

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

Software for XAFS analyses

Athena, Artemis (Ifeffit)

by a group at U. Chicago

<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/ifeffit>



REX2000

by RIGAKU corp.

<http://www.rigaku.co.jp/products/p/xdxa0020/>



Of course, there are many other softwares, and you can use what you'd like to.

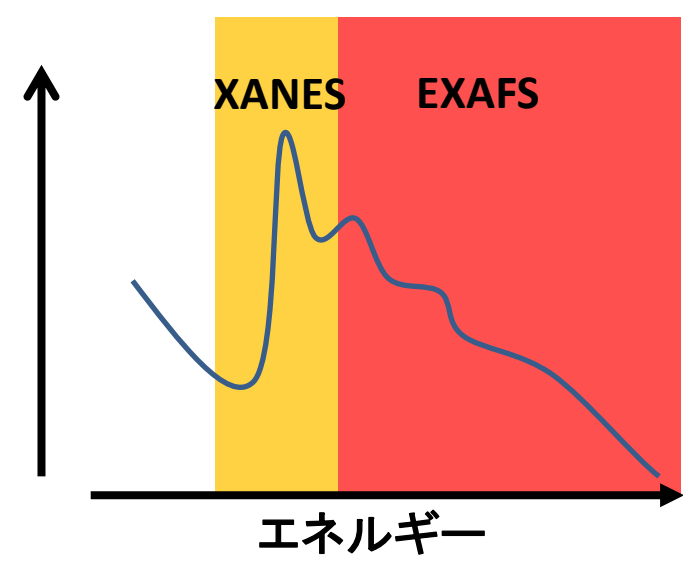
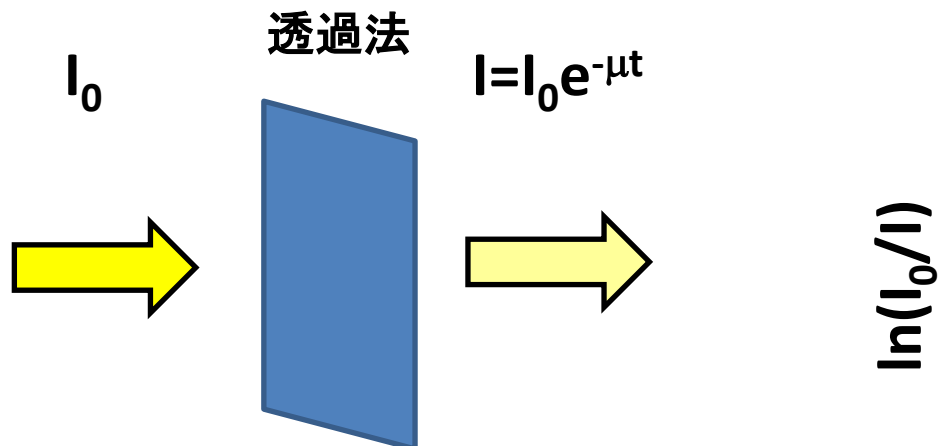
実習内容I

- 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

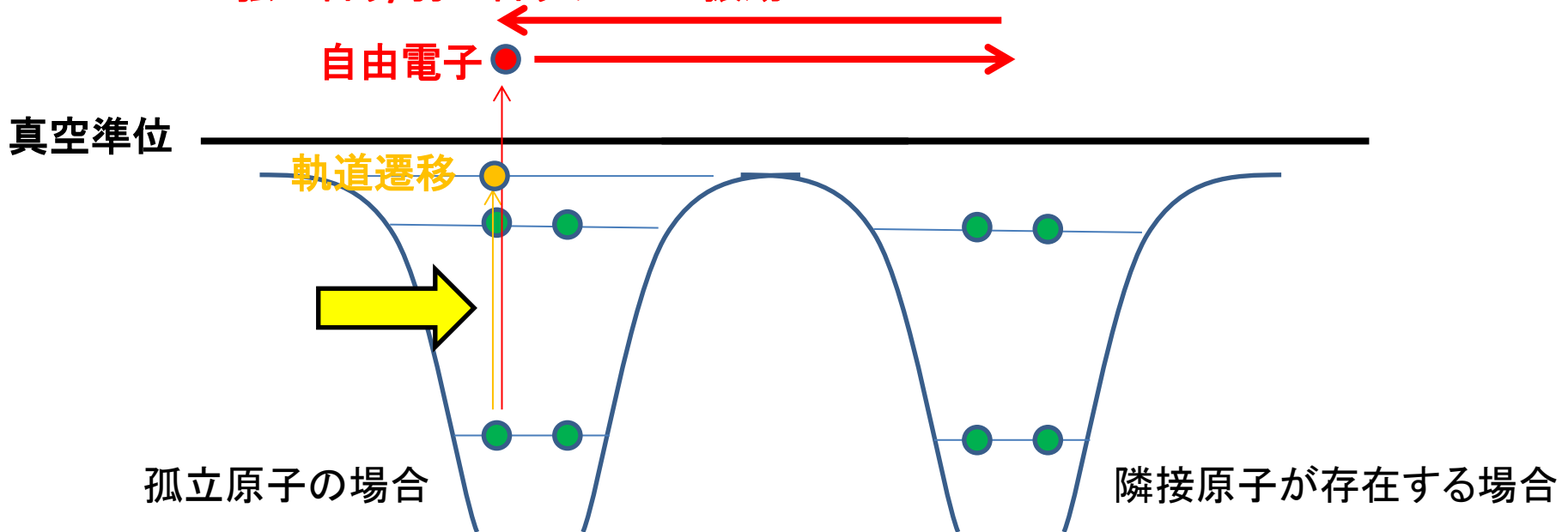
- Artemis
 - 全体の流れ
 - EXAFS解析
 - Artemis概要
 - 構造モデルの設定、feff計算設定ファイル作成
 - feff理論計算、Pathの選択
 - フィッティングパラメータの選択
 - フィッティングとその結果

XAFS原理復習(透過法)

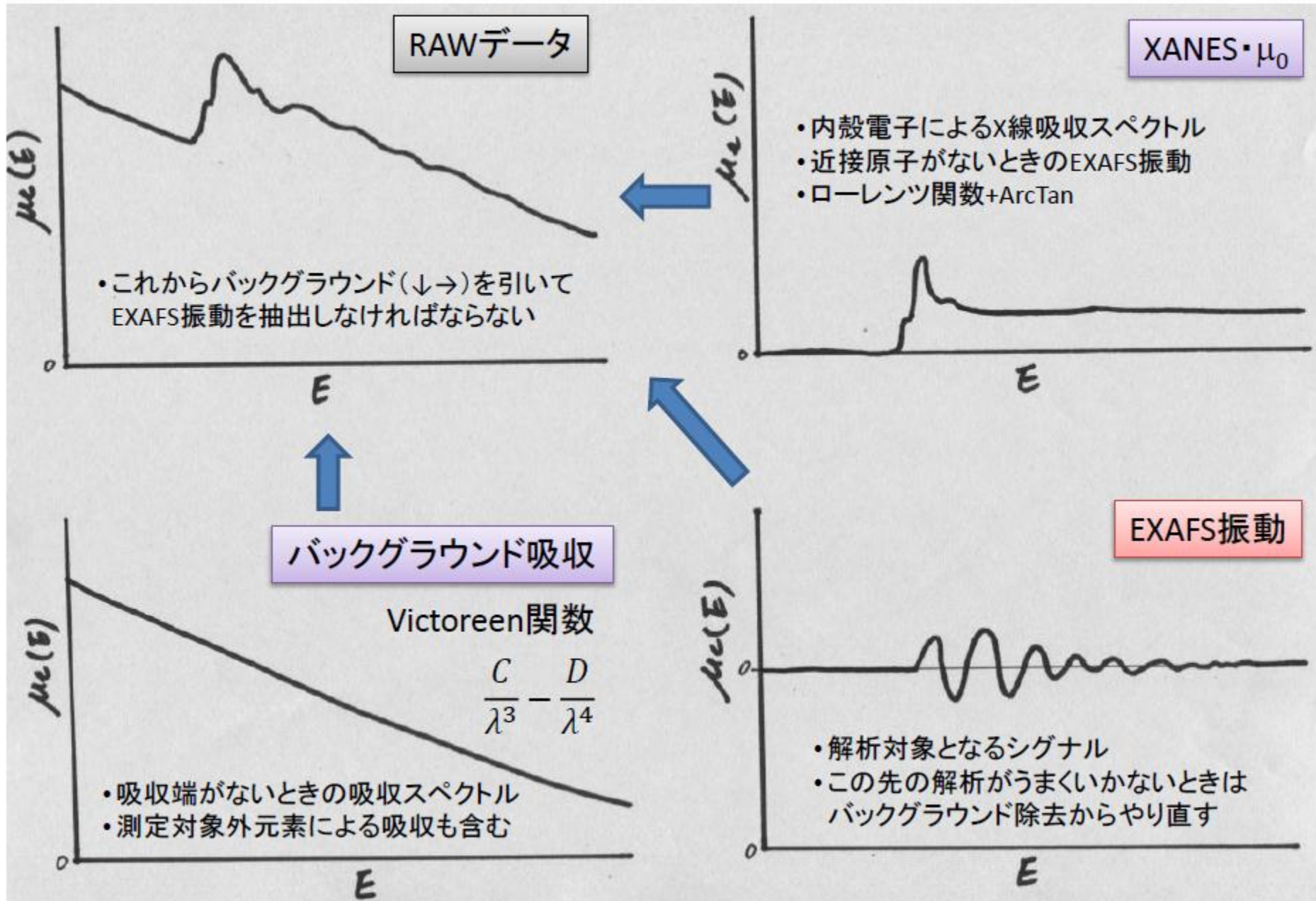


吸収端前後のX線のエネルギーで不連続に吸収量が変化

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

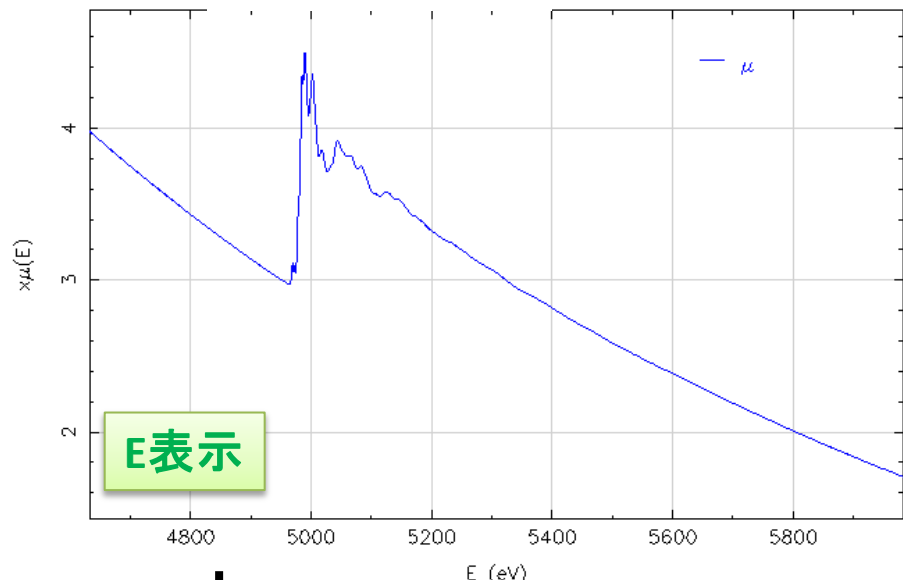


XAFSスペクトルの構成要素

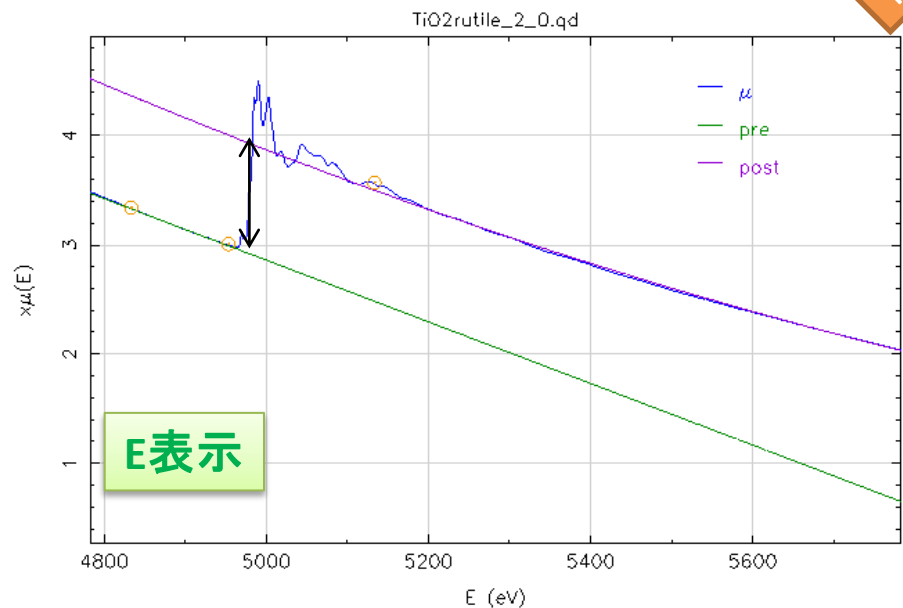


Athena

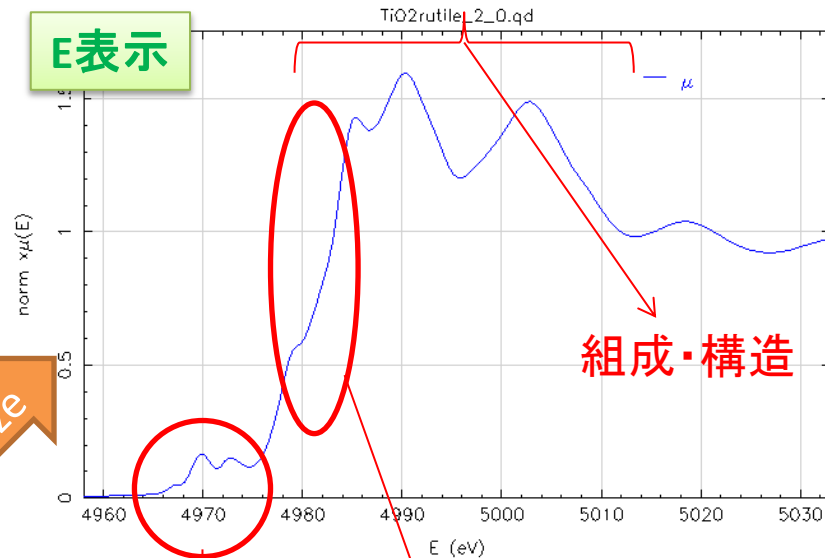
透過スペクトル



↓ Normalize設定
(プリエッジ・ポストエッジ)



XANES



対称性

価数

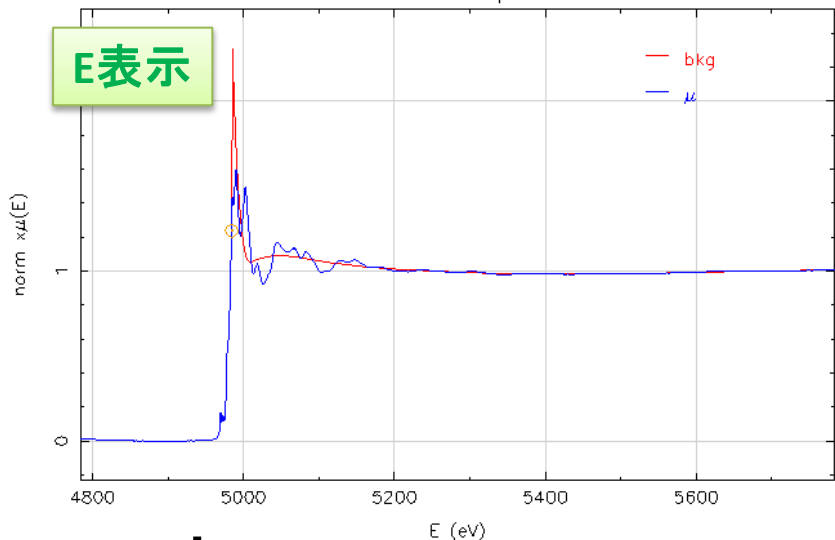
組成・構造

電子状態・構造情報

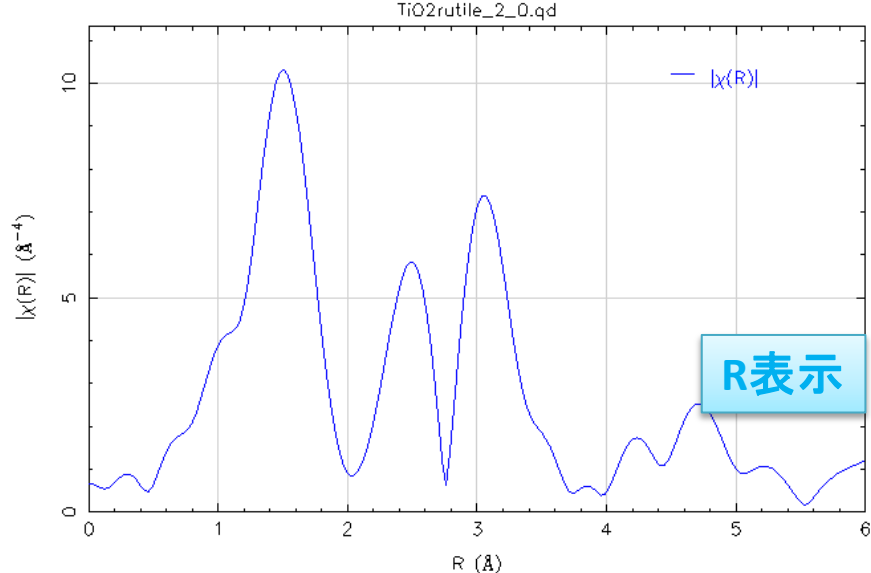
・既知試料のXANESスペクトルや理論計算をもとに未知試料を議論

・複数のXANESスペクトルがある場合はその違い・変化を観察

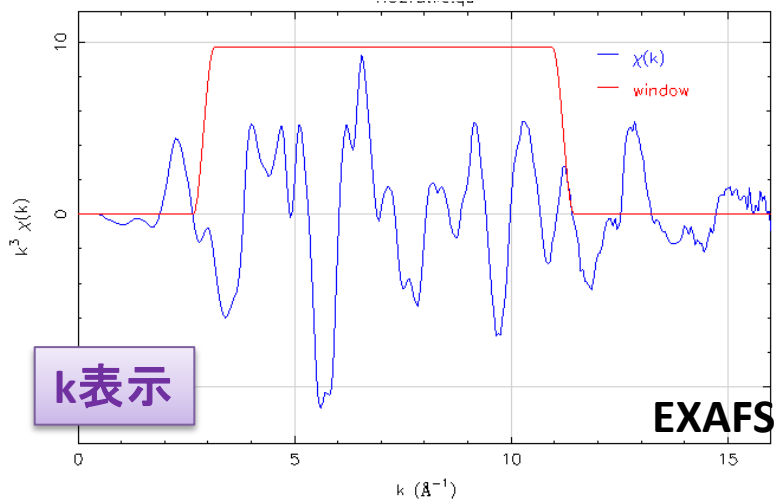
Normalize、バックグラウンド設定



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



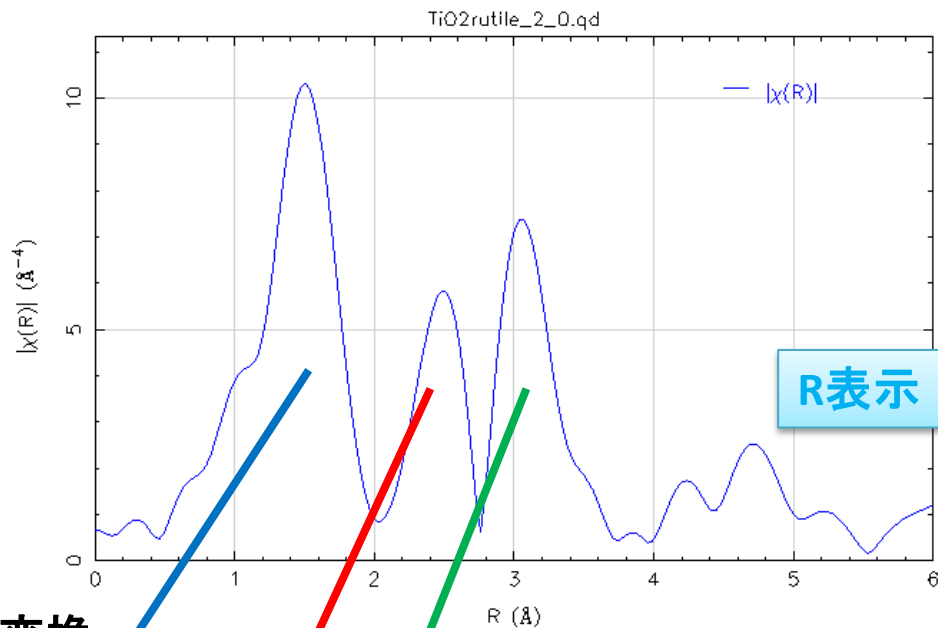
フーリエ変換

構造情報

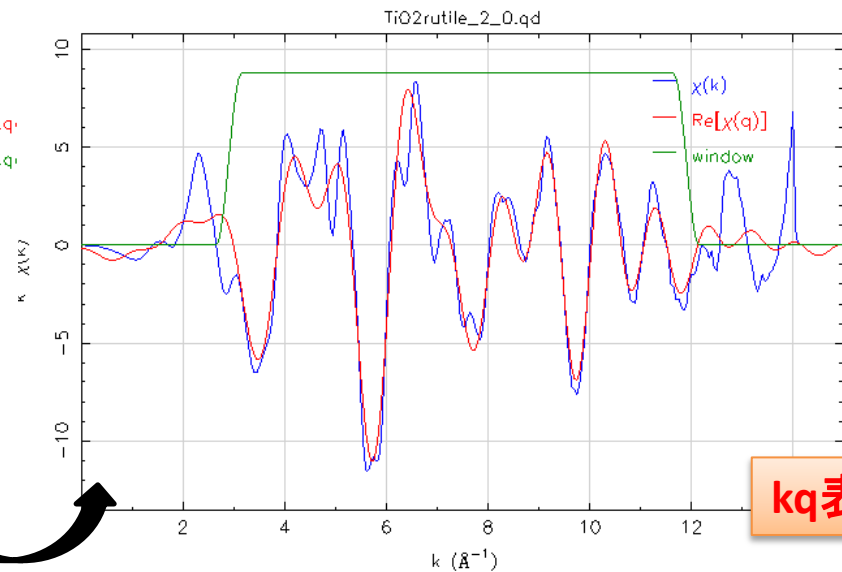
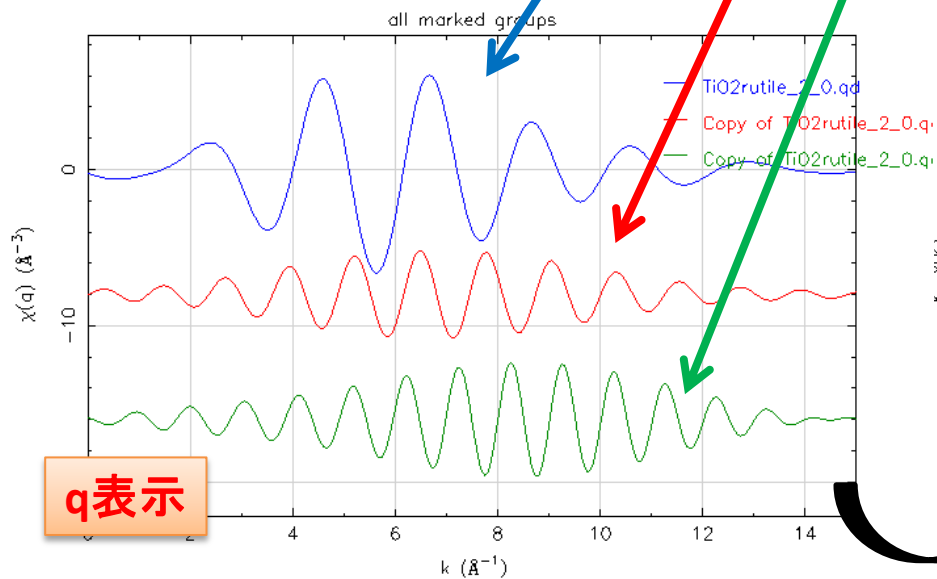
- ・既知試料との比較
- ・構造モデル+理論計算
配位子間距離(ピーク位置)、
配位数(ピーク強度)、配位元素種

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

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



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

μ_0 の推定と除去/E \rightarrow k/
kⁿ重みづけ

k表示

EXAFS関数

フーリエ変換(k \rightarrow R)

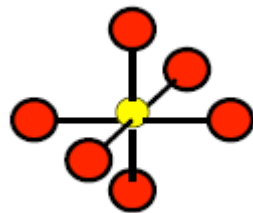
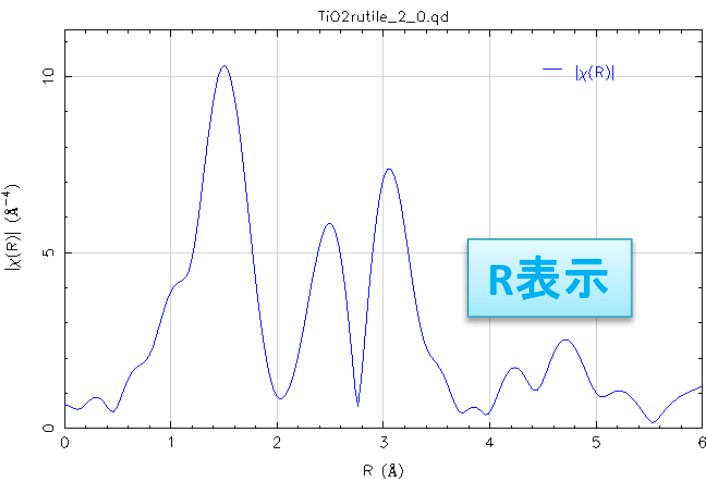
R表示

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

σ^2 : デバイワラー因子

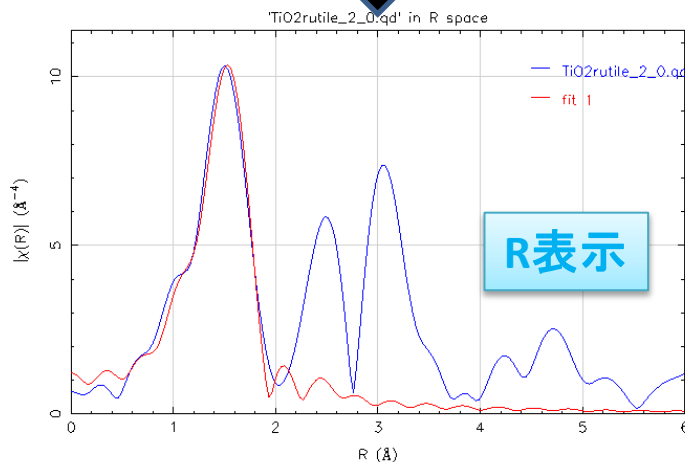
振動数

r : 原子間距離

ϕ : 位相シフト

ΔE_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

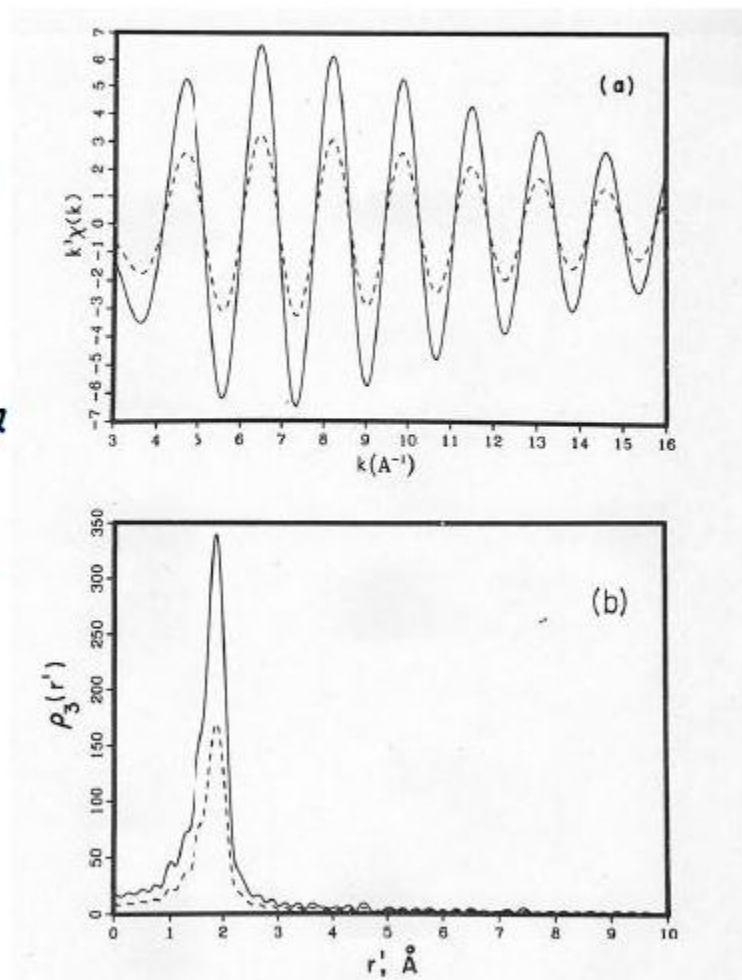
- prjファイルからのデータ読み込み
- 推定構造データの読み込み
- feff.inpファイルの作成
- feff計算実行
- パス(シェル)の選択
- 変数の定義
- フィッティング、物理量の取得

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

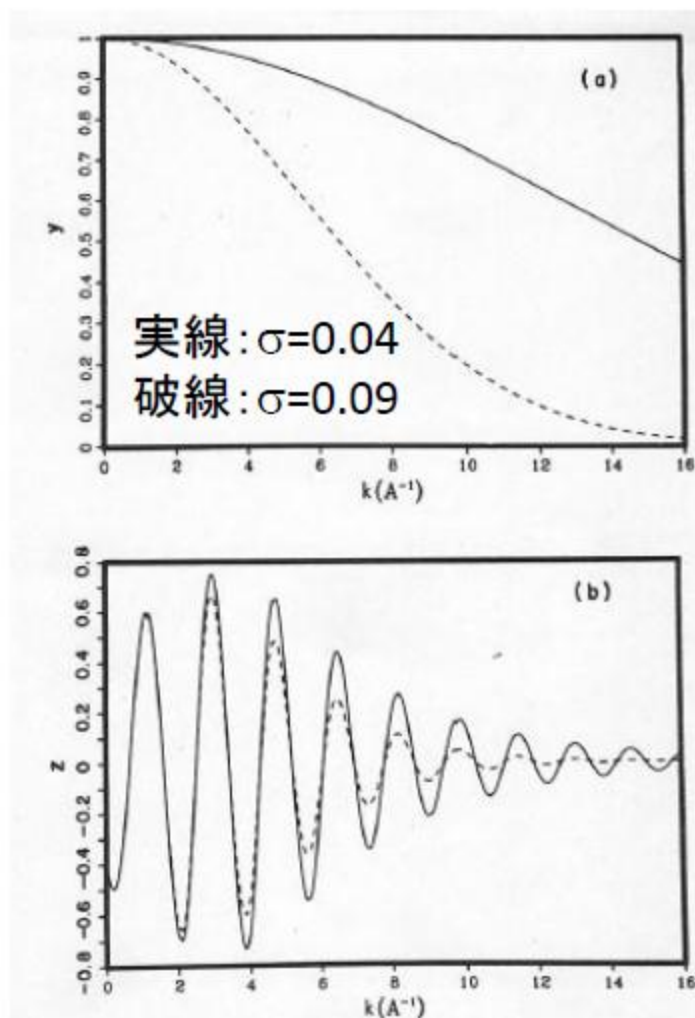


Fig. 3.7. (a) Two exponential damping functions $y = e^{-2\sigma^2 k^2}$ where σ is the Debye-Waller factor; (b) the solid curve in Fig. 3.6 has been multiplied by the Debye-Waller damping factor to give $z = N F(k) e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2kr + \phi(k))$. In both (a) and (b), $\sigma = 0.04 \text{\AA}$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

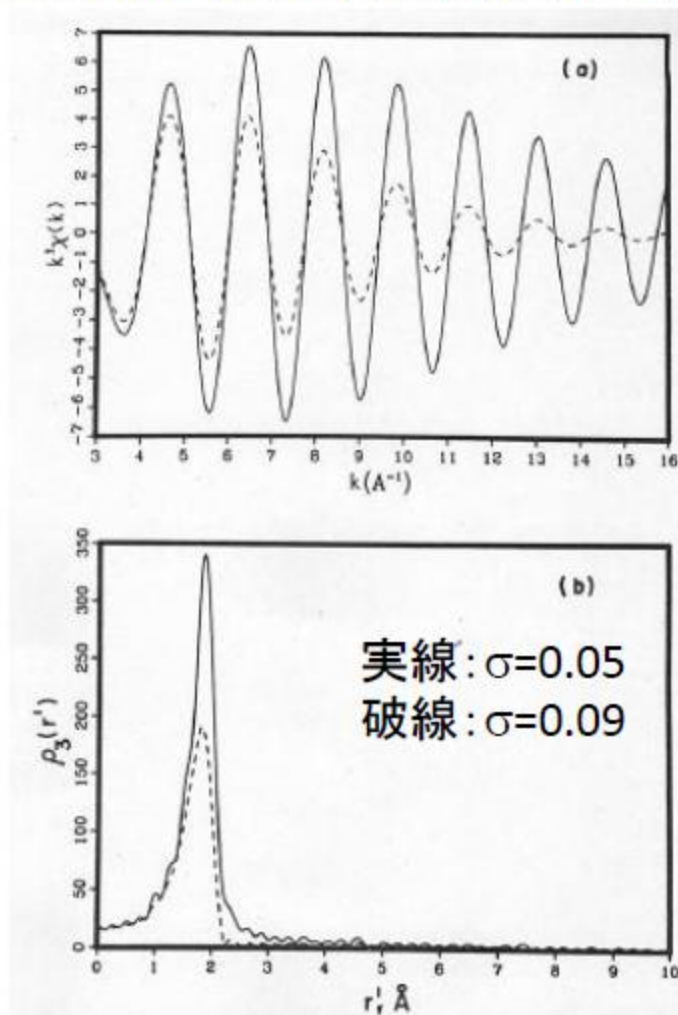
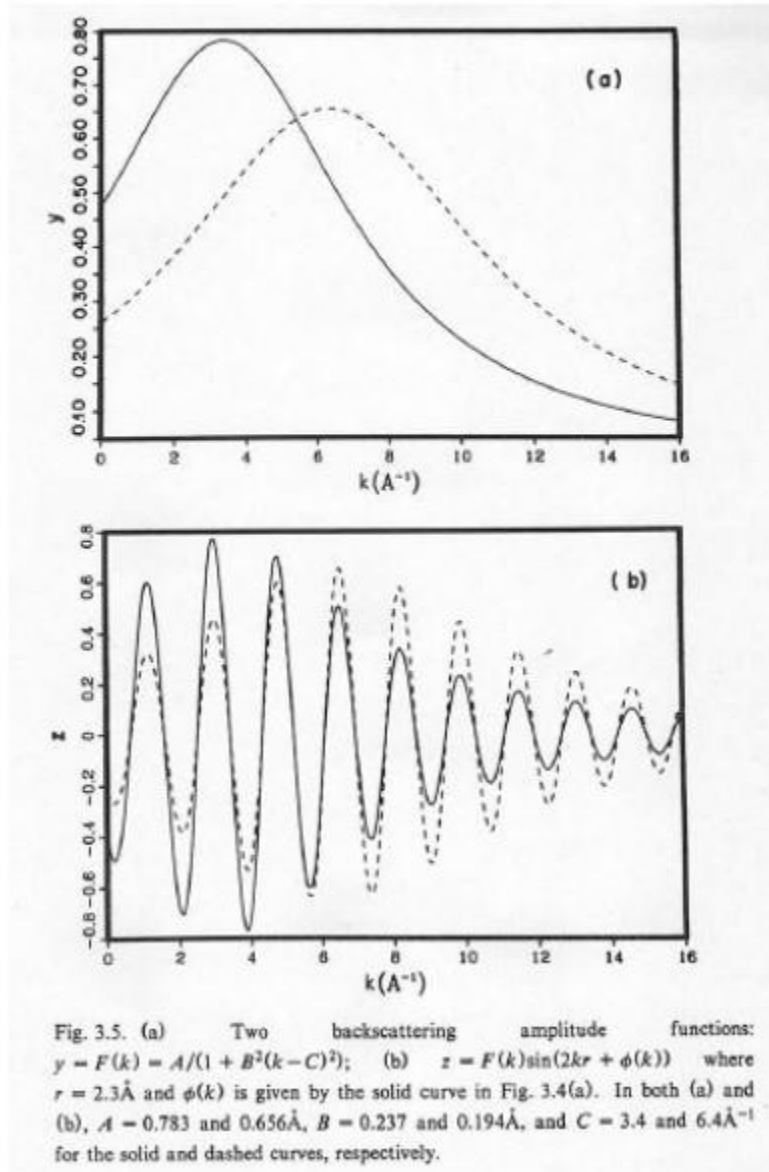


Fig. 3.14. The effect of the Debye-Waller factor σ on the EXAFS data in k (a) and r (b) space. In both (a) and (b), $\sigma = 0.05$ (solid curve) and 0.09 (dashed curve); the remaining variables are the same as those used for the solid curve in Fig. 3.10.

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

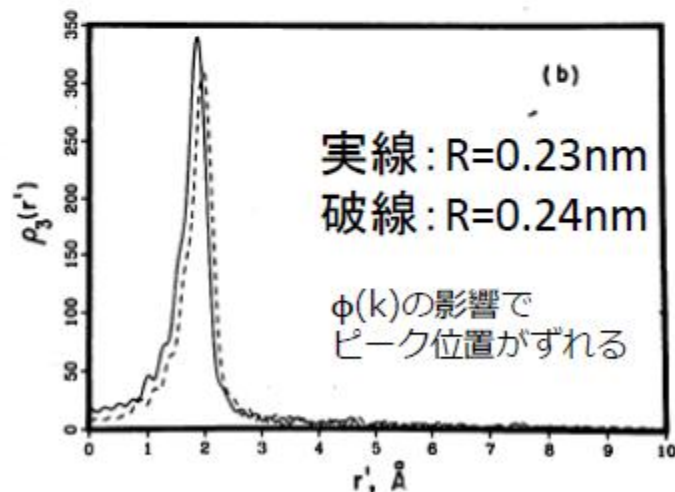
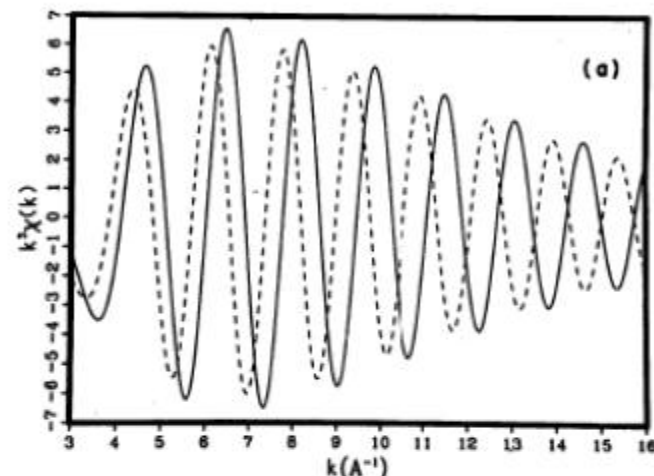
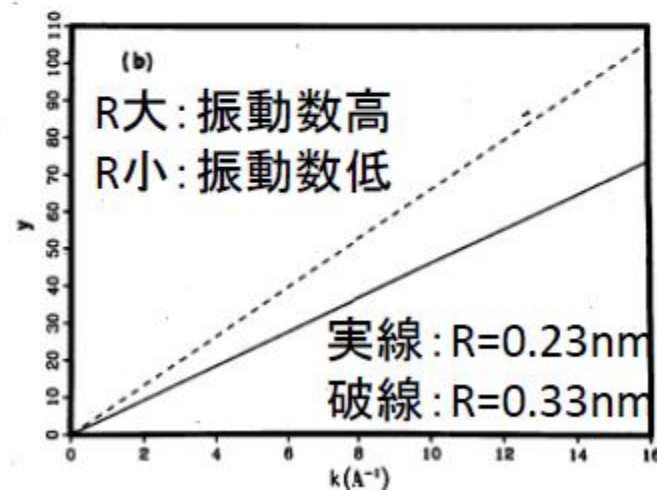
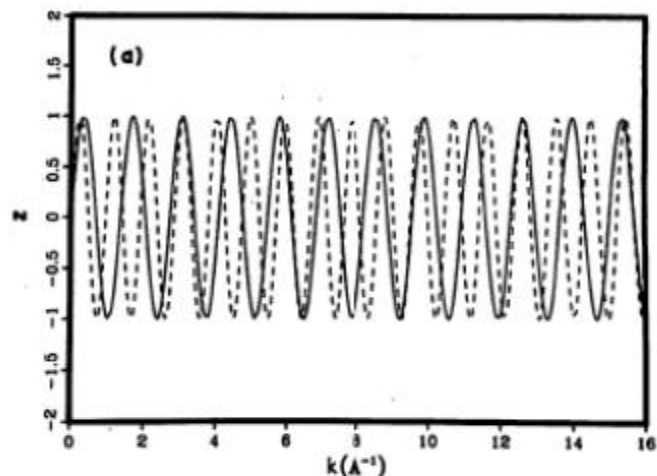
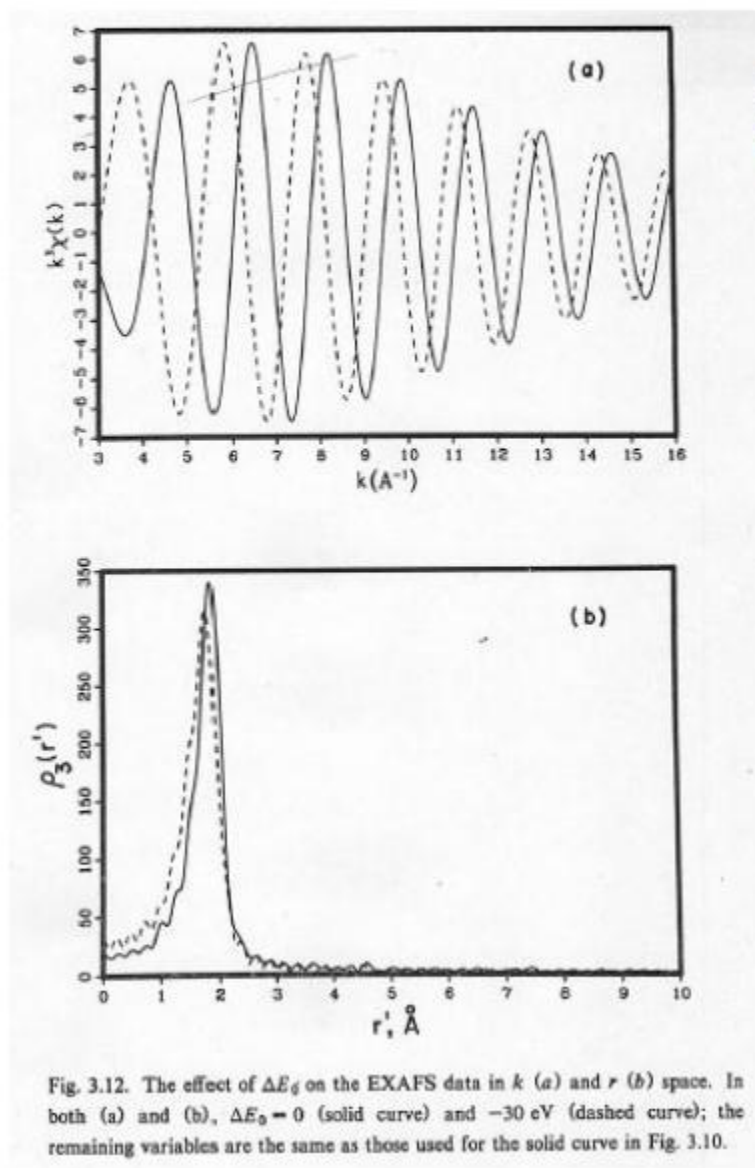


Fig. 3.1. (a) Two sine waves of different frequencies: $z = \sin(2kr)$; (b) the arguments: $y = 2kr$. In (a) and (b), $r = 2.3\text{\AA}$ (solid curves) and 3.3\AA (dashed curves).

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\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

ΔE_0 低k領域で大きく影響する



実線: 0 eV
破線: -30 eV

ΔE_0 が30eV変化すると
Rが0.01nm程度異なるように
見える