

# Athena・Artemis実習

高エネルギー加速器研究機構  
物質構造科学研究所  
先端共用施設促進事業  
脇坂祐輝



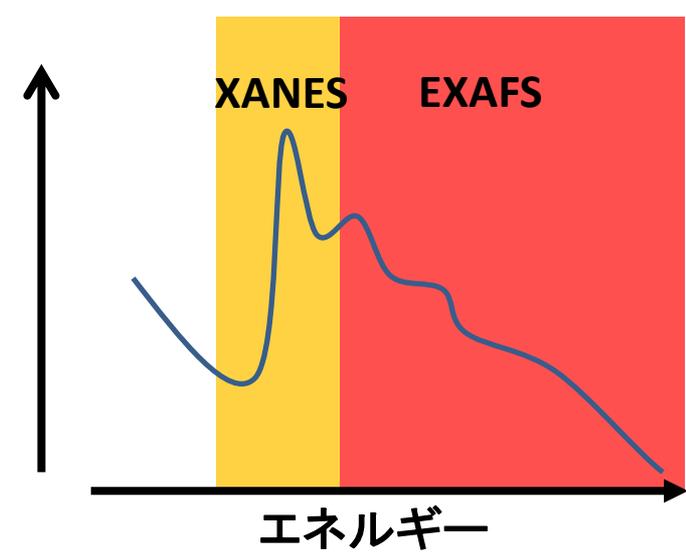
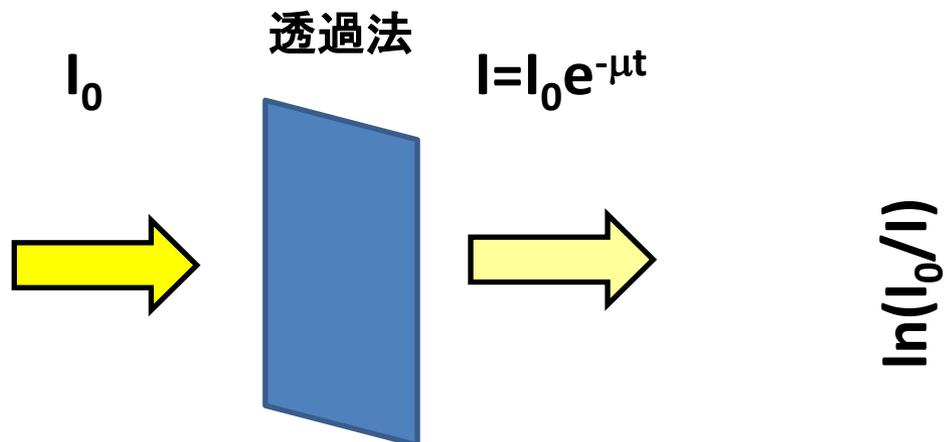
# 実習内容I

- XAFS原理復習(透過法)
- Athena
  - 全体の流れ(XANES/EXAFS)
  - XANES解析
    - Athena概要
    - 吸収端エネルギーの設定と規格化
    - Linear Combination Fitting (LCF)
  - EXAFS解析
    - 振動抽出(バックグラウンドの設定): E表示 ⇔ k表示
    - フーリエ変換: k表示 ⇔ R表示
    - 逆フーリエ変換: R表示 ⇔ q表示
    - まとめ

# 実習内容II

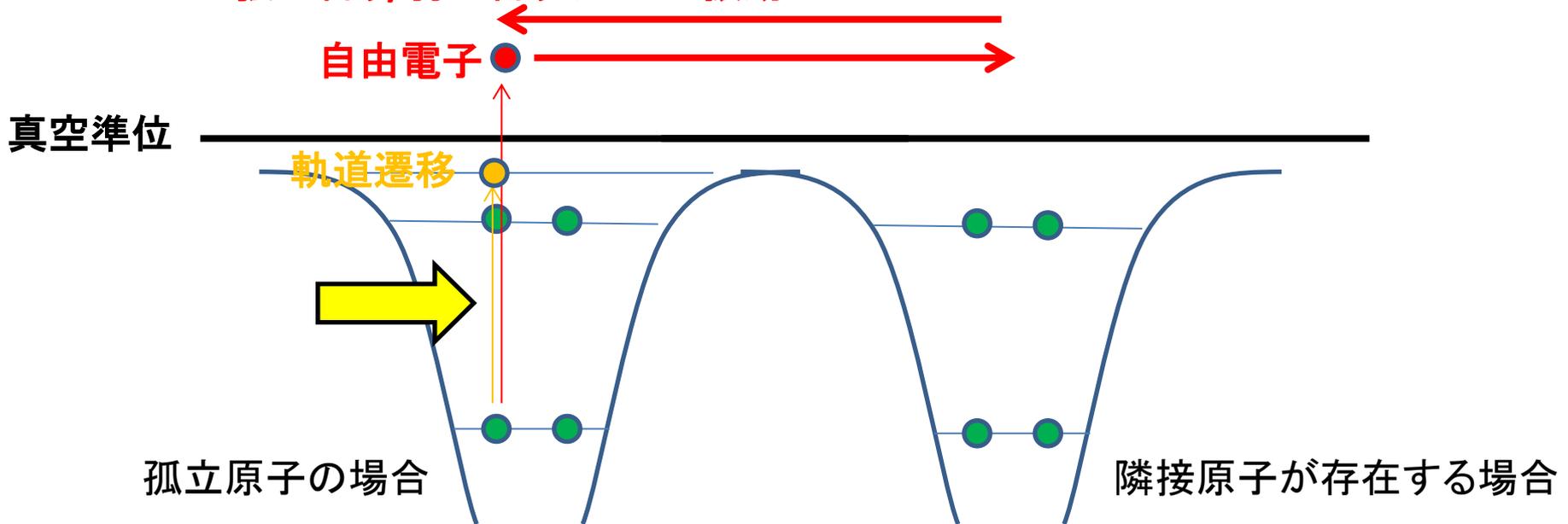
- Artemis
  - 全体の流れ
  - EXAFS解析
    - Artemis概要
    - 構造モデルの設定、feff計算設定ファイル作成
    - feff理論計算、Pathの選択
    - フィッティングパラメータの選択
    - フィッティングとその結果

# XAFS原理復習(透過法)

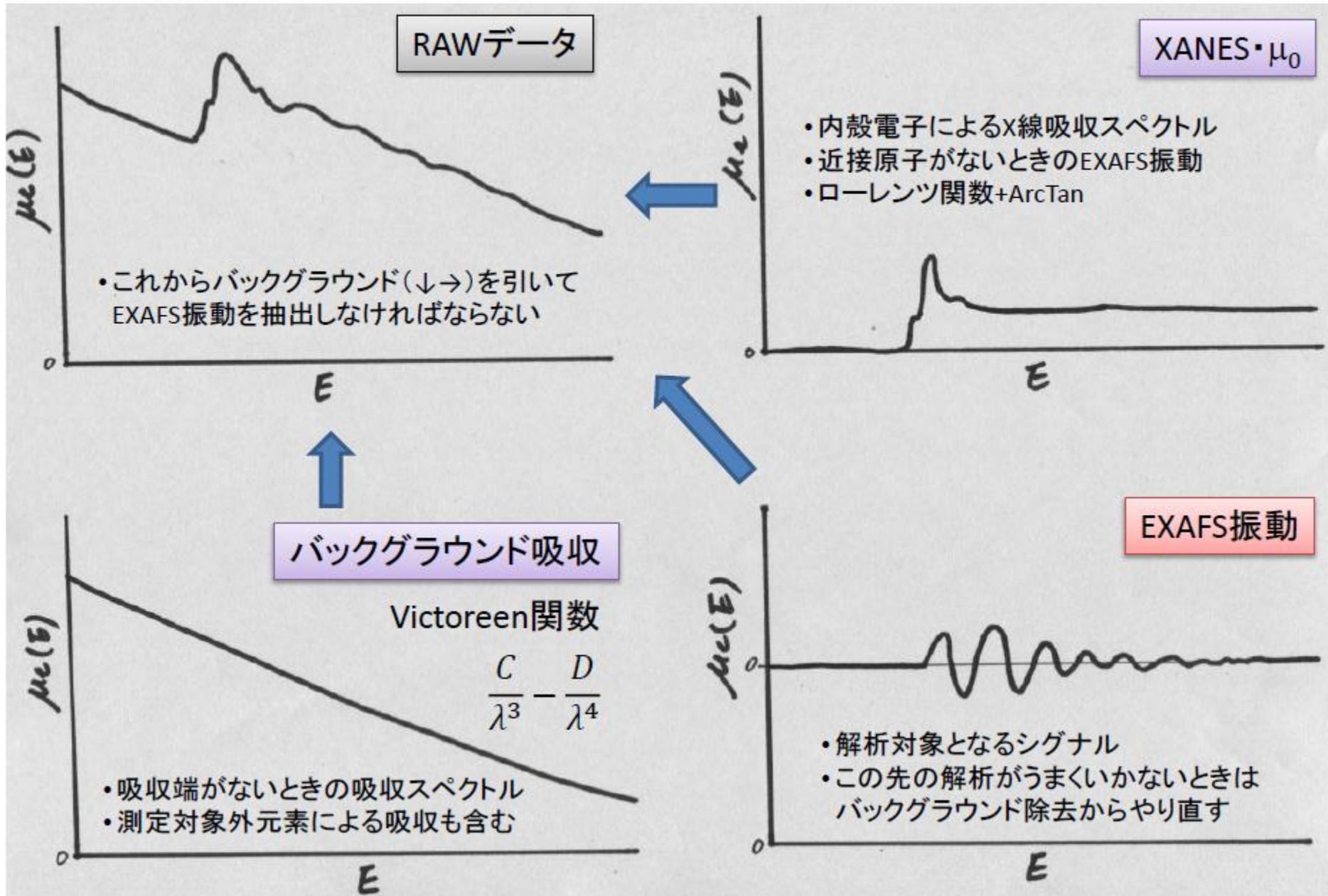


吸収端前後のX線のエネルギーで不連続に吸収量が変化

元の電子波と散乱された電子波が  
強め合う/弱め合う→EXAFS振動

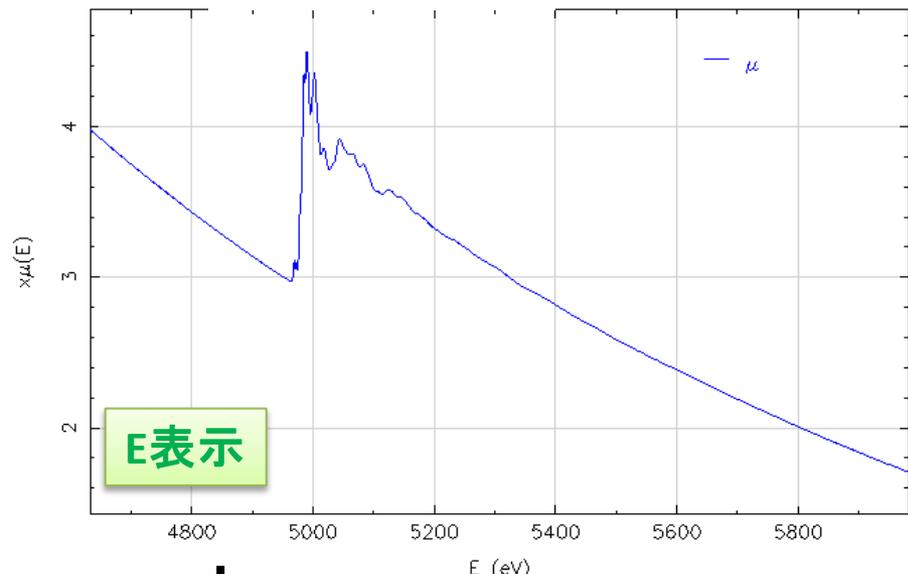


# XAFSスペクトルの構成要素

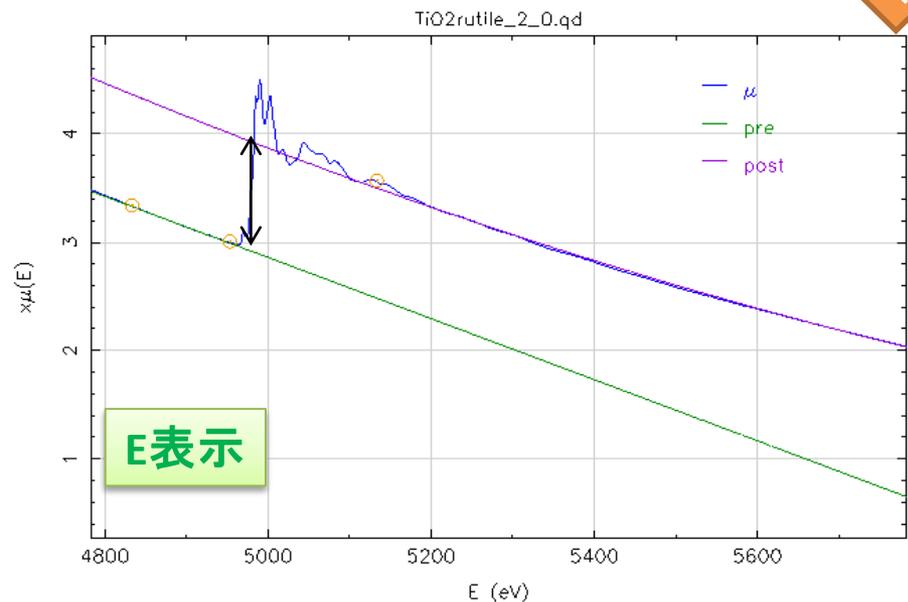


Athena

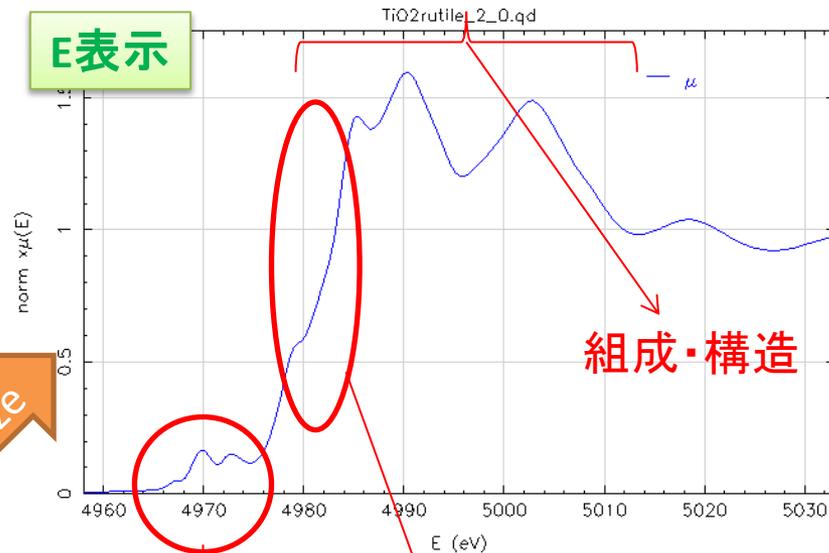
# 透過スペクトル



↓ Normalize設定  
(プリエッジ・ポストエッジ)



# XANES



対称性

価数

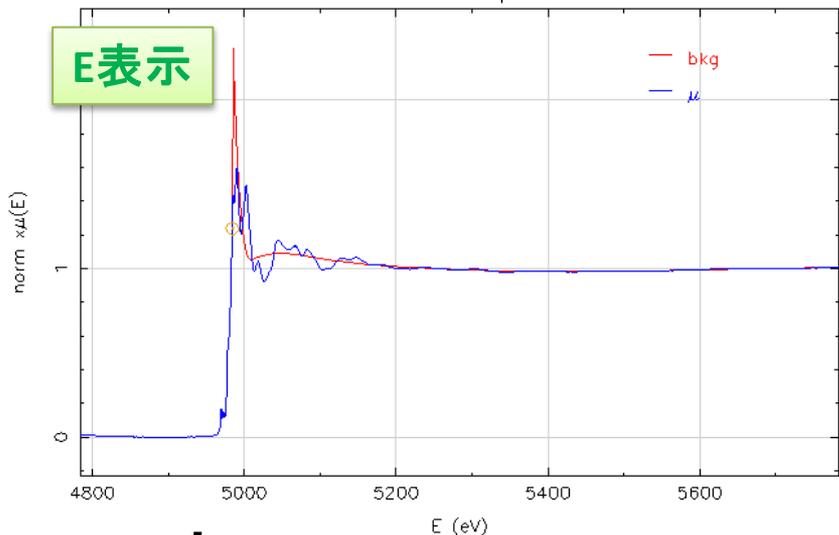
組成・構造

## 電子状態・構造情報

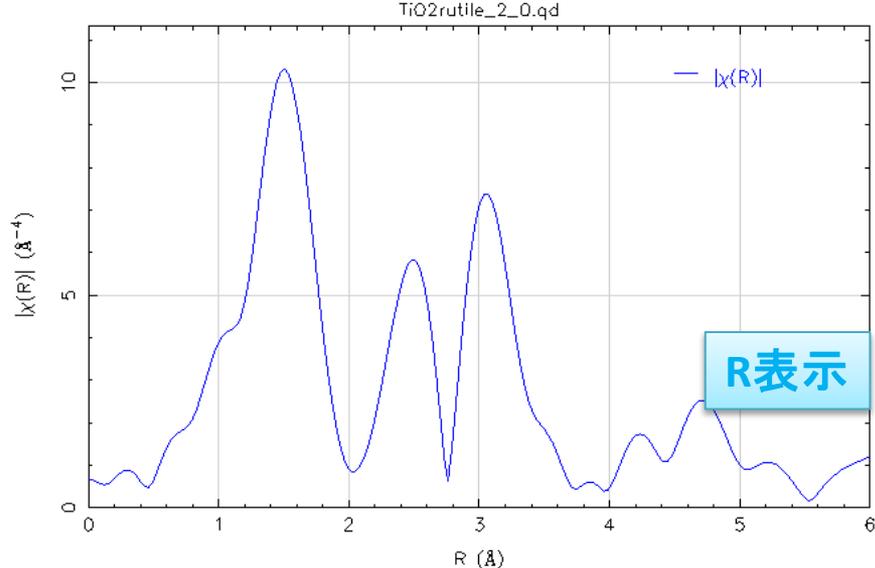
・既知試料のXANESスペクトルや理論計算をもとに未知試料を議論

・複数のXANESスペクトルがある場合はその違い・変化を観察

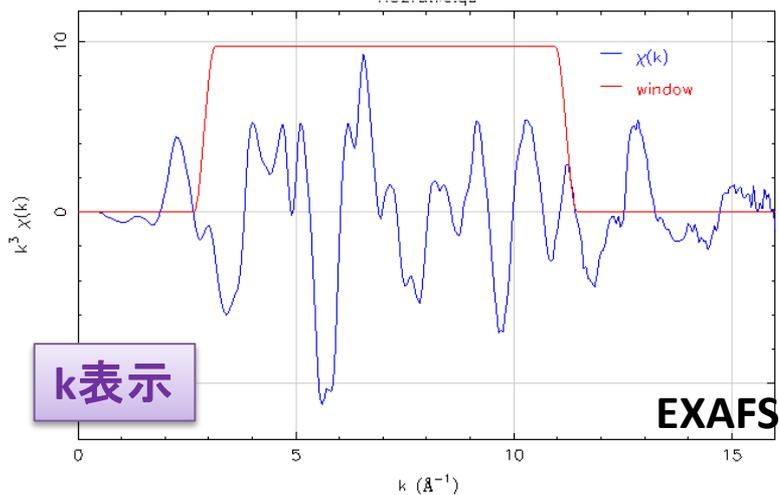
Normalize、バックグラウンド設定



動径構造関数



振動抽出(バックグラウンド削除)、  
 $k^n$ 重みづけ、E表示 $\leftrightarrow$ k表示



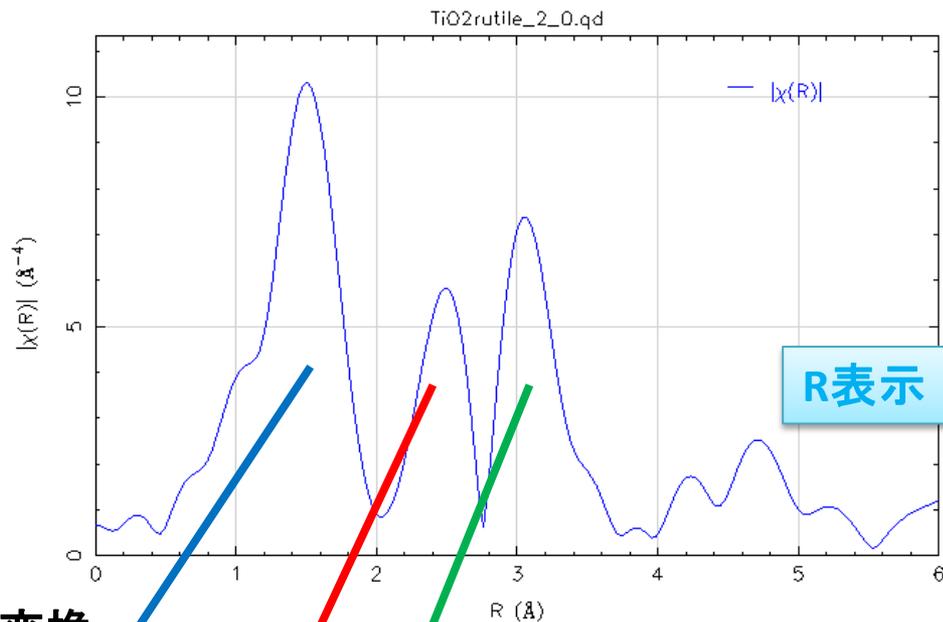
フーリエ変換

構造情報

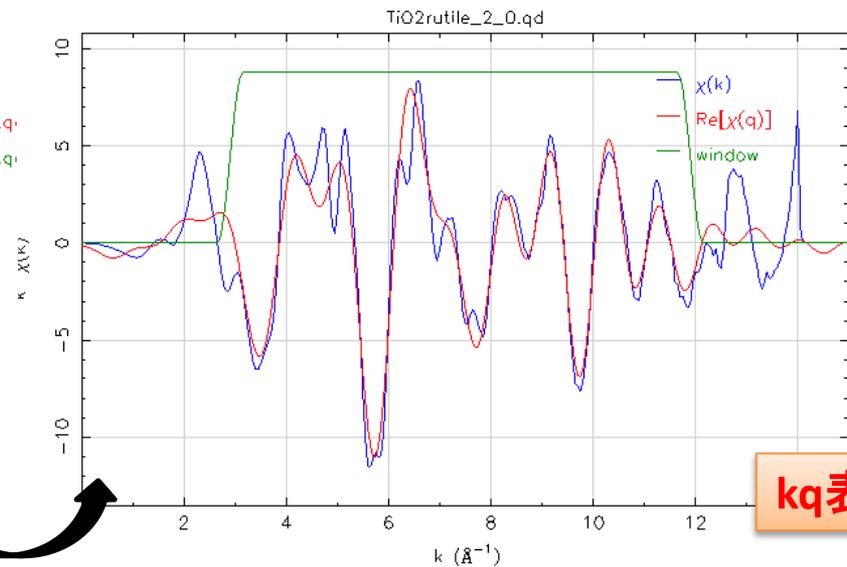
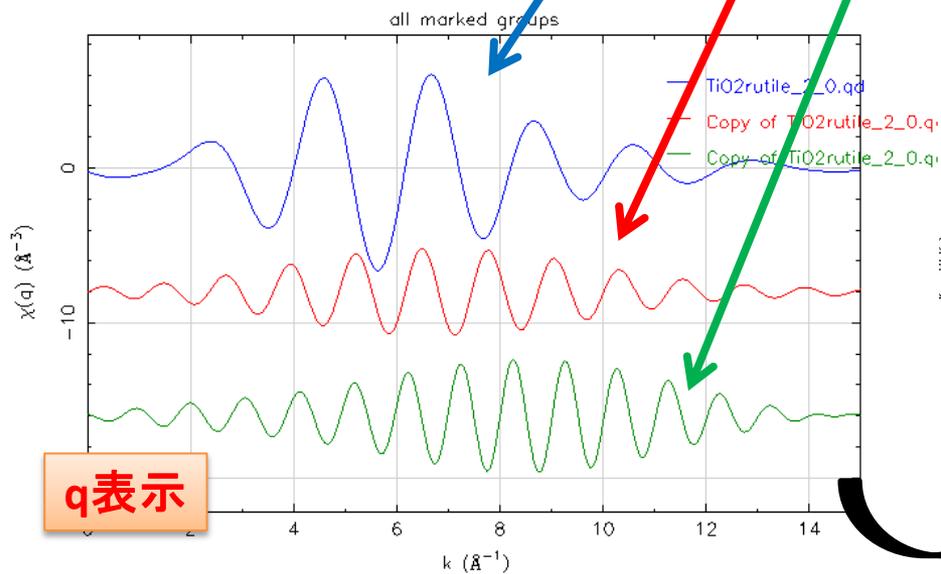
- ・既知試料との比較
- ・構造モデル+理論計算  
配位子間距離(ピーク位置)、  
配位数(ピーク強度)、配位元素種

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

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar} \Leftrightarrow k[\text{Å}^{-1}] = 0.51 * (E - E_0[\text{eV}])^{1/2}$$



逆フーリエ変換



三つの波を足し合わせて、元の波形と比較

E表示

透過スペクトル

プリエッジ除去/規格化

XANES

$\mu_0$ の推定と除去/E $\rightarrow$ k/  
k<sup>n</sup>重みづけ

k表示

EXAFS関数

フーリエ変換(k $\rightarrow$ R)

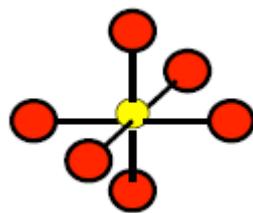
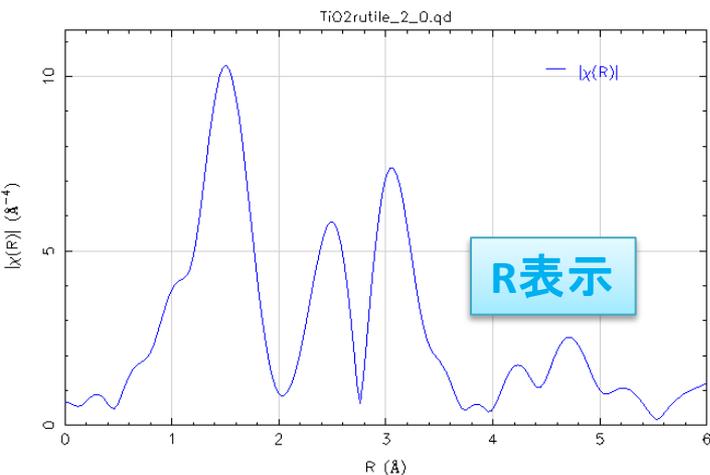
R表示

動径構造関数

EXAFS

Artemis

Athenaでprjファイルに保存した  
振動抽出済みのデータ



予想される結晶構造・局所構造モデル  
からFeffにより計算されるEXAFS  
スペクトル( $k, R, q$ 空間)

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

振幅

$S_0^2$ : 減衰因子

$N$ : 配位数

$F$ : 散乱振幅

$\sigma^2$ : デバイワラー因子

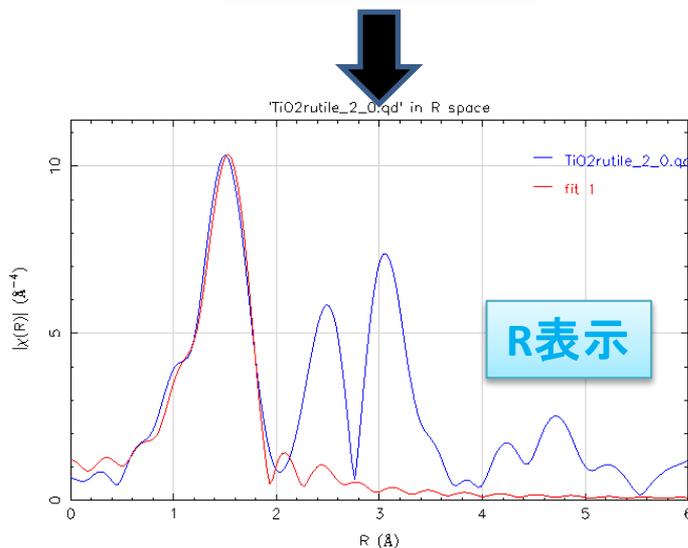
振動数

$r$ : 原子間距離

$\phi$ : 位相シフト

$\Delta E_0$ :  $E_0$  補正

赤色を  
フィッティング  
の変数として  
フィッティング



変数(配位数、原子間  
距離等)の値の取得

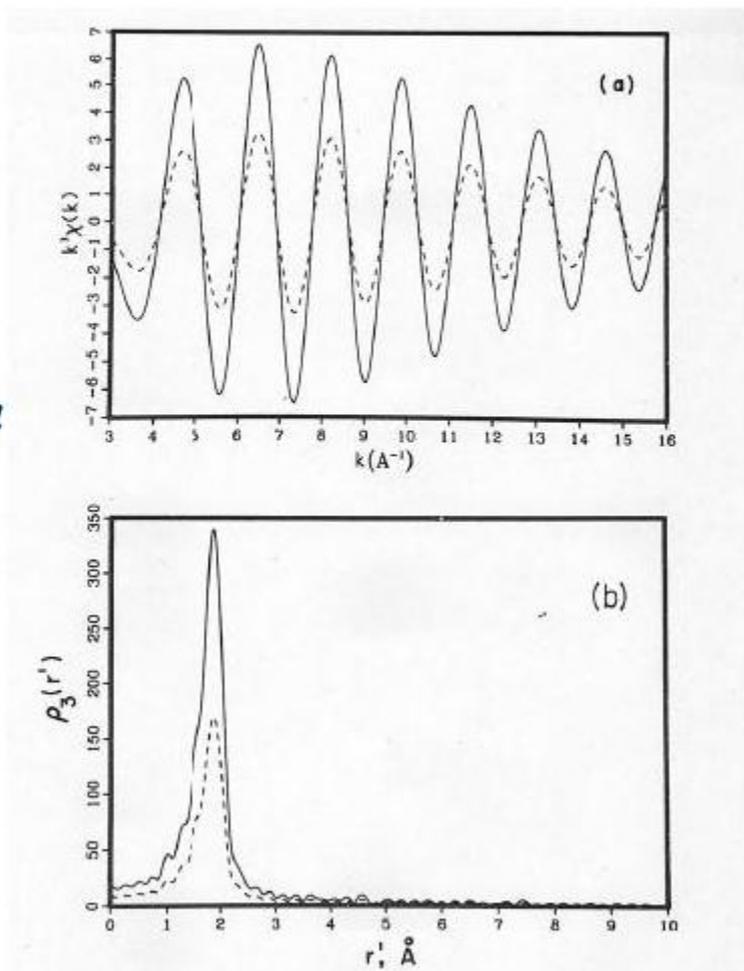
- prjファイルからのデータ読み込み
- 推定構造データの読み込み
- feff.inpファイルの作成
- feff計算実行
- パス(シェル)の選択
- 変数の定義
- フィットティング、物理量の取得

## EXAFS振動の構成要素

$S_0^2$ と $N$     どちらも $k$ 依存性のない定数→両者は区別できない！

配位数が2倍になれば  
振動振幅も2倍

$S_0^2$ は  
標準試料の解析データ  
から算出するか、  
0.8~1.0の値を用いる



実線： $N=2$   
破線： $N=1$

Fig. 3.13. The effect of the coordination number  $N$  on the EXAFS data in  $k$  (a) and  $r$  (b) space. In both (a) and (b),  $N = 2$  (solid curve) and 1 (dashed curve); the remaining variables are the same as those used for the solid curve in Fig. 3.10.

## EXAFS振動の構成要素

$\sigma^2(k)$  原子座標のぶれ(静的&動的)。大きいほど高k領域での減衰が大きくなる

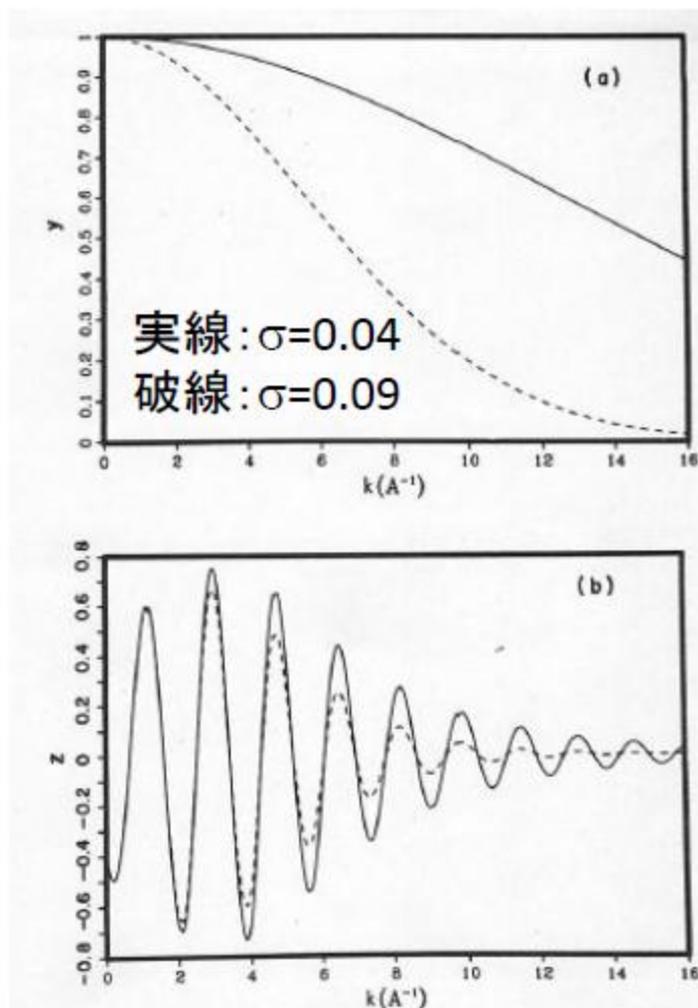


Fig. 3.7. (a) Two exponential damping functions  $y = e^{-2\sigma^2 k^2}$  where  $\sigma$  is the Debye-Waller factor; (b) the solid curve in Fig. 3.6 has been multiplied by the Debye-Waller damping factor to give  $z = N F(k) e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2kr + \phi(k))$ . In both (a) and (b),  $\sigma = 0.04 \text{\AA}$  (solid curves),  $0.09 \text{\AA}$  (dashed curves).

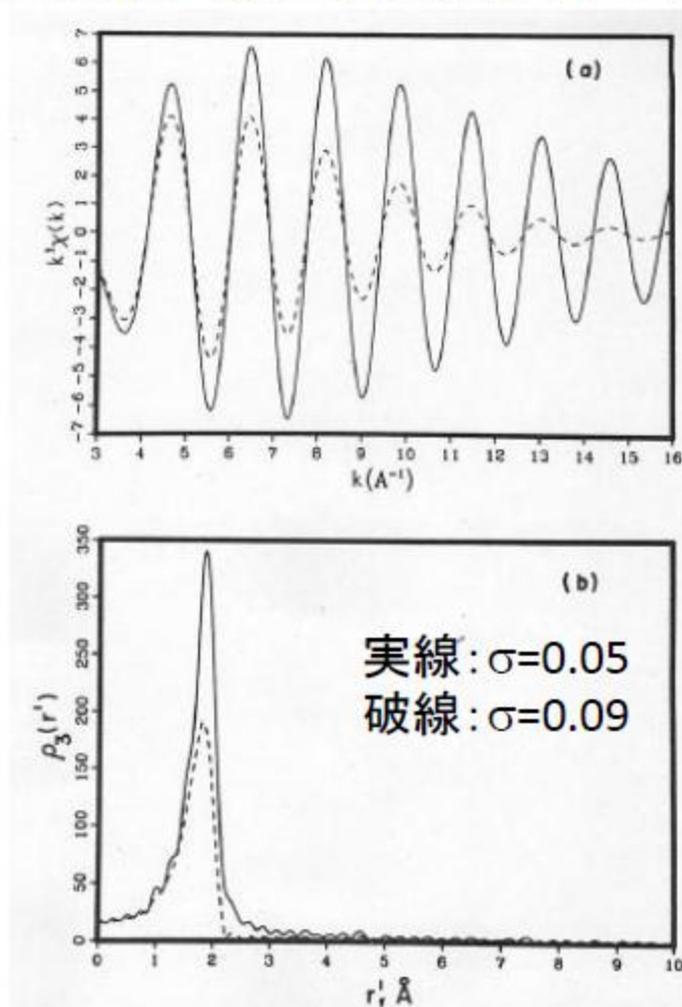
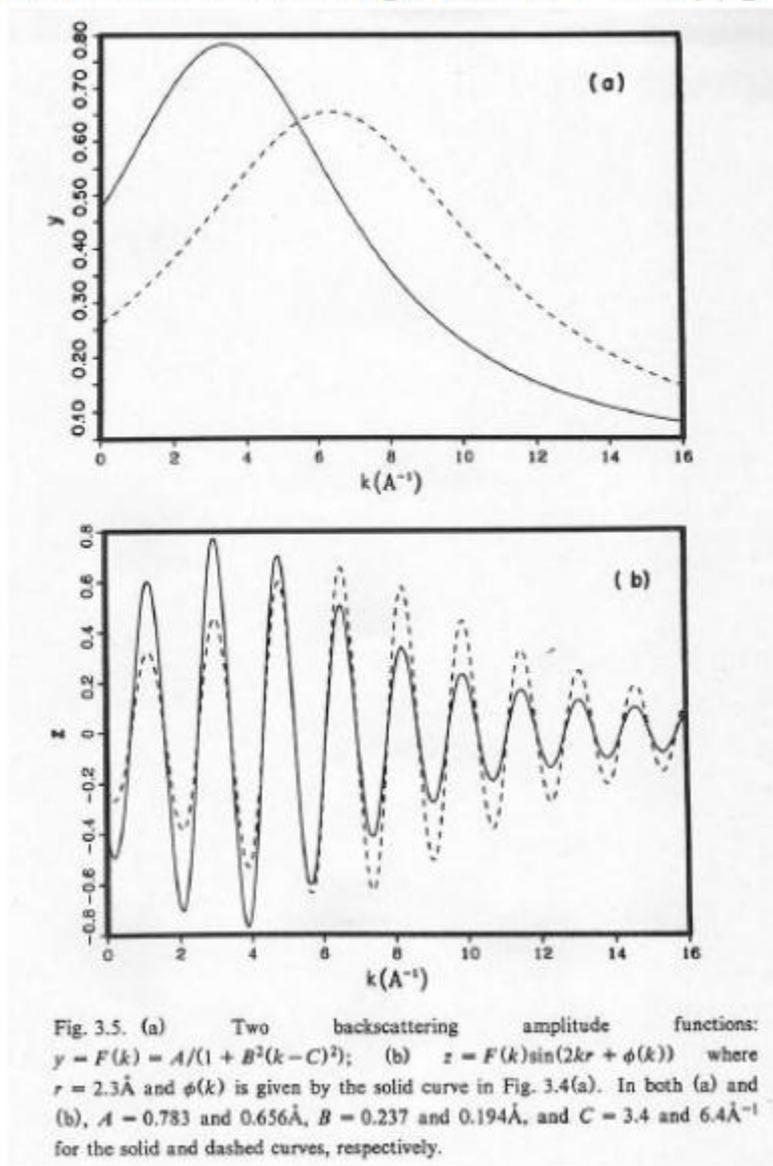


Fig. 3.14. The effect of the Debye-Waller factor  $\sigma$  on the EXAFS data in  $k$  (a) and  $r$  (b) space. In both (a) and (b),  $\sigma = 0.05$  (solid curve) and  $0.09$  (dashed curve); the remaining variables are the same as those used for the solid curve in Fig. 3.10.

# EXAFS振動の構成要素

F(k) 散乱元素によって異なる[通常FEFFで計算]



重元素: 高k領域にピーク  
軽元素: 低k領域にピーク

# EXAFS振動の構成要素

R 原子間距離のフィッティング精度は0.001nm程度

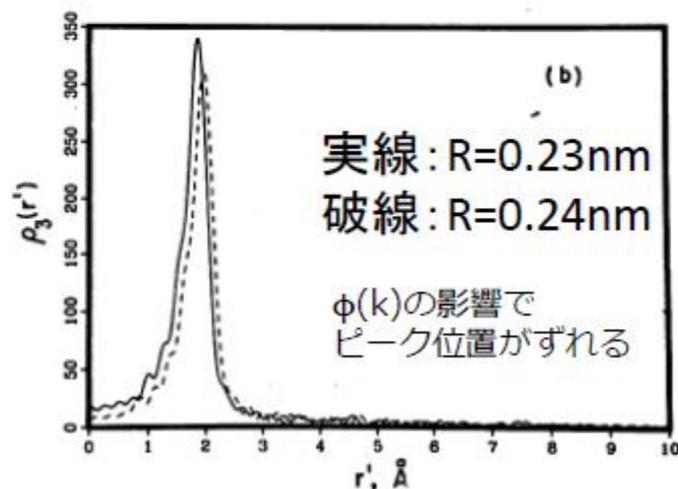
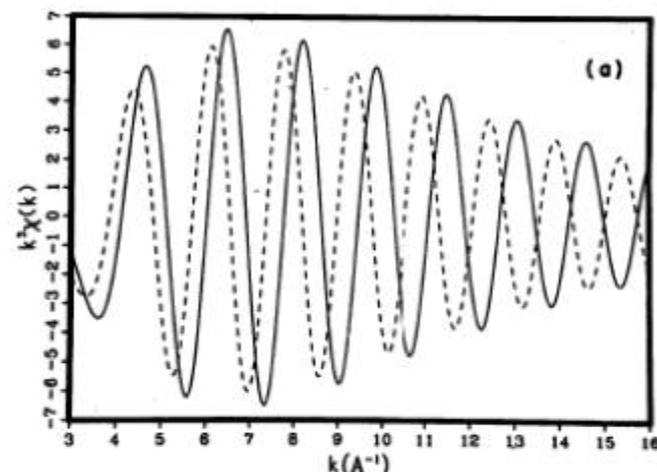
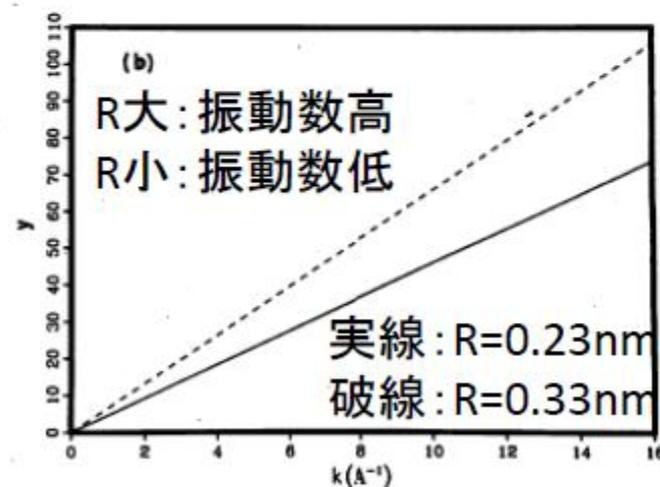
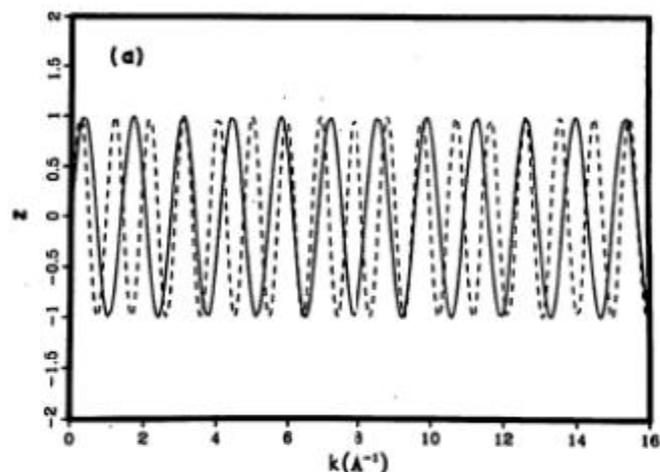
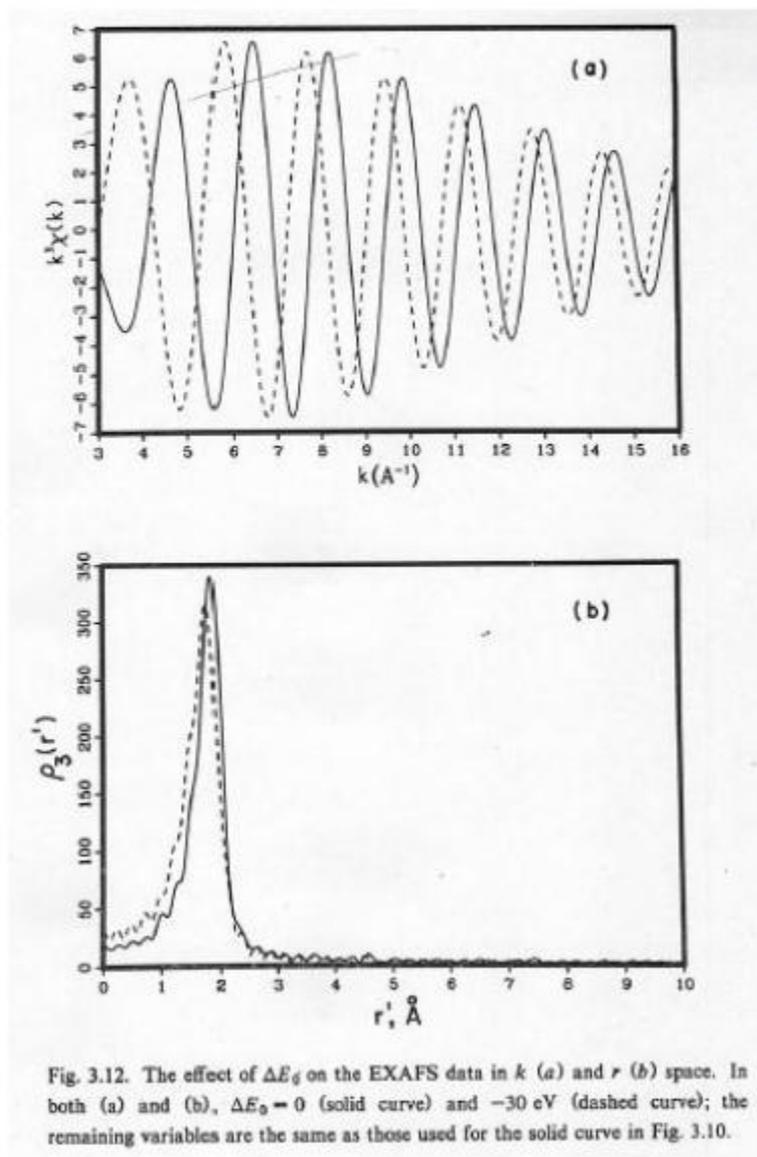


Fig. 3.1. (a) Two sine waves of different frequencies:  $z = \sin(2kr)$ ; (b) the arguments:  $y = 2kr$ . In (a) and (b),  $r = 2.3\text{\AA}$  (solid curves) and  $3.3\text{\AA}$  (dashed curves).

Fig. 3.11. The effect of the distance  $r$  on the EXAFS data in  $k$  (a) and  $r$  (b) space. In both (a) and (b),  $r = 2.3\text{\AA}$  (solid curve) and  $2.4\text{\AA}$  (dashed curves); the remaining variables are the same as those used for the solid curve in Fig. 3.10.

## EXAFS振動の構成要素

$\Delta E_0$  低k領域で大きく影響する



実線: 0 eV  
破線: -30 eV

$\Delta E_0$ が30eV変化すると  
Rが0.01nm程度異なるように  
見える

Fig. 3.12. The effect of  $\Delta E_0$  on the EXAFS data in  $k$  (a) and  $r$  (b) space. In both (a) and (b),  $\Delta E_0 = 0$  (solid curve) and  $-30$  eV (dashed curve); the remaining variables are the same as those used for the solid curve in Fig. 3.10.