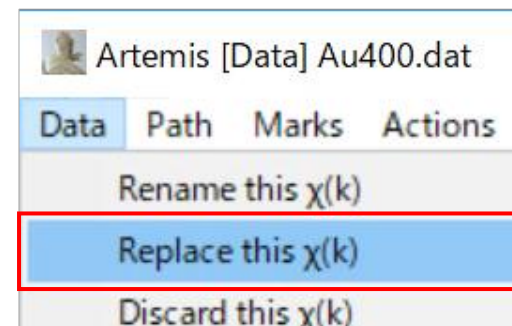


q の場合



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  Use best fit 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



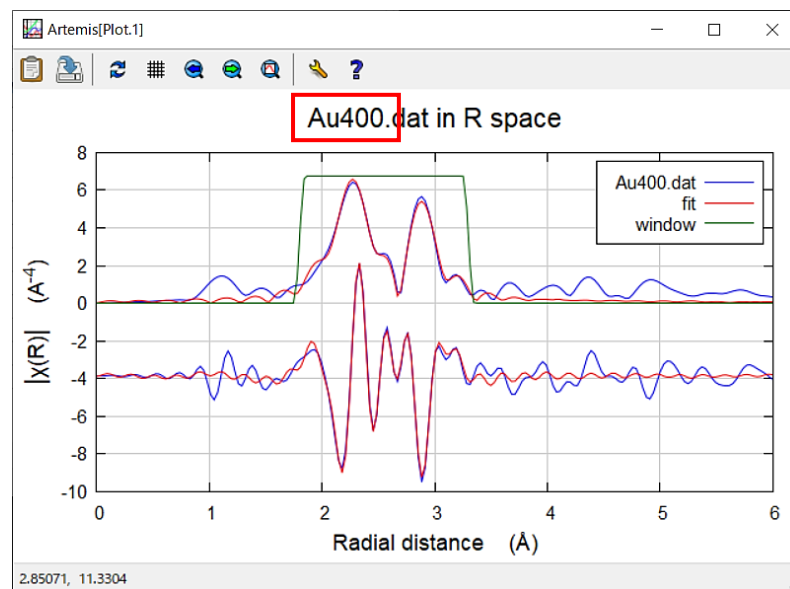
[参考] フィッティングの結果 (Au400, Au300) 82

Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	0
guess	delr	0
guess	ss	0.003
guess	nau	6
def	amp2	amp
guess	enot2	0
guess	delr2	0
guess	ss2	0.003
guess	npd	6

[Fit]



Evaluated
4.43456 +/- 0.77131
-0.06851 +/- 0.00454
0.00736 +/- 0.00031
6.26785 +/- 0.47792
0.90000
5.24430 +/- 0.72051
-0.08697 +/- 0.00441
0.00622 +/- 0.00052
3.28519 +/- 0.32763

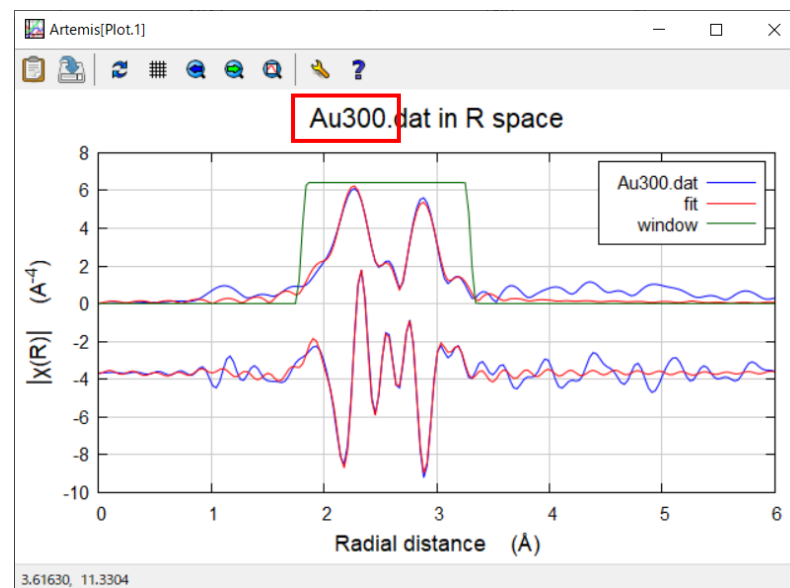


Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	4.43456
guess	delr	-0.06851
guess	ss	0.00736
guess	nau	6.26785
def	amp2	amp
guess	enot2	5.24430
guess	delr2	-0.08697
guess	ss2	0.00622
guess	npd	3.28519

[Fit]



Evaluated
4.22265 +/- 0.73593
-0.06888 +/- 0.00438
0.00756 +/- 0.00030
6.57176 +/- 0.47979
0.90000
5.01723 +/- 0.77537
-0.08996 +/- 0.00474
0.00633 +/- 0.00056
3.00679 +/- 0.32118



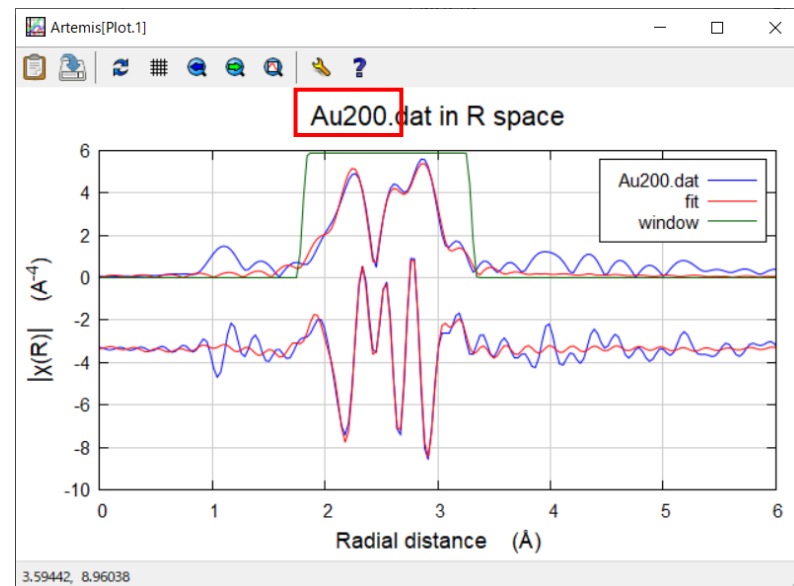
[参考] フィッティングの結果 (Au200, Au100) 83

Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	4.22265
guess	delr	-0.06888
guess	ss	0.00756
guess	nau	6.57176
def	amp2	amp
guess	enot2	5.01723
guess	delr2	-0.08996
guess	ss2	0.00633
guess	npd	3.00679

[Fit]



Evaluated
4.48107 +/- 0.97877
-0.05385 +/- 0.00583
0.00837 +/- 0.00053
7.99266 +/- 0.79648
0.90000
5.24381 +/- 1.89166
-0.09579 +/- 0.01096
0.00636 +/- 0.00129
1.83338 +/- 0.46673

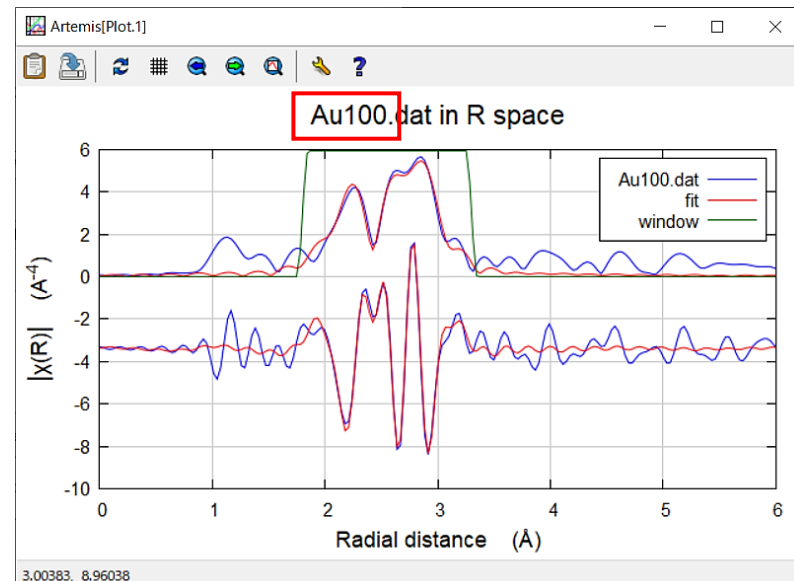


Type	Name	
set	amp	0.9
guess	enot	4.48107
guess	delr	-0.05385
guess	ss	0.00837
guess	nau	7.99266
def	amp2	amp
guess	enot2	5.24381
guess	delr2	-0.09579
guess	ss2	0.00636
guess	npd	1.83338

[Fit]



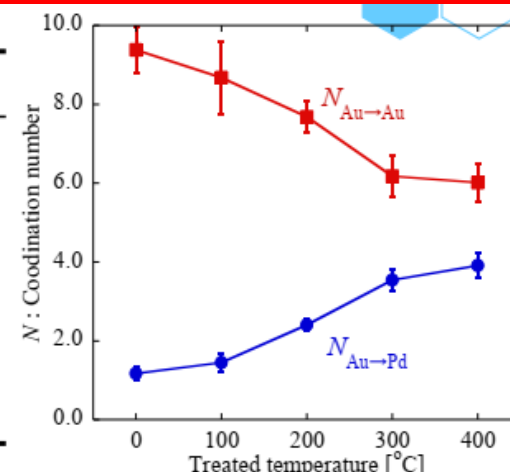
Evaluated
4.16763 +/- 1.14985
-0.04648 +/- 0.00638
0.00852 +/- 0.00052
8.22738 +/- 0.95652
0.90000
6.64198 +/- 3.29670
-0.07600 +/- 0.02269
0.00804 +/- 0.00258
1.43076 +/- 0.65500



EXAFS解析結果の利用

pp.82~83 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

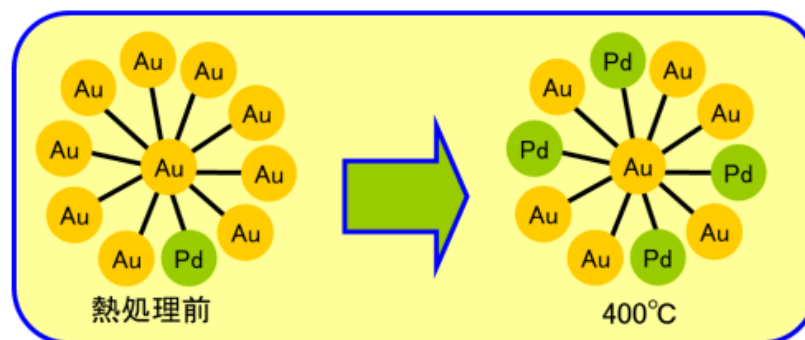


・ 熱処理温度の上昇とともに
Au-Auは減少、Au-Pdは増加

→ 原子の偏在が緩和



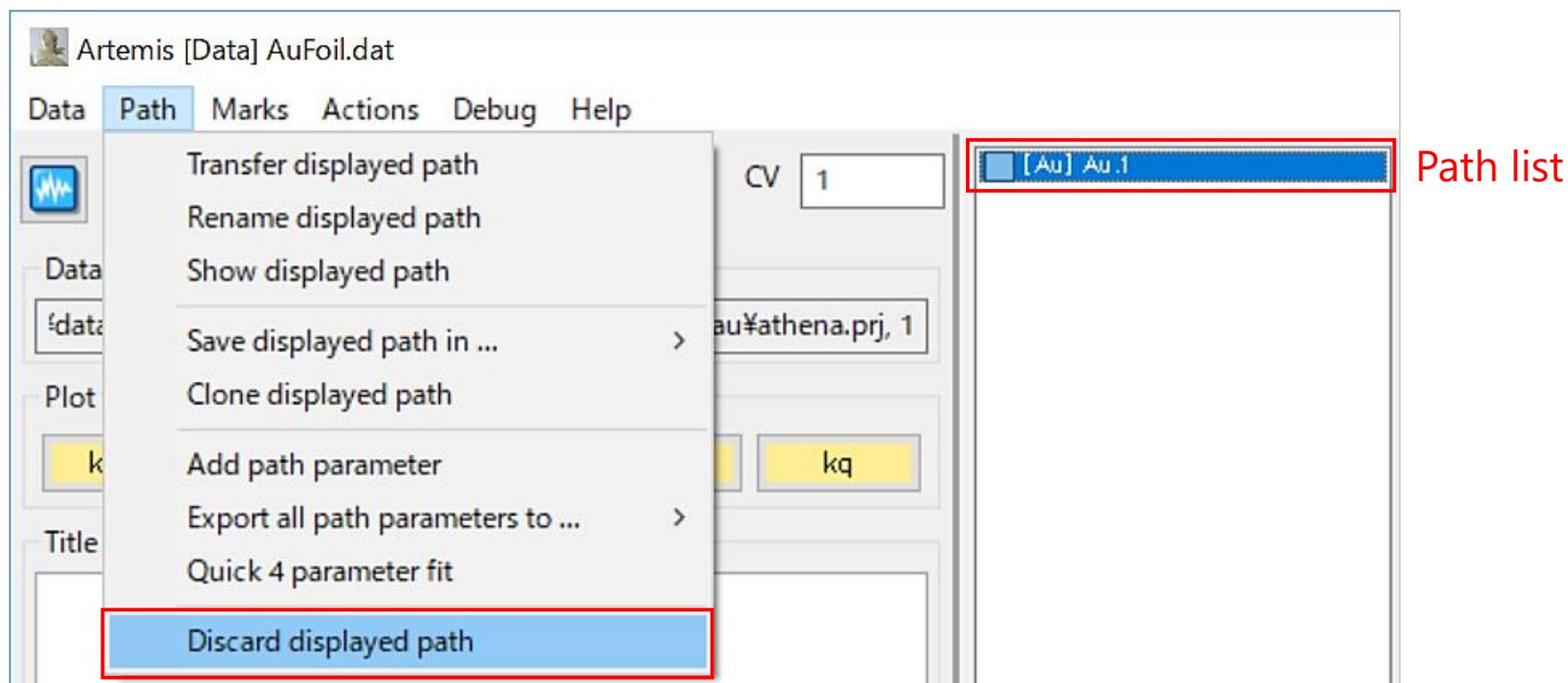
コアシェル型からランダム合金構造に変化？



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

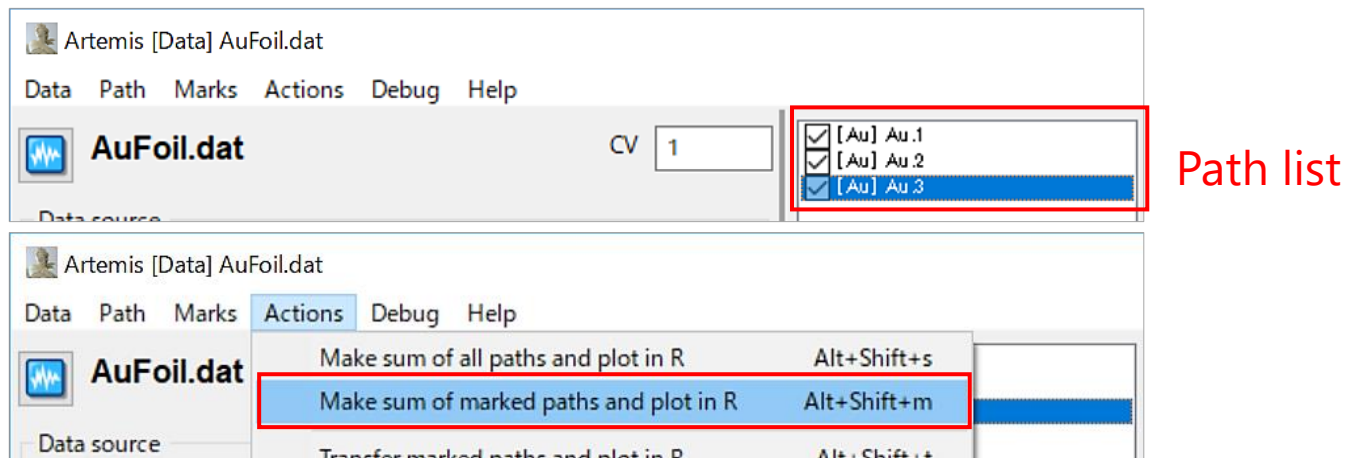
[Ref.1] 仁谷浩明、「XAFS解析演習」、<https://pfxafs.kek.jp/images/mc-group/XAFSworkshop.pdf> (2019年10月15日 最終閲覧).

- 【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

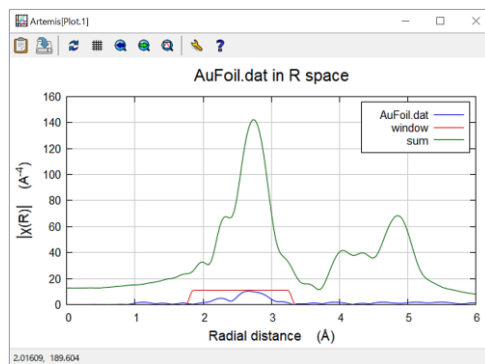
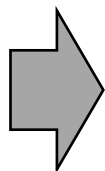
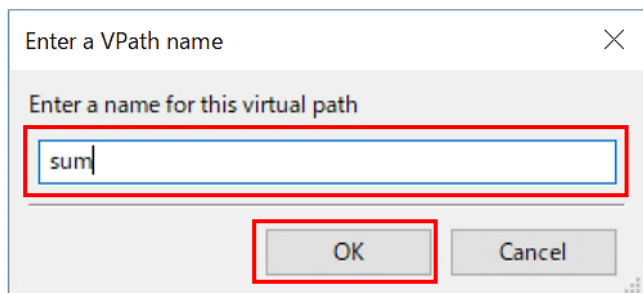


Scattering Paths のデータの合成 (例: AuFoil.dat) 86

- 合成したい Path を【Artemis [Data] AuFoil.dat】にドラッグする (p.56)
- 【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



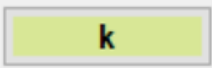
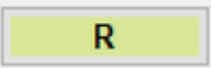
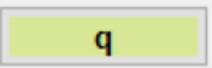
- 【Enter a VPath name】に名前を入れて、[OK]を押す




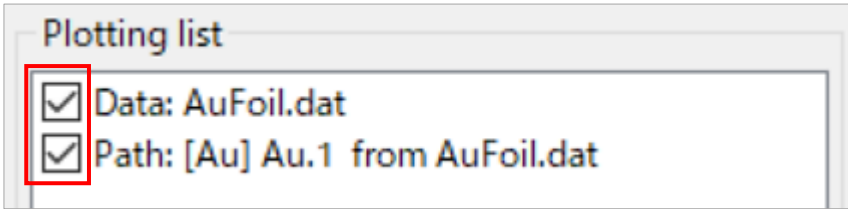

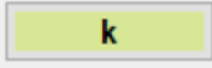
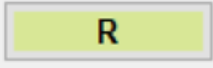
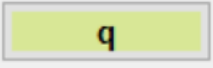


このグラフで言うと
緑線がデータを足し
合わせたものである

(注) 各Path は $S_0^2 = 1$ 、 $\sigma = 0$ (つまり、全く減衰がないもの) としているため、実測のEXAFSスペクトルとは異なる。

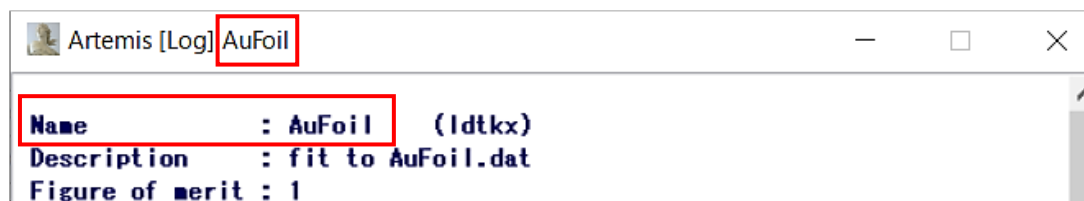
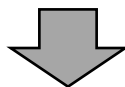
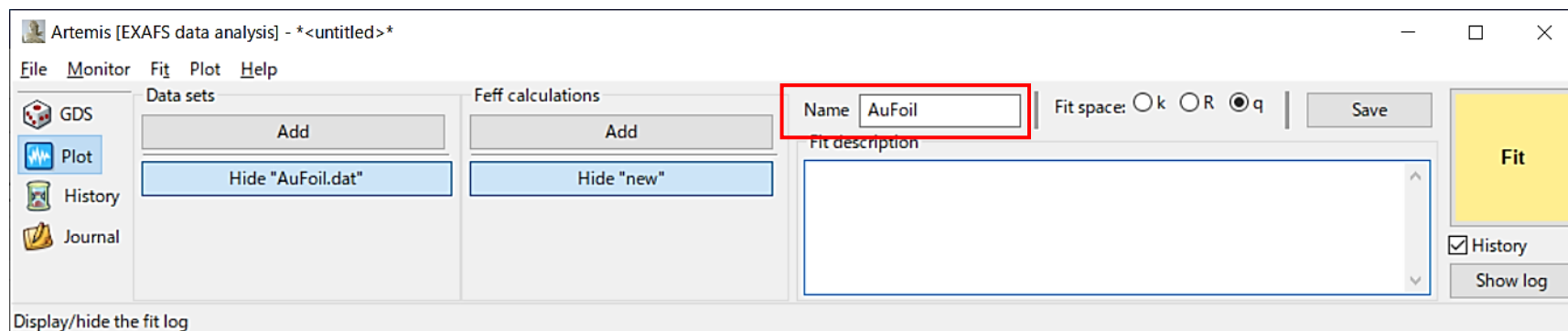
グラフに表示できない場合の対応 (例: AuFoil.dat) ⁸⁷

【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

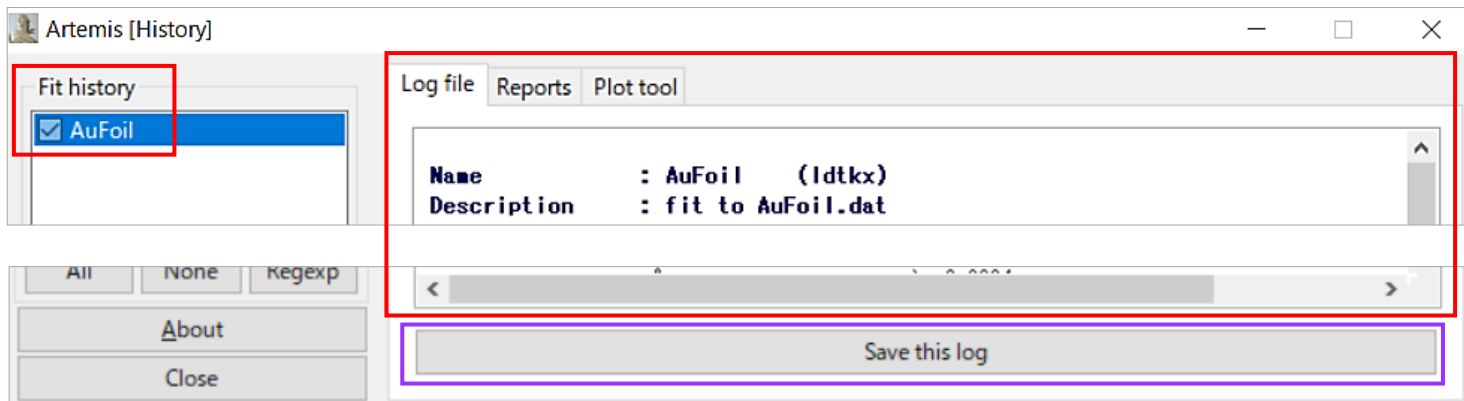
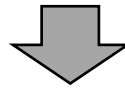
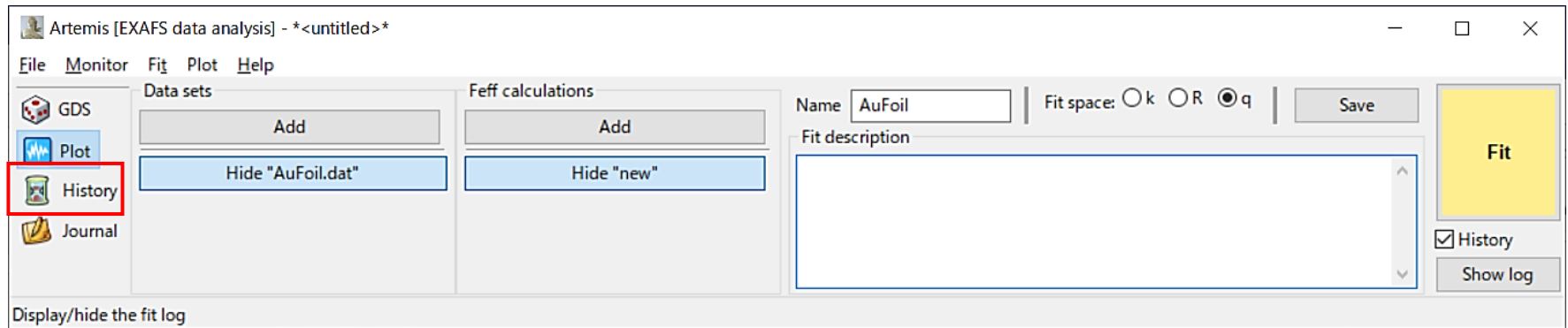
【Artemis [EXAFS data analysis]】でフィッティングする時に自動入力されるフィッティング名 (Fit 1 等) を変更する方法を以下に示す。

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の **Name** にフィッティング名を入力する (例 :)
- p.58 に従ってフィッティングを行う
→ 【Artemis [Log]】のタイトルと **Name** に「AuFoil」と表示される




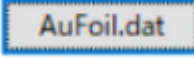
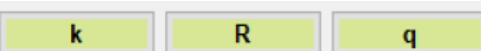
過去のフィッティング結果の（数値）を表示する方法を以下に示す。

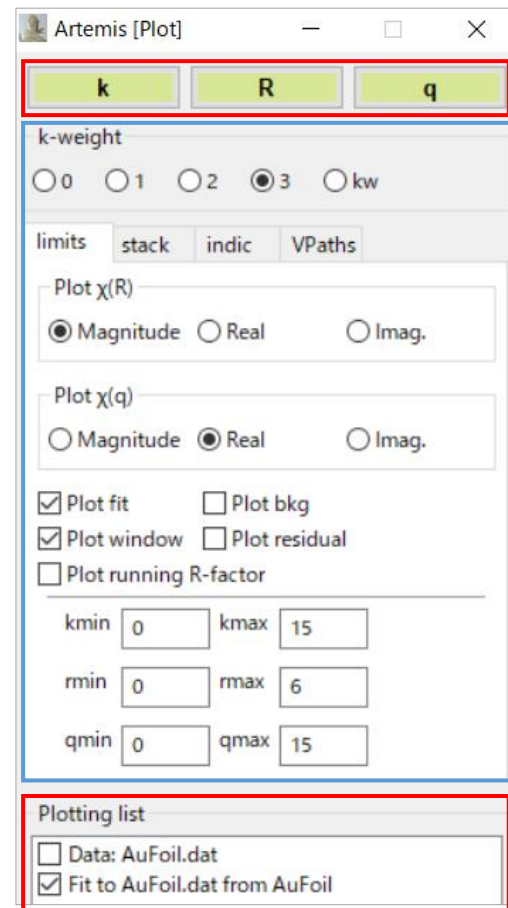
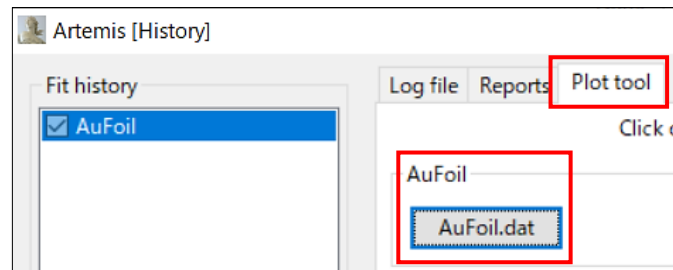
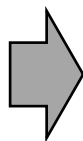
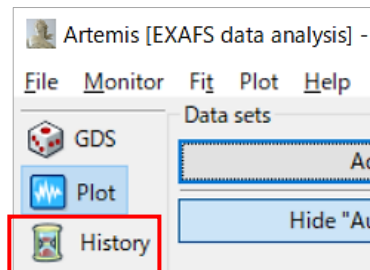
- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  History を左クリックする
- 【Artemis [History]】の **Fit history** で、表示させたい結果を左クリックする



Logデータを保存できる

過去のフィッティング結果の (図) を表示する方法を以下に示す。

- 【Artemis [EXAFS data analysis]】の  History を左クリックする
- 【Artemis [History]】の **Plot tool** のタブのうち、表示させたい結果を左クリックする (例: )
- 【Artemis [Plot]】の **Plotting list** のうち、表示させたいデータに ☒ を入れる
- 【Artemis [Plot]】の **limits** のタブで **k-weight** などの形式を設定した後、 のいずれかを左クリックする



The Materials Project の紹介

p.50 ② CIFファイル (Crystallographic Information File) を用いる方法 で
紹介したWebサイトの使い方

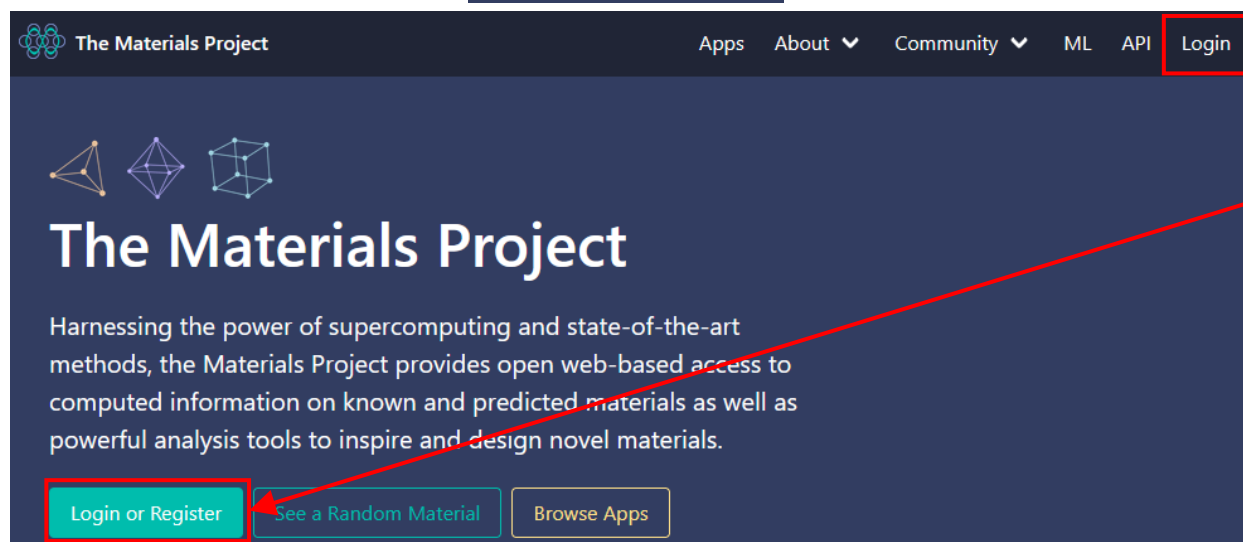


目次へ戻る

The Materials Project

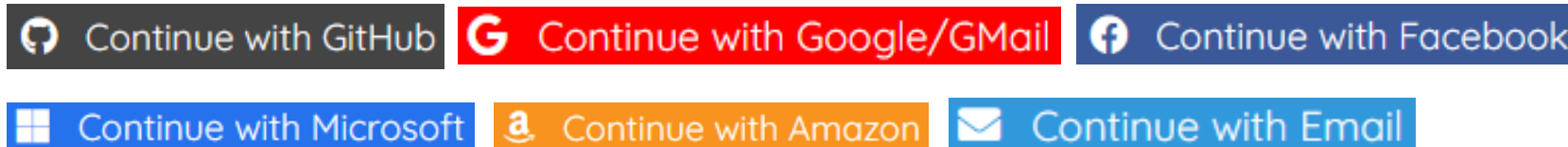
【管理団体】 Lawrence Berkeley National Laboratory ("LBNL", or "Berkeley Lab")

- <https://next-gen.materialsproject.org/> にアクセス (2025年3月6日最終閲覧)
- Login or Register ([Login or Register](#)) または **Login** を左クリックする



Login後は、この部分が
Start Exploring Materials
([Start Exploring Materials](#))
の表示になる。

- 以下のいずれかのアカウントを用いて、Sign in する
Github / Google / Facebook / Microsoft / Amazon / e-mail アドレス



CIFファイルの保存方法(1)

93

例として、AuバルクのCIFファイルを得る方法を紹介する。

- Start Exploring Materials (Start Exploring Materials) を左クリックする (図は p.92)
- Materials (Materials) の空欄に対象元素 (Au) を入力する、もしくは、周期表の対象元素 (Au) を左クリックする
- Search (Search) を左クリックする


The screenshot displays the 'Start Exploring Materials' web interface. At the top, there is a search bar with the placeholder text 'e.g. Li-Fe or Li₃Fe or mp-19017'. To the left of the search bar is a button labeled 'Materials', and to the right is a button labeled 'Search'. Below the search bar, there is a periodic table of elements. The element 'Au' (Gold) is highlighted with a red box. Above the periodic table, there are three tabs: 'Only Elements', 'At Least Elements', and 'Formula'. A text box with an asterisk (*) and the text 'Select elements to search for materials with **only** these elements' is positioned above the periodic table.

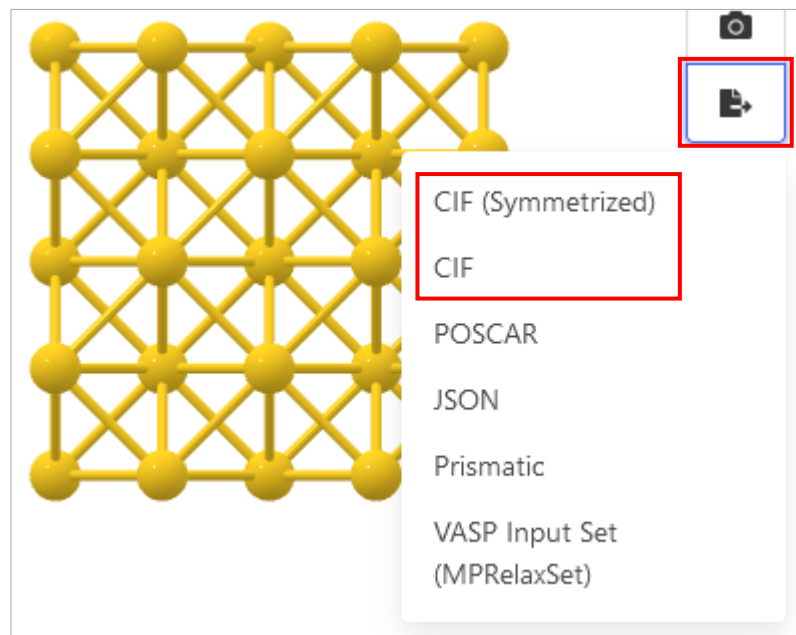
CIFファイルの保存方法(2)

94

- Formula の縦列を見て、CIFファイルを得たい物質 (Au) を左クリックする (Auバルクの Space Group Symbol は Fm-3m なので、一番上を ID を選択)

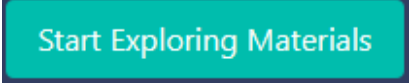

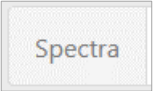
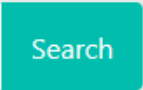
Material ID	Formula	Crystal System	Space Group Symbol	Sites	Energy Above Hull (eV/atom)	Band Gap (eV)
★ mp-81	Au	Cubic	Fm3m	1	0	0

-  を左クリックした後、「CIF (Symmetrized)」 「CIF」 のいずれかを左クリックして、データを保存する



The Materials Project 内の物質について、理論計算で求められたXAFSスペクトルを参照できる場合がある。

例として、Cu と O を含む物質の Cu K-edge XANESスペクトルを表示させる方法を説明する。(図は p.96参照)

-  (p.92)を左クリックした後、左列の  を左クリックする
- Spectra () の空欄に、**Cu, O** と入力する
- **Edge** は **[K-edge]**、**Spectrum Type** は **[XANES]** を選択する
- **Absorbing Element** は **[Cu]** を入力する
- Search () を左クリックする
- XANESスペクトルを表示させたい物質名の一番左の ☐ を左クリックして ☒ を入れる
- 選択した物質のXANESスペクトルが表示される

XAFSスペクトルの表示方法(2)

96

X-ray Absorption Spectra

[References](#)[Documentation](#)

Plot computed X-ray absorption spectra for many materials simultaneously.

Spectra

Cu,O

Search

Filters

Reset

XAS Composition 4 active

Edge

K-edge

Spectrum Type

XANES

Absorbing Element

Cu

Other Elements

Cu,O

Formula

1,580 spectra match your search

Showing 1-15

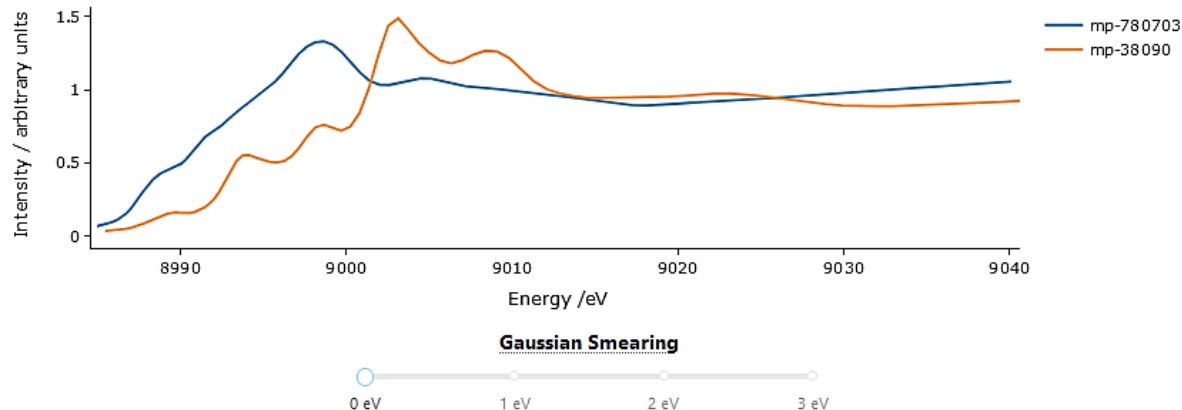
Columns

✕ Edge: K-edge


✕ Spectrum Type: XANES

✕ Absorbing Element: Cu

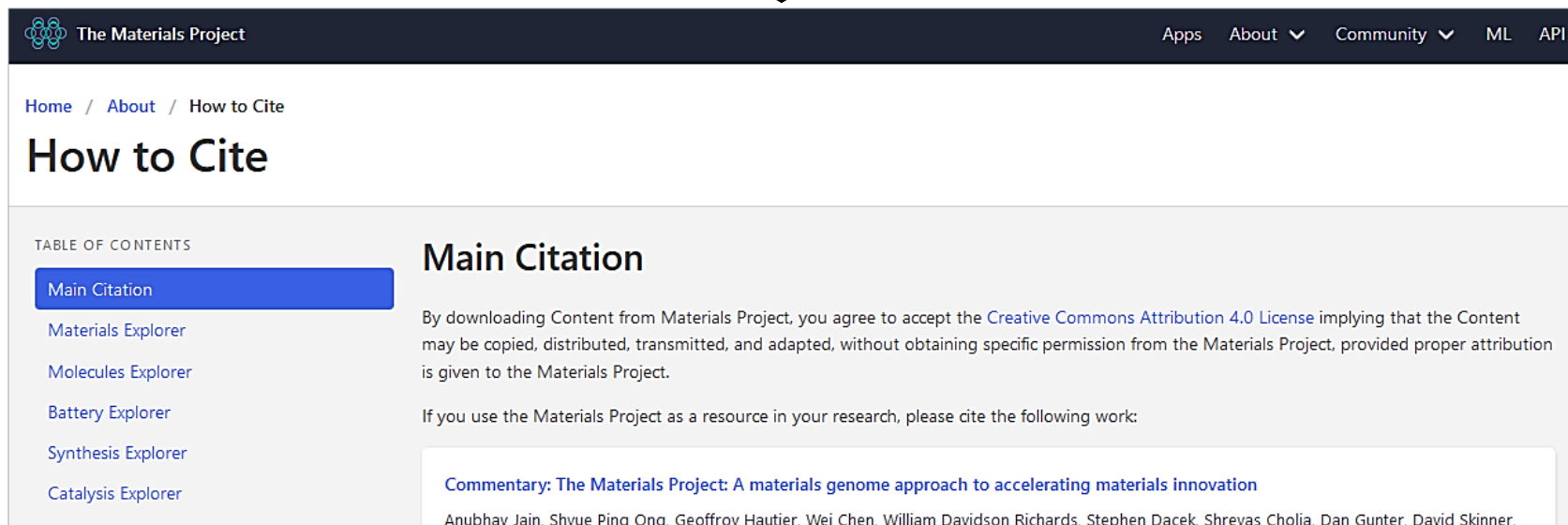
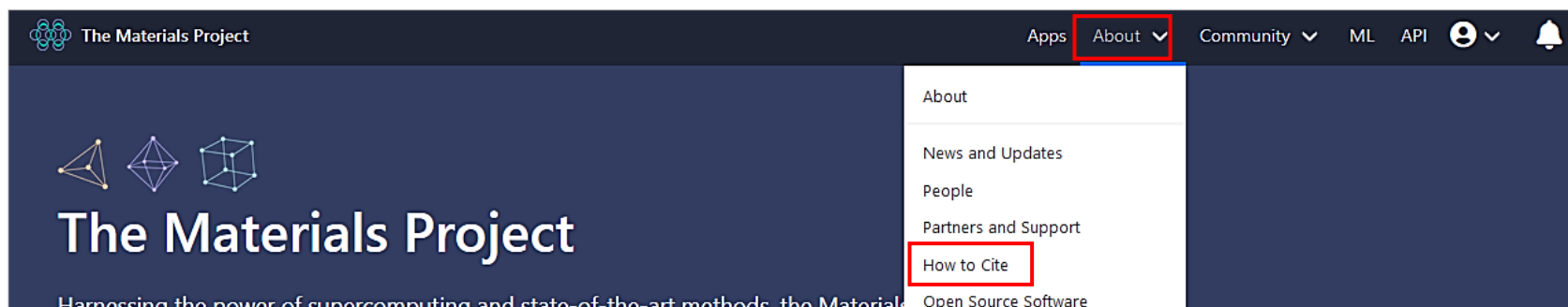
✕ Other Elements: Cu,O



	Material ID	Formula	Absorbing Element	Edge	Spectrum Type	Spectrum ID
<input checked="" type="checkbox"/>	mp-38090	Fe ₂ CuO ₄	Cu	K	XANES	mp-38090-XANES-...
<input checked="" type="checkbox"/>	mp-780703	LiCu ₂ PO ₄	Cu	K	XANES	mp-780703-XANES-...

The Materials Project のサイト や 各アプリ ( など) に関する引用論文は、以下の方法で参照できる。

- <https://next-gen.materialsproject.org/> にアクセス (2025年3月6日最終閲覧)
- About ▼ → How to Cite を左クリックする





Hephaestus(ヘパイストス) の紹介



目次へ戻る

対象元素の吸収端や蛍光X線のエネルギー検索 99

Hephaestus

Absorption: periodic table of edge and line energies

Absorption

Formulas

Ion chambers

Data

Transitions

Edge finder

Line finder

Standards

F' and F"

Configure

Element data

Property	Value
Name	Copper
Number	29
Weight	63.54 amu
Density	8.94 g/cm ³

Filter Ni

Plot filter

Absorption edges

Edge	Energy	$\gamma(\text{ch})$
K	8979	1.78
L1	1096.7	4.91
L2	952.3	1.22
L3	932.7	0.60
M1	122.5	2.51
M2	77.3	1.88
M3	75.1	1.89
M4	5	0.17
M5	5	0.16

Fluorescence lines

Line	Transition	Energy	Strength
Ka1	K-L3	8046.3	0.5771
Ka2	K-L2	8026.7	0.2943
Ka3	K-L1	7882.3	0.0003
Kb1	K-M3	8903.9	0.0840
Kb2	K-N2,3		
Kb3	K-M2	8901.7	0.0435
Kb4	K-N4,5		
Kb5	K-M4,5	8974	0.0008
La1	L3-M5		

元素を選択

吸収端

蛍光X線

任意のエネルギーにおける元素と吸収端の検索 100

Hephaestus

Hephaestus Plot Help

Edge finder: ordered list of absorption edge energies

Absorption

Formulas

Ion chambers

Data

Transitions

Edge finder

Line finder

Standards

F' and F"

Configure

Element	Edge	Energy (eV)	Wavelength (Å)	$\gamma(\text{ch})$ (eV)
Gd	L1	8376	1.48023	0.88
Dy	L2	8581	1.44487	4.47
Tm	L3	8648	1.43368	4.12
Tb	L1	8708	1.42380	1.33
Ho	L2	8918	1.39027	4.55
Yb	L3	8944	1.38623	4.20
Cu	K	8979	1.38082	1.78
Dy	L1	9046	1.37060	1.85
Lu	L3	9244	1.34124	4.28
Er	L2	9264	1.33834	4.63
Ho	L1	9394	1.31982	2.43
Hf	L3	9561	1.29677	4.37
Tm	L2	9617	1.28922	4.72
Zn	K	9659	1.28361	1.96
Er	L1	9751	1.27150	3.05
Ta	L3	9881	1.25477	4.47
Yb	L2	9978	1.24258	4.82
Tm	L1	10116	1.22563	3.71
W	L3	10207	1.21470	4.57
Lu	L2	10349	1.19803	4.92
Ga	K	10367	1.19595	2.15
Yb	L1	10486	1.18238	4.40
Re	L3	10535	1.17688	4.69
Hf	L2	10739	1.15452	5.03

Target energy

8978

Search

Harmonic

☒ Fundamental

☐ Second

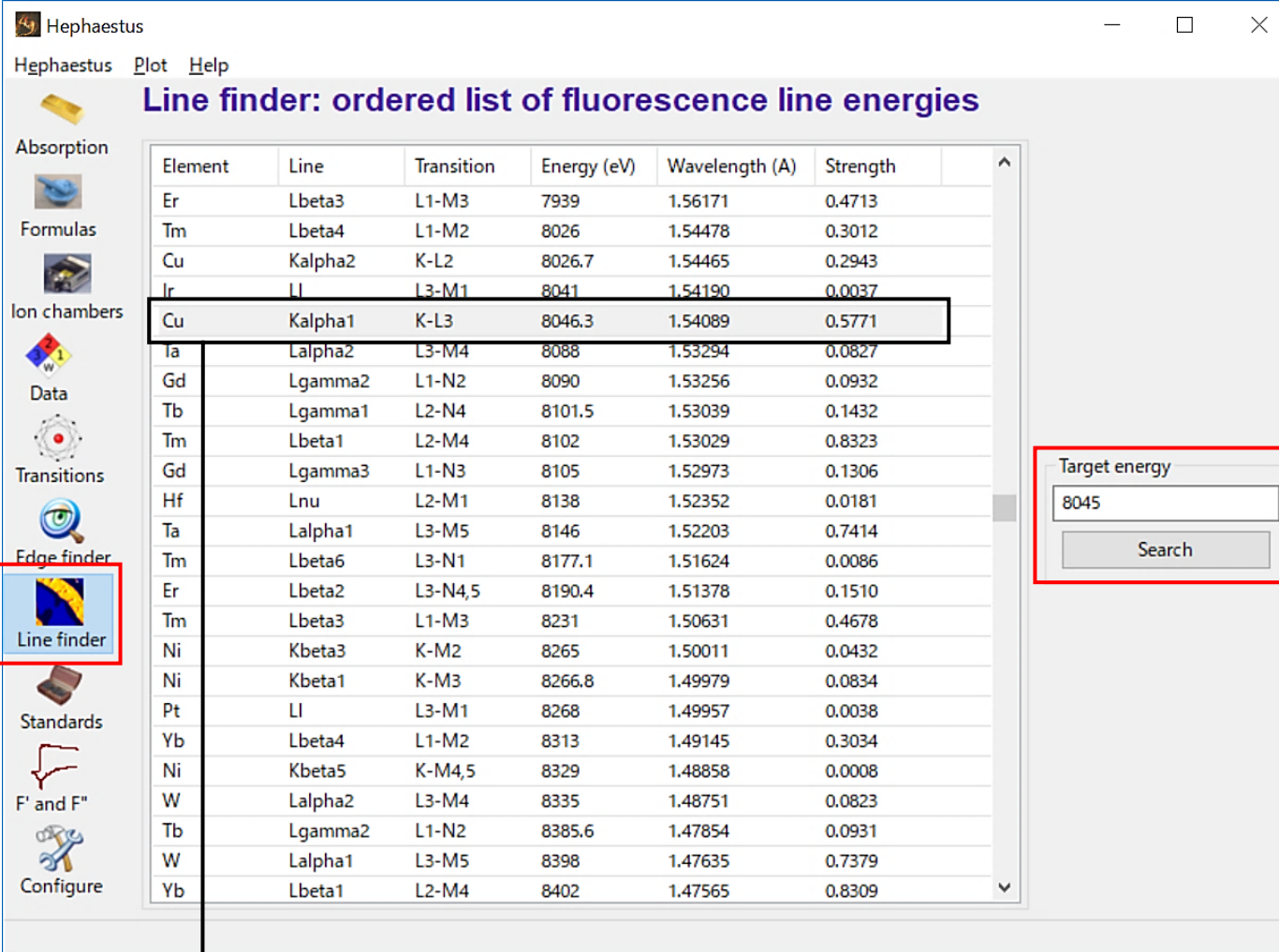
☐ Third

エネルギー
を入力して
[Search]を
押す

入力したエネルギーに近い吸収端エネルギーが灰色で色付けされる

未知の蛍光X線エネルギーに対する元素の検索 101

蛍光X線分析(XRF)のスペクトルに現れた未知の蛍光X線の検索にオススメ



Hephaestus

Hephaestus Plot Help

Line finder: ordered list of fluorescence line energies

Element	Line	Transition	Energy (eV)	Wavelength (Å)	Strength
Er	Lbeta3	L1-M3	7939	1.56171	0.4713
Tm	Lbeta4	L1-M2	8026	1.54478	0.3012
Cu	Kalpha2	K-L2	8026.7	1.54465	0.2943
Ir	L1	L3-M1	8041	1.54190	0.0037
Cu	Kalpha1	K-L3	8046.3	1.54089	0.5771
Ia	Lalpha2	L3-M4	8088	1.53294	0.0827
Gd	Lgamma2	L1-N2	8090	1.53256	0.0932
Tb	Lgamma1	L2-N4	8101.5	1.53039	0.1432
Tm	Lbeta1	L2-M4	8102	1.53029	0.8323
Gd	Lgamma3	L1-N3	8105	1.52973	0.1306
Hf	Lnu	L2-M1	8138	1.52352	0.0181
Ta	Lalpha1	L3-M5	8146	1.52203	0.7414
Tm	Lbeta6	L3-N1	8177.1	1.51624	0.0086
Er	Lbeta2	L3-N4,5	8190.4	1.51378	0.1510
Tm	Lbeta3	L1-M3	8231	1.50631	0.4678
Ni	Kbeta3	K-M2	8265	1.50011	0.0432
Ni	Kbeta1	K-M3	8266.8	1.49979	0.0834
Pt	L1	L3-M1	8268	1.49957	0.0038
Yb	Lbeta4	L1-M2	8313	1.49145	0.3034
Ni	Kbeta5	K-M4,5	8329	1.48858	0.0008
W	Lalpha2	L3-M4	8335	1.48751	0.0823
Tb	Lgamma2	L1-N2	8385.6	1.47854	0.0931
W	Lalpha1	L3-M5	8398	1.47635	0.7379
Yb	Lbeta1	L2-M4	8402	1.47565	0.8309

Target energy

8045

Search

エネルギー
を入力して
[Search]を
押す

入力したエネルギーに近い蛍光X線のエネルギーが灰色で色付けされる

名古屋大学

陰地 宏 小川 智史 高濱 謙太郎 田渕 雅夫 八木 伸也

公益財団法人 科学技術交流財団

岡島 敏浩 柴田 佳孝 須田 耕平 野本 豊和 福岡 修
村井 崇章 吉村 倫拓

あいち産業科学技術総合センター

杉山 信之

スプリングエイトサービス株式会社

加藤 弘泰 竹田 晋吾 廣友 稔樹

大阪市立大学

吉田 朋子

高エネルギー加速器研究機構

仁谷 浩明

(注) 2019年3月29日(初版作成時)以降に
初めてご協力いただいた時の所属である

2019/03/29	初版	本稿作成。
2023/10/17	第2版	参考資料のURLを更新。FEFFファイルの編集方法、FEFFファイルの見方を追加。フーリエ変換時の重み付け k-weight の目安の説明を追加。The Materials Project の使い方を追加。Demeter のダウンロード方法を追加。各スライドの説明文を一部追記・修正。便利機能の説明内容を追加。
2025/03/06	第3版	説明文と図を一部変更・修正。便利機能の説明内容を追加。