

XAFS解析の第一歩

物質構造科学研究所 放射光実験施設
基盤技術部門 技師 仁谷浩明

講師紹介



- 仁谷浩明(にたにひろあき)@京都府伊根町
- 阪大・原子力→学振PD→AIST・関西→KEK・PF(助教→技師)
 - XAFS歴 22年
 - 2009年から12CとNW10Aの主担当
XAFSビームライン全体のシステム開発(ハードもソフトも)
 - 2023年から技師へ転職
PF全体のIT関係全般、全ビームラインの遠隔操作システム整備など
- XAFSの実験システムも引き続き担当
 - 要望があれば(できるだけ)対応します

はじめに

- 今回使用するAthena/Artemisはデータを読み込ませるとAIが自動で解析してくれるようなツールではありません！
 - XAFS解析の原理がわかっているならば手計算でも可能です
 - 時短のための計算マクロ集みたいなものだと思います
 - XAFS解析の原理がわかっていないと正しい結果が出ません
-
- XAFS解析の流れ→ツールの使い方→実際のデータ解析

実習だけどあまり触る時間はないかも

XAFS解析ツール

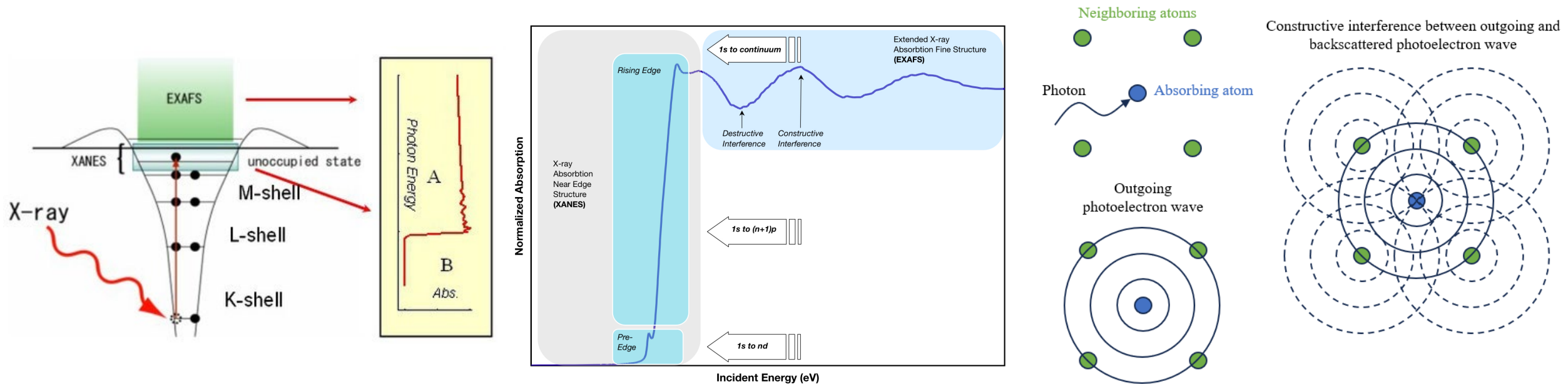
- Demeter: Demeter is a comprehensive system for processing and analyzing X-ray Absorption Spectroscopy data.
- 源流はFEFF (<https://feff.phys.washington.edu/>)
 - XANESの計算を行うのであれば現在もFEFF9が現役
- FEFFのEXAFS解析フロントエンドとしていFEFFIT、IFEFFIT
 - 現在はLarchへ (<https://xraypy.github.io/xraylarch/>)
- IFEFFITのGUIフロントエンドとしてAthena、Artemis
 - IFEFFITの機能はパッケージに内包

Demeter (Athena/Artemis) の準備

- 公式Website: <https://bruceravel.github.io/demeter/>
 - 現時点での最新版は 0.9.26 (Windows版パッケージ)
- ソフトウェアはPerl言語で動きますが
動作に必要な環境はすべてパッケージにまとまっています
- マルチバイト文字(ひらがな漢字)非対応です
 - 特にWindowsのユーザー名が日本語の方はインストール先の変更が必要になる場合あり
 - 読み込ませるデータも日本語の入ったフォルダ、ファイルはNG

XAFS解析

- XAFS = XANES + EXAFS
 - それぞれ解析方法が異なる = 現象そのものが異なる
 - 2種類の実験データが繋がって出てきていると考える



XANES解析

- 内殻電子の励起
 - 空き電子準位の具合によってX線吸収スペクトルが変化する
 - 原子の価数が変わると空き電子準位の状況が変わる
 - 原子価が変わるとXANESスペクトルが変わる
- 基本は絵合わせ（パターンマッチ）
 - 元素・価数・対称性+ α が同じであれば同じスペクトルになるはず
 - 混ざり物の場合は原子数比で足し合わせた合成スペクトルになる
 - XRDの結晶相同定をイメージしていただけるとよい
- スペクトルからピークの起源を探る場合は電子構造計算が必要
 - FEFFやGaussian、DV-X α 、WIEN2kなどの理論計算ツールがある

測定データの確認

- 9809フォーマット(事実上の国内統一フォーマット)

施設・BL名

9809 KEK-PF BL12C↓
Cufoil.std 19.03.08 10:51 - 19.03.08 11:12 Serial#KEKPF-BL12C_022827↓

測定環境

Cu foil↓
Ring : 2.5 GeV 419.8 mA - 420.0 mA↓
Mono : Si(111) D= 3.13551 Å Initial angle= 12.71850 deg↓
BL12C Transmission(2) Repetition= 1 Points= 760↓
Param file : Std-EXAFS energy axis(2) Block = 4↓

測定パラメータ

Block	Init-Eng	Final-Eng	Step/eV	Time/s	Num↓
1	8475.30	8930.30	6.50	1.00	70↓
2	8930.30	9080.45	0.35	1.00	429↓
3	9080.45	9480.45	2.50	1.00	160↓
4	9480.45	10080.45	6.00	1.00	101↓

データ部

Ortec(-1) NDCH = 3↓
Angle(c) Angle(o) time/s 2 3↓
Mode 0 0 1 2↓
Offset 0 3930.100 4236.000↓
13.49023 13.49030 1.00 5838172 6281169↓
13.47969 13.47970 1.00 5814093 6264287↓
13.49010 13.49000 1.00 5705150 6250004↓

エクセルなどでグラフを書くには

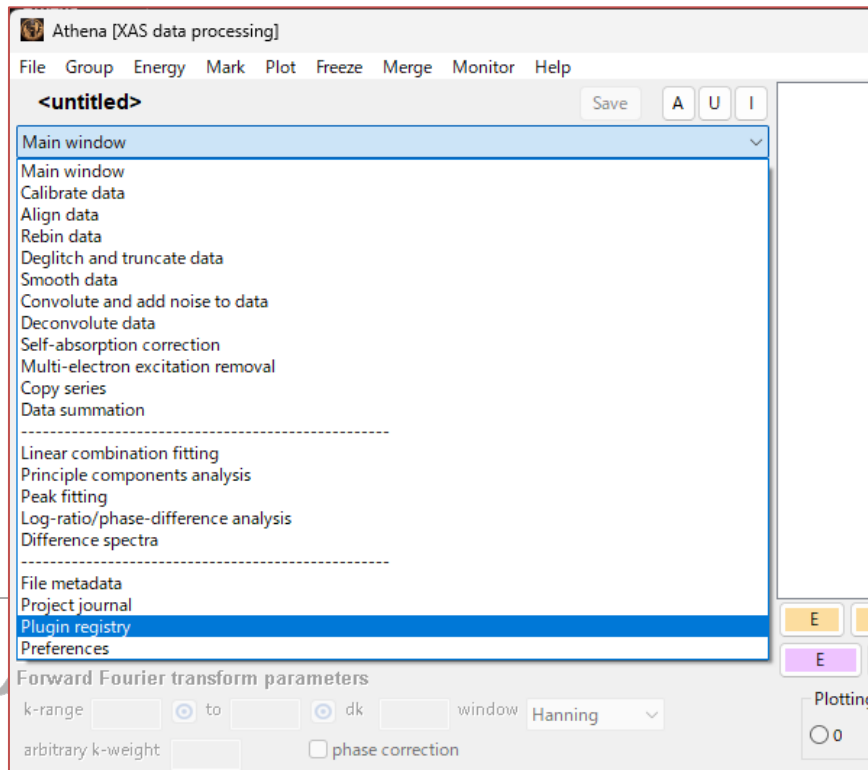
$$\text{透過法: } \mu t = \ln \frac{I_0}{I_1} \quad \text{蛍光法: } \mu t = \frac{I_1}{I_0}$$

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

ブラッグ角(計算、実測)、積算時間、I0強度、I1強度

測定データをAthenaで読む準備

- X線エネルギーは分光器のブラッグ角表記
 - Athenaでは読めないなので角度→エネルギーの変換が必要
 - 自動変換処理プラグインが同梱されています



- ☐ LNLS : XAS beamlines at the LNLS
- ☐ Lytle : the Lytle database file stored by encoder value
- ☒ PFBL12C : Photon Factory, SPring8, SAGA, and Aichi XAS Beamlines
- ☐ SPEC : ESRF SPEC format
- ☐ SRS : XAS beamlines from the old SRS at Daresbury
- ☐ SSRLA : ASCII data from the SSRL XAFS Data Collector

1. Athenaを起動
2. プルダウンメニューから「Plugin registry」
3. PFBL12C にチェックを入れる
4. プルダウンメニューから「Main window」

* PFBL12Cという名前ですが、全施設・BL共通です

測定データをAthenaで読む

- 上部「File」メニューから「Import data」

- 読みたいファイルを選択(D&D可)

- 日本語フォルダ・ファイルはNG

- インポート設定(透過法)

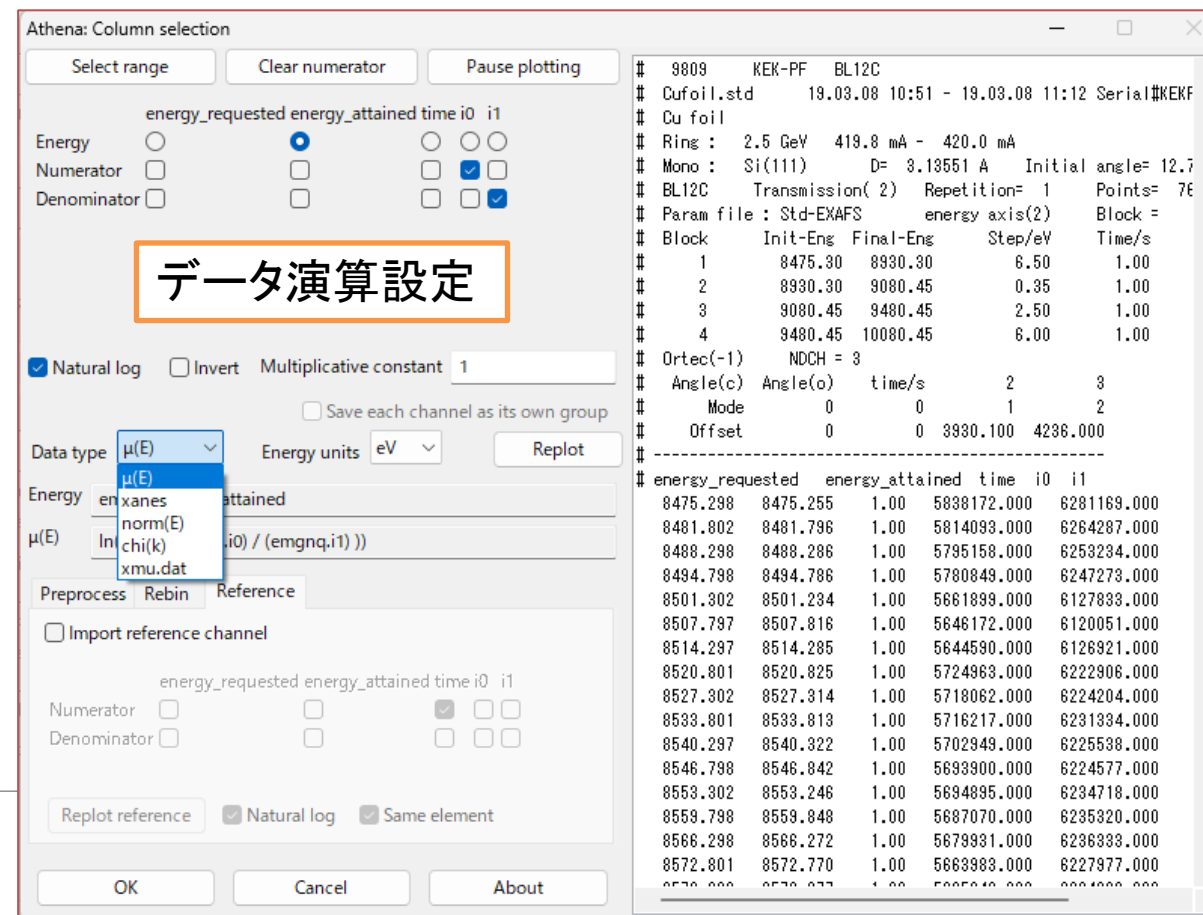
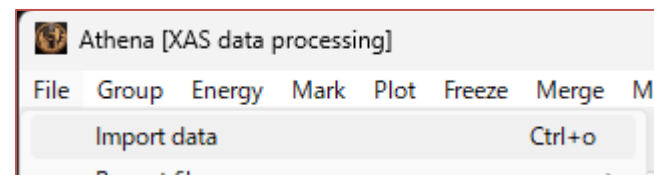
- Natural log

- Data type: $\mu(E)$

- デフォルトは透過法モードで計算する設定が入る

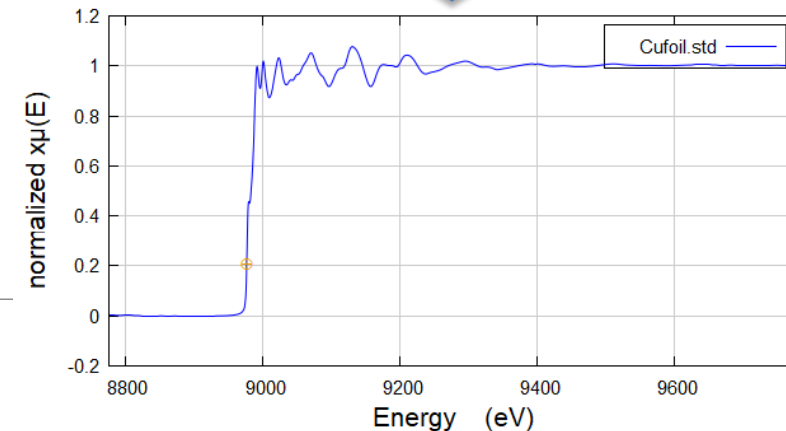
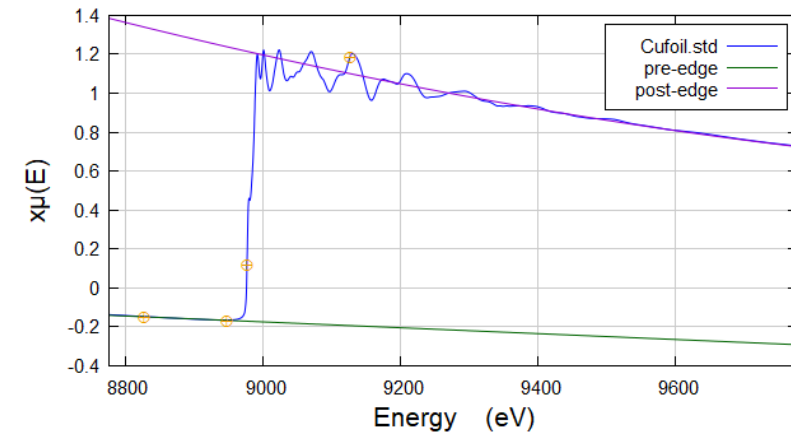
$$\mu t = \ln \frac{I_0}{I_1}$$

- 計算式を変更する場合はグラフで結果を見ながら



データの規格化

- 測定したデータは条件によってエッジジャンプの大きさやバックグラウンドの入り方が大きく異なる
 - そのままではデータ間の比較ができない
 - 同一試料の経時変化比較などはそのままでも良い
 - データを規格化
 - 生スペクトルからバックグラウンドを引き算
 - エッジジャンプが1となるように伸縮
 - かなり経験値に左右されるが極めて重要



規格化パラメータ①

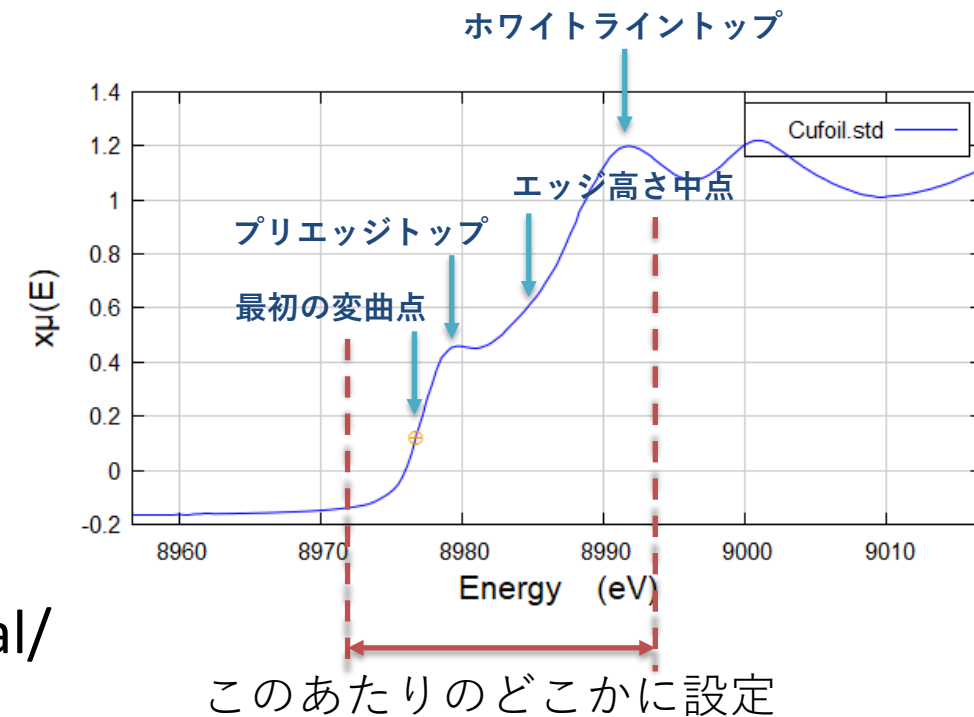
- E0: エッジジャンプの位置
 - 多少ずれていても問題なし
 - 立ち上がりからホワイトラインまでのどこか
 - そもそもE0の定義がない
 - シリーズ測定のものと同じ値がよい
 - エネルギー範囲指定がE0基準のため
 - 特にこだわらなければ文献値
 - XAFS実験ステーション利用の手引き
<https://pfxafs.kek.jp/xafs-experiment/manual/>

Normalization and background removal parameters

E0 8976.761 ☐ Normalization order ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3

Pre-edge range -150,000 ☐ to -30,000 ☐ ☒ Flatten normalized data

Normalization range 150,000 ☐ to 1003,642 ☐ Edge step 1,385,875.6 ☐ fix



規格化パラメータ②

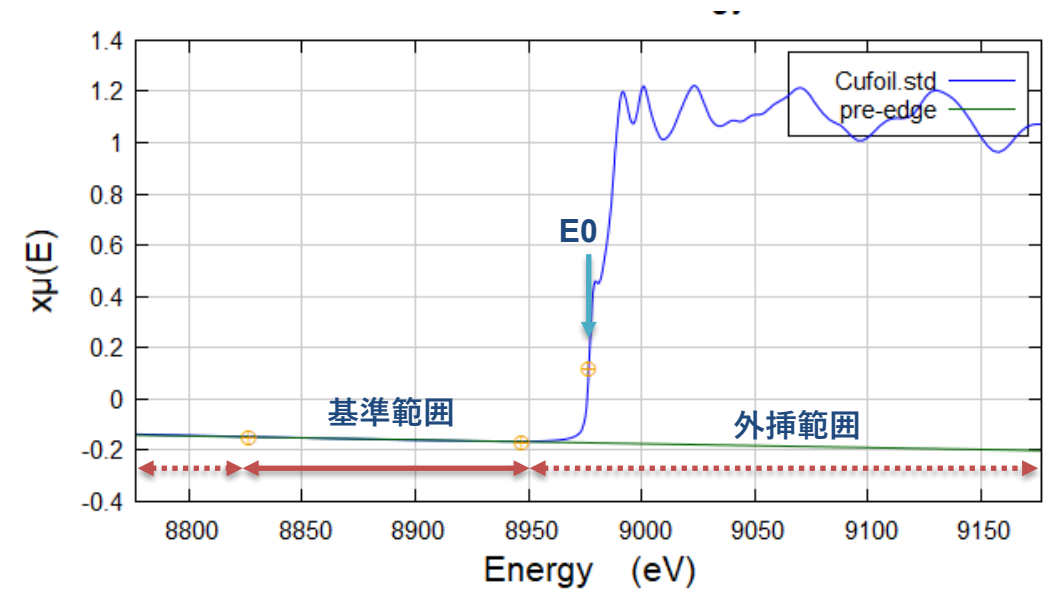
- Pre-edge range :
 - 吸収端がないときの吸収スペクトル
 - スペクトル全体から引き算する
 - 通常は既定値で問題ないがデータの質が悪い場合などは調整
 - 特にEnd側がエッジを踏んでないか確認
 - 実験時に吸収端よりある程度前方を測定しておくことが重要

Normalization and background removal parameters

E0 8976.761 ☐ Normalization order ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3

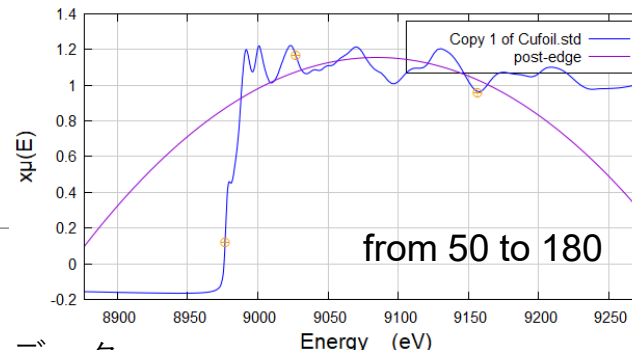
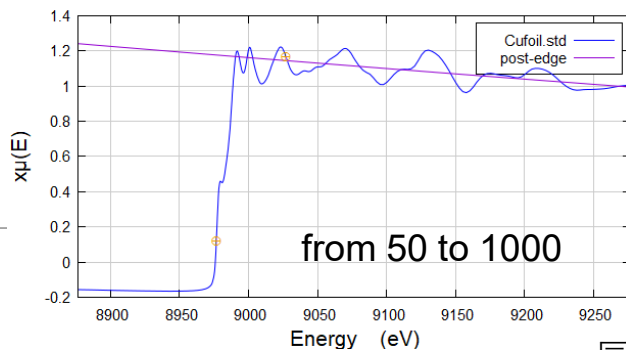
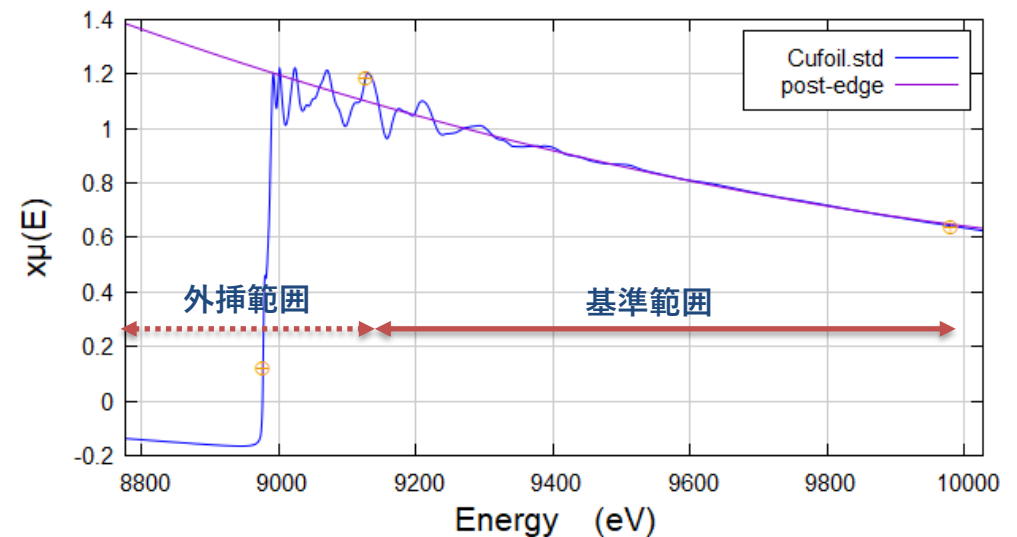
Pre-edge range -150,000 ☐ to -30,000 ☐ ☒ Flatten normalized data

Normalization range 150,000 ☐ to 1003.642 ☐ Edge step 1.3858756 ☐ fix

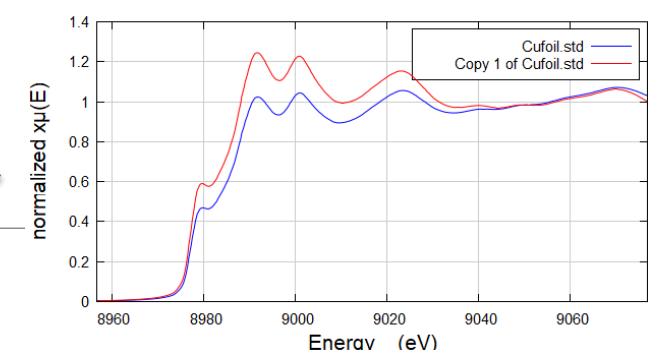


規格化パラメータ③

- Normalization range:
 - ジャンプ高さを1にするための基準線
 - 最適値を見つけるのは難しい
 - データが十分後方まであれば既定値でOK
 - XANES解析しかしない測定でも荒くでいいのでEXAFS領域まで測定しておくことが重要

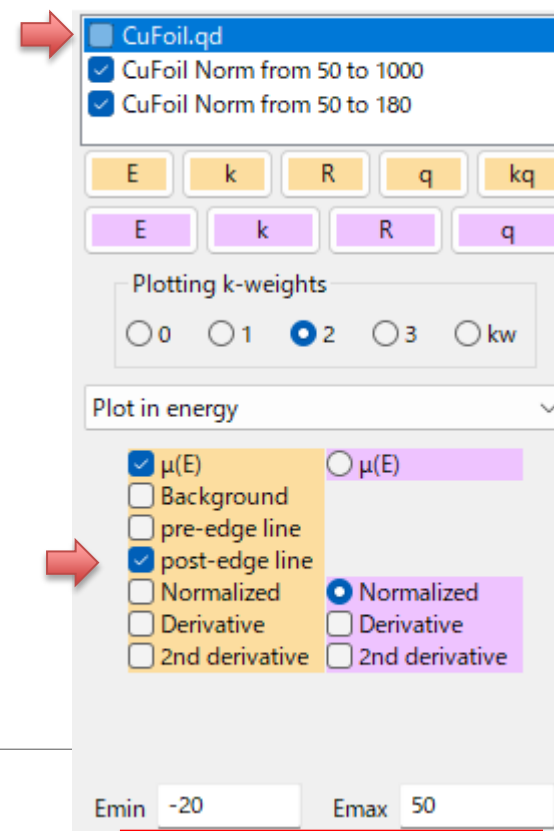


規格化



XANESプロット

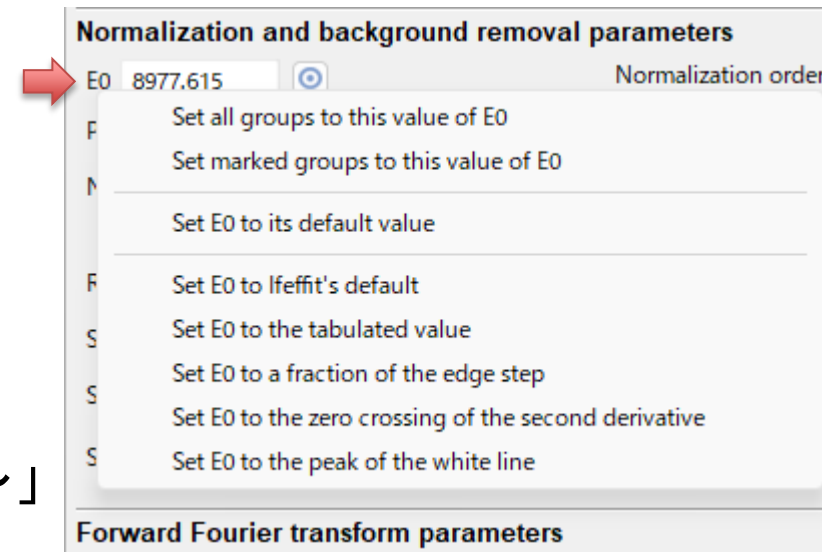
- XANES領域プロットはだいたい $-20 < \text{Edge} < +50 \text{ eV}$ ぐらい
 - 右下の表示領域に数値を直接入れるのが早い
 - データそのものをカットしているのではないので注意
 - その機能は「Deglitch and truncate data」内にある
- プロットしたいデータのタイトルをクリックで反転させ黄色いボタン群でシングルデータプロットとなる
 - チェックボックスではない
 - 横軸エネルギーのプロットは「E」ボタン
 - プロットの種類や補助線の有無が選べる
 - 通常のXANESプロットは「Normalized」にチェック
 - チェックを入れない場合は規格化処理前の生データとなる



表示領域設定

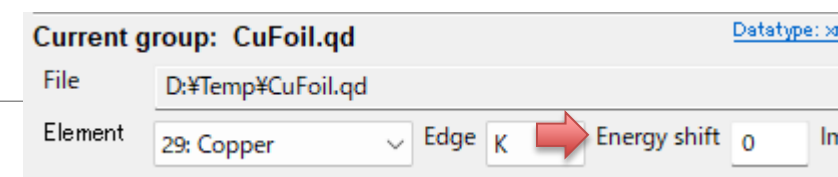
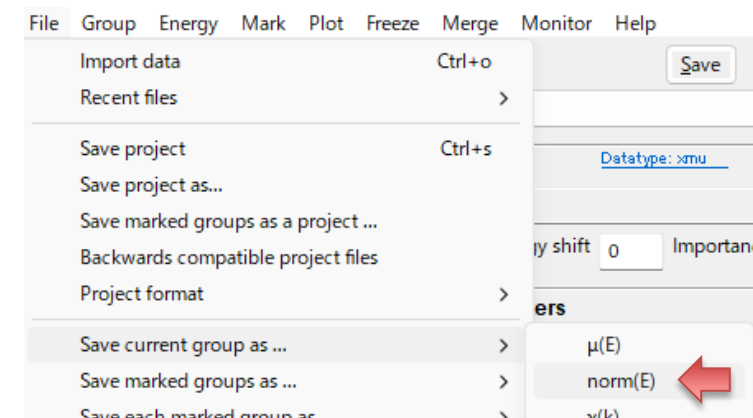
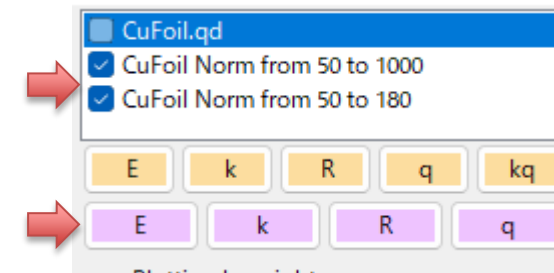
複数データ処理

- すでにデータを読み込んでいる状態でさらに「Import data」もしくはD&Dするとインポート画面を経てデータリストに追加される
- それぞれのデータは個別に規格化パラメータやフーリエ変換パラメータを持つ
- パラメータをデータ間で統一するには
 - 基準となるデータでパラメータを設定
 - パラメータの項目名(E0やPre-edge range)を右クリックでコピーメニューが出る
 - 全データでパラメータを揃えたければ「Set all group to～」
 - 特定のデータにのみコピーしたい場合はデータ名の横のチェックをいれてから「Set marked group to～」



複数データプロットとエクスポート

- 複数データを同時プロット(重ね書き)する場合は表示したいデータの左にあるチェックを入れて紫色のボタンを押す
 - その他はシングルデータ時と同じ
- 表示データが数字で欲しいとき
 - 「File」メニュー内の「Save current～」
 - 規格化後のデータは「norm(E)」
 - 複数データを同時に保存したい場合は「Save marked～」
- データ間のエネルギー軸がずれているとき
 - 各データの「Energy shift」項にずれているエネルギーを入力する
 - どれくらいずれているかは同じ試料の測定結果などから判断する
 - 同じデータを測定していないのであれば「詰み」、そのための標準試料測定
 - 測定開始時にエネルギーキャリブレーションを行っていれば何も気にする必要はない
 - ただし他人のデータを比較する場合は必要になる



norm(E) エクスポートデータ

- シングルデータの場合 (.xmu)
 - ヘッダ部には規格化の際のパラメータなどの詳細がある
 - エネルギー、吸収係数($\mu(E)$)、バックグラウンド(EXAFS用)、プリエッジバックグラウンド、ポストエッジバックグラウンド、一次微分、二次微分、I0強度、 $\chi(E)$ の順にデータが並ぶ
 - XANESプロットするだけならエネルギー vs 吸収係数でプロットすれば良い

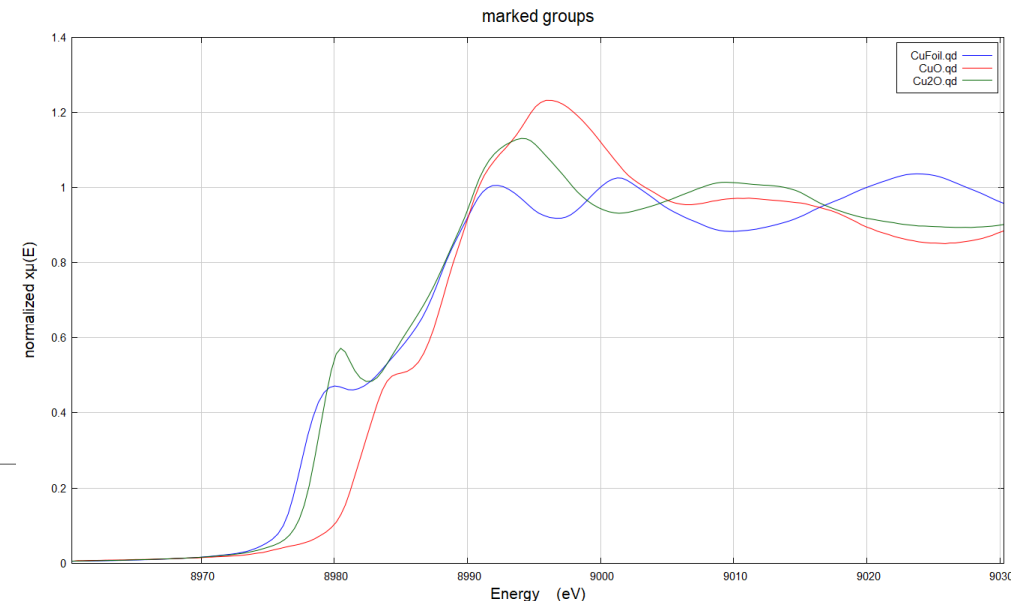
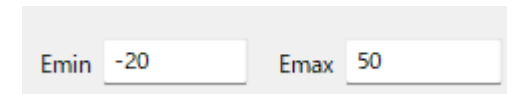
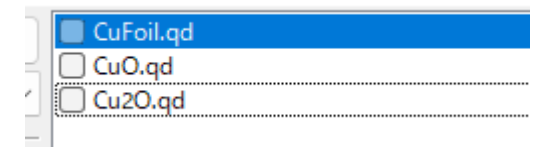
#	e	xmu	bkg	pre_edge	post_edge	der	sec	i0	chie		
40											
41	8477.9130	-0.25611351E-01	-0.25611351E-01	-0.48058757E-01	1.9659857	-0.35793870E-03	0.18610294E-03	2027512.0	0.0000000		
42	8478.2900	-0.25746294E-01	-0.25746294E-01	-0.48117978E-01	1.9655790	-0.28777789E-03	0.16541182E-03	2030552.0	0.0000000		
43	8478.6600	-0.25826321E-01	-0.25826321E-01	-0.48176100E-01	1.9651798	-0.23437607E-03	-0.22124673E-03	2029912.0	0.0000000		
44	8479.0000	-0.25912487E-01	-0.25912487E-01	-0.48229352E-01	1.9649142	-0.14464182E-03	-0.20055550E-03	2029552.0	0.0000000		

- マルチデータの場合 (.norm)
 - エネルギー、第一データの吸収係数($\mu(E)$)、第二データの吸収係数($\mu(E)$)、...

```
1 # XDI/1.0 Demeter/0.9.26
2 # Demeter.output_filetype: multicolumn normalized mu(E)
3 # Element.symbol: Cu
4 # Element.edge: K
5 # Column.1: energy eV
6 # Column.2: CuFoil_Norm_from_50_to_1000
7 # Column.3: CuFoil_Norm_from_50_to_180
8 # -----
9 # energy CuFoil_Norm_from_50_to_1000 CuFoil_Norm_from_50_to_180
10 8477.9130 0.14188290E-01 0.15989012E-01
11 8478.2900 0.14140429E-01 0.15935076E-01
```

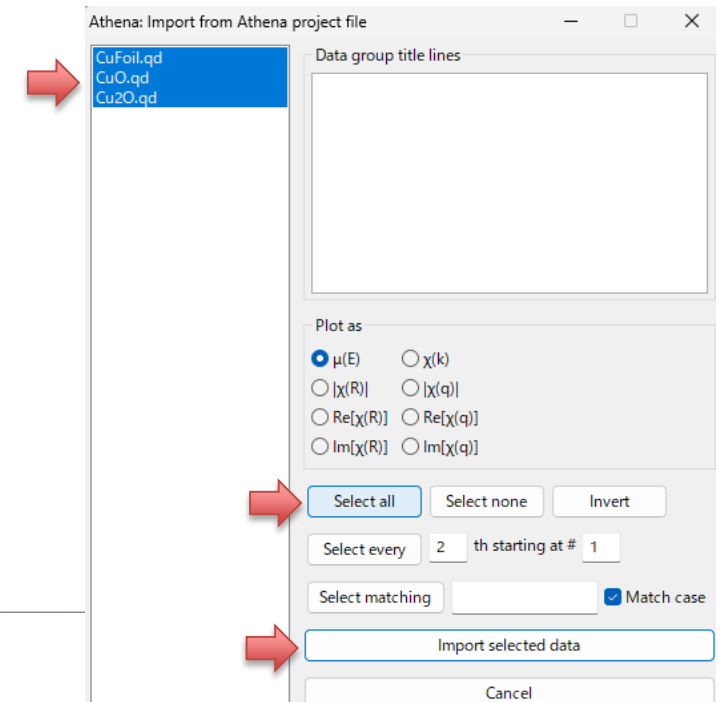
(実習) Cu化合物のXANES解析①

- CuFoil.qd、CuO.qd、Cu2O.qdファイルを読み込む
 - 1つ1つ読んでもよいし、まとめて読んでもよい
- CuFoilを選択して規格化パラメータを調整する
 - E0を8980.3に設定(手入力)
 - E0を右クリックして「Set all group～」
 - 他のデータを選択して数字が変わっていることを確認
- データをプロットする
 - プロット範囲を Emin: -20、Emax: 50に設定
 - 3つのデータ名のチェックボックスをONにして紫色の「E」ボタンでプロット確認
 - データの複数選択は「A(LL)」 「U(NCHECK)」 「I(NVERT)」ボタンでも可



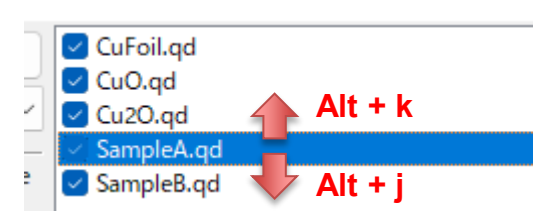
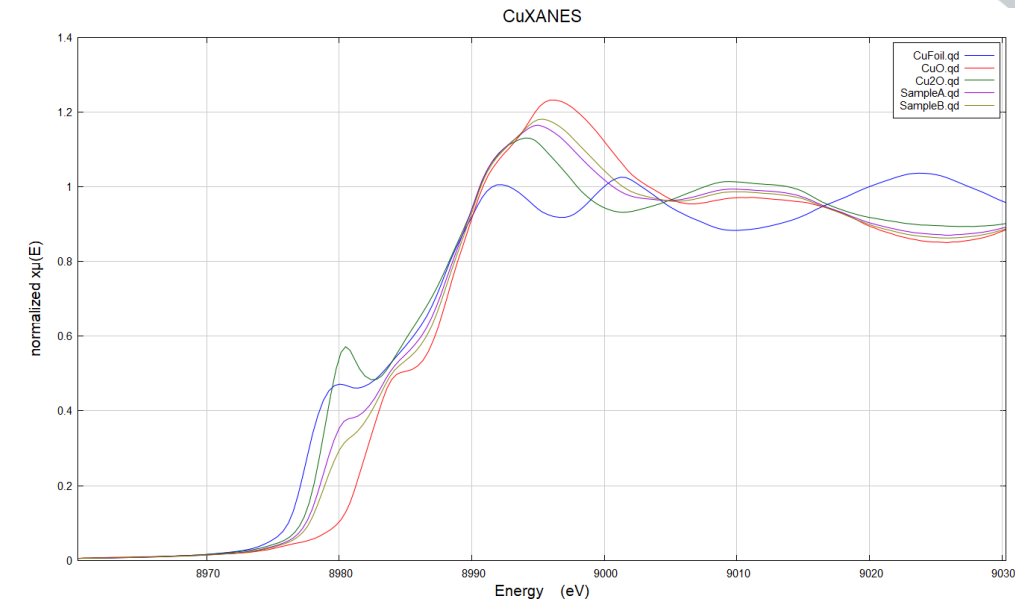
(実習) Cu化合物のXANES解析②

- データ(プロジェクト)の保存
 - Athenaは自動保存機能がないため作業内容を失わないように定期的に保存する
 - 比較的誤動作で落ちやすいアプリケーションです
 - 保存したデータはEXAFS解析用のArtemisでも読み込めます
 - 「File」メニューから「Save project」(上書き保存)もしくは「Save project as」(新規保存)を選択
 - 標準拡張子は「.prj」です
- 現在のプロジェクトを閉じる
 - 別の系のデータ解析を始めたい場合は
 - 「File」メニューの「Close」でデータセットが初期化されます
 - プロジェクトが保存されていることを確認のこと
- プロジェクトファイルの読み込み
 - 「Import data」メニューから保存した「.prj」ファイルを指定
 - インポート画面で「Select all」を押してから「Import selected data」
 - 必要なファイルだけ選択して読むことも可能



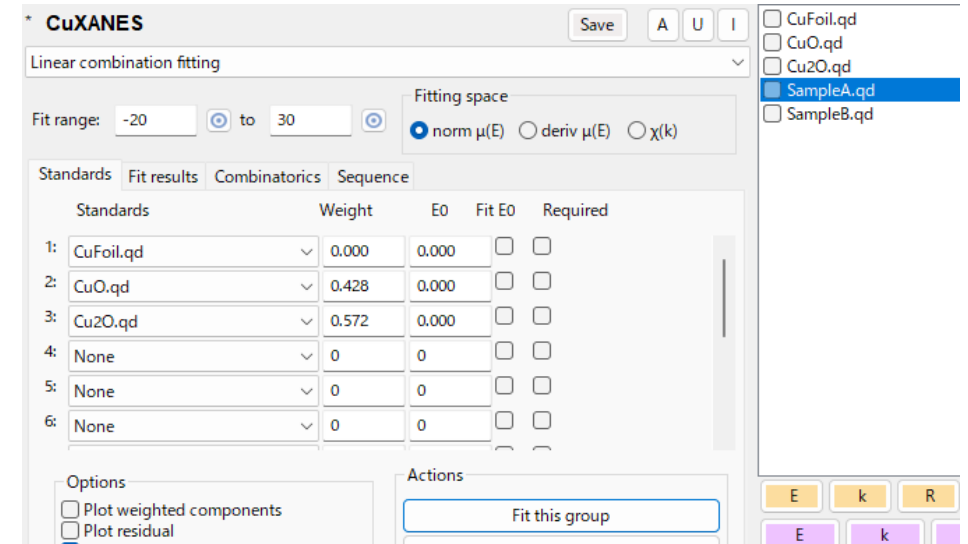
(実習) Cu化合物のXANES解析③

- 未知試料の読み込み
 - SampleA.qd、SampleB.qdを追加で読み込み
 - 先ほどと同様にE0の値をコピーする
 - SampleA、SampleBをチェック、CuFoilを選択してE0を右クリックから「Set marked group～」
 - プロットして問題がなさそうかチェック
- 完全一致するプロットがあれば終了
 - どちらに近いかなどほとんどの論文はそんな感じ
 - ピークの位置や数はそれぞれ意味があるのでこの比較で十分な仕事も多い
 - 一般に原子価が高いほどエッジは高エネルギーにシフトする
 - シフト量は線形とは限らないので注意
- 整頓テクニック
 - データ項の並び替えをしたい場合
 - 対象のデータをクリックして「Alt + j」(一つ下げる)、「Alt + k」(一つ上げる)



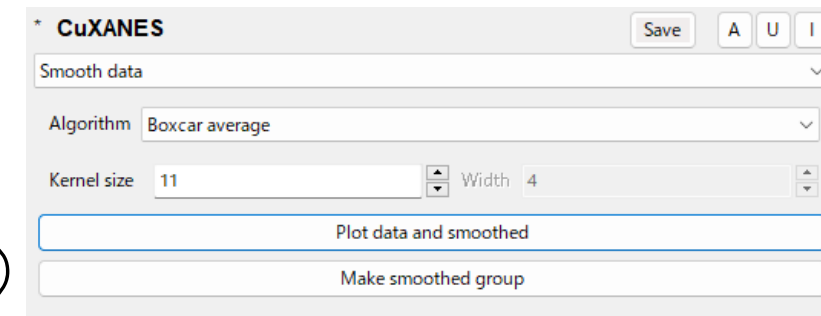
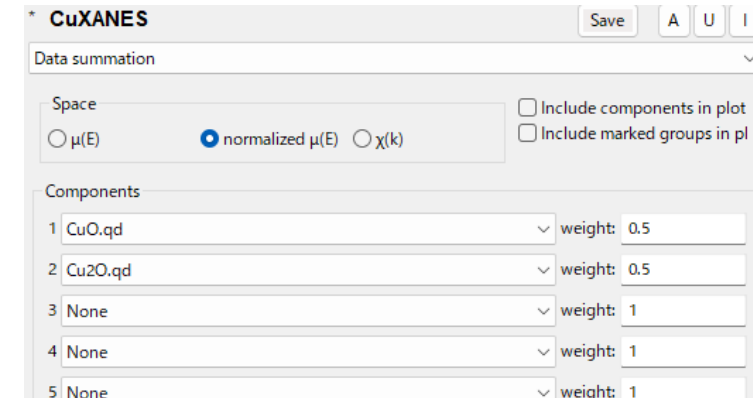
(実習) Cu化合物のXANES解析④

- Linear Combination Fit (LCF)
 - 未知試料のスペクトルを既知試料のスペクトルの合成で再現できるか
 - 理論上は化合物Aと化合物Bが1:2で混合されたスペクトルは $\mu^A(E) * 1/3 + \mu^B(E) * 2/3$ で表現できる
 - メインメニューから「Linear combination fit」を選択
 - まずはSampleAを選択
 - StandardsにCuFoil、CuO、Cu2Oをセット
 - 選択中のデータは選べないので注意
 - 「Fit this group」でスタート
 - 結果は CuO 42.8% + Cu2O 57.2% (Cu原子比)
 - 次にSampleBを選択
 - 「Fit this group」でスタート
 - 結果は CuO 57.2% + Cu2O 42.8% (Cu原子比)



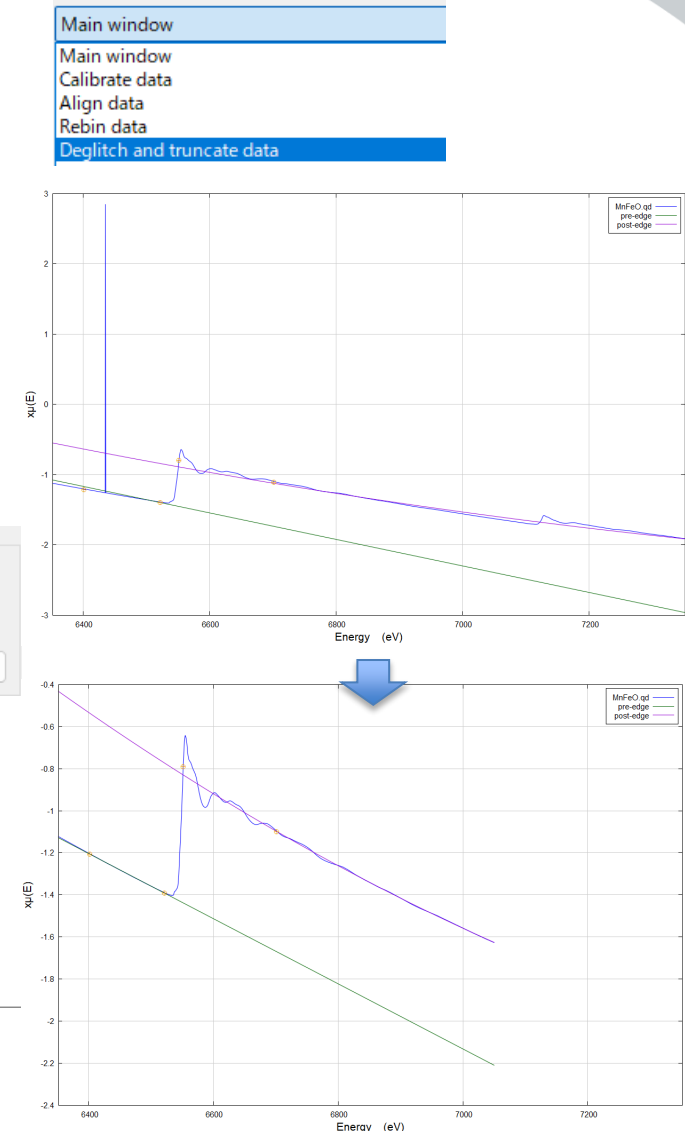
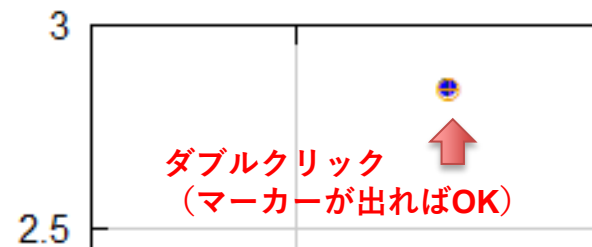
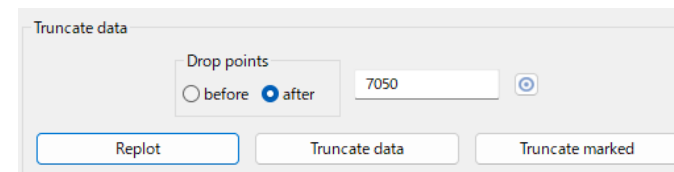
スペクトルの操作あれこれ①

- 既存スペクトルの足し合わせをしてみたいとき
 - メインメニューから「Data summation」を選択
 - 「Plot sum」はデータの表示のみ
 - 「Make data group from sum」は結果をデータとして登録する
 - データ名は「sum」なので適宜変更する(右クリック)
- スムージングをかけたい
 - メインメニューから「Smooth data」を選択
 - データのノイズが酷いときに見栄えを良くするため
 - EXAFSのデータにはかけない方がよい(情報が削れる)



スペクトルの操作あれこれ②

- データの不要部分をカットしたい
 - スペクトル内に複数の吸収端があるとき
 - L端のワイドレンジ測定、共存元素の吸収端
 - 試料の回折ピークなど異常点がある場合
 - メインメニューから「Deglitch and truncate data」
- MnFeO_Mn.qd
 - プリエッジの異常点とFeの吸収端
 - 7050 eV以上をカット
 - 数値入力かプロット選択後Truncate
 - 異常点を選択除去
 - 「Choose a point」でプロット上の点をダブルクリック
 - Remove pointで消える

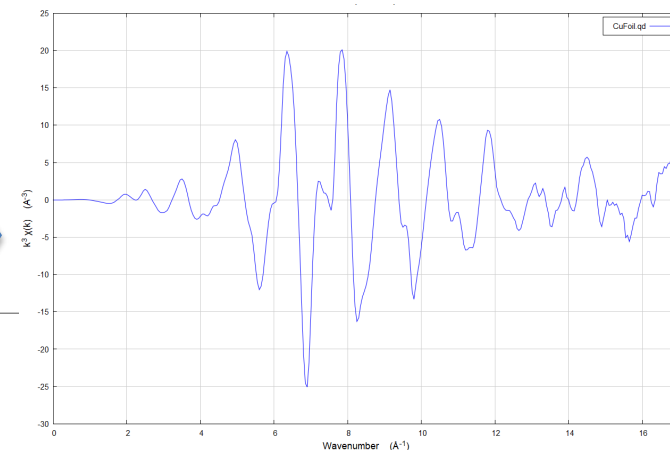
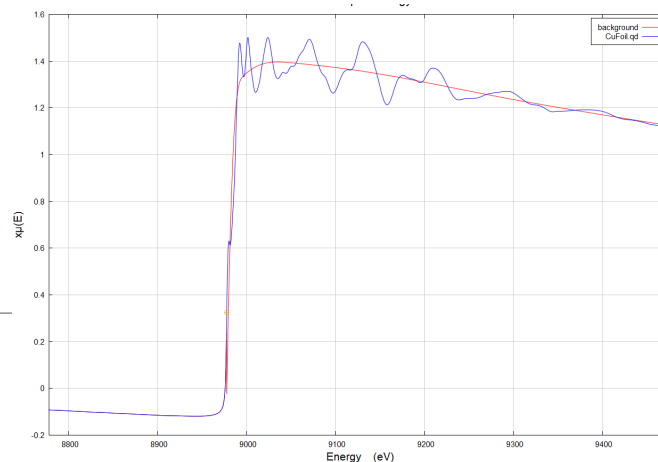


EXAFS解析

- 解析の流れ
 - スペクトルからEXAFS振動を抽出する
 - フーリエフィルターにより単振動(単シェル)のEXAFS振動を抽出する
 - 局所構造モデルから理論EXAFS振動を計算する
 - 解析したいシェル(パス)の後方散乱振幅や位相シフトを選択する
 - EXAFS公式に従ってパスパラメータをカーブフィッティング
 - 実データと最も誤差が少ないEXAFS振動を再現するパラメータセットが解

EXAFS振動の抽出

- 完璧に抽出することはほぼ不可能
 - 最善を尽くす工程
- 実測されたスペクトルの振動中心を通るバックグラウンド(孤立原子の吸収スペクトル)を推測する
 - バックグラウンドをひいた後に横軸を波数 k に変換したものがEXAFS公式で表されるEXAFS振動
 - エネルギー E [eV]と波数 k [\AA^{-1}]の関係 $k = \sqrt{0.2625(E - E_0)}$



バックグラウンド推定パラメータ

- Rbkg: 1.0 ~ 1.3程度 (通常1.0固定)
 - 質の悪いデータの場合は0.1ずつ上げる
- k-weight: 2 or 3 (3を推奨)
 - 波数の低い方(2)に着目するか
高い方(3)を合わせ込むか
 - きれいなデータならどちらも変わらない
 - 重元素のシグナルは波数の高い方に出る
 - 3で暴れる場合は2に落とす感じで良い
- Spline range: どの範囲をEXAFSデータとみなすか
 - sin波っぽい振動になっているか: **主観で判断**
 - 山と谷が同じぐらいの振幅で出ていればだいたい合っている
 - EXAFS信号は高エネルギー域で減衰するのでどこでカットするか
 - 後ろまで取り過ぎるとノイズを拾ってしまううまいかない
- Spline clamps: 上級者向け None/Strong から動かさない

Normalization and background removal parameters

E0 8977.615 ☐ Normalization order ☐ 1 ☐ 2 ☒ 3 こっちは関係ない

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

Normalization range 150.000 ☐ to 1043.832 ☐ Edge step 1.6123295 ☐ fix

Rbkg 1.0 k-weight 2

Spline range in k 0 ☐ to 17.327 ☐

Spline range in E 0 ☐ to 1143.8521 ☐

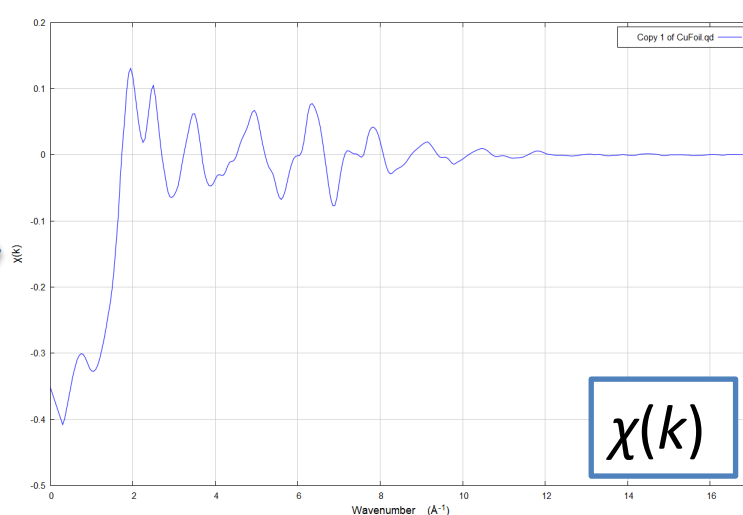
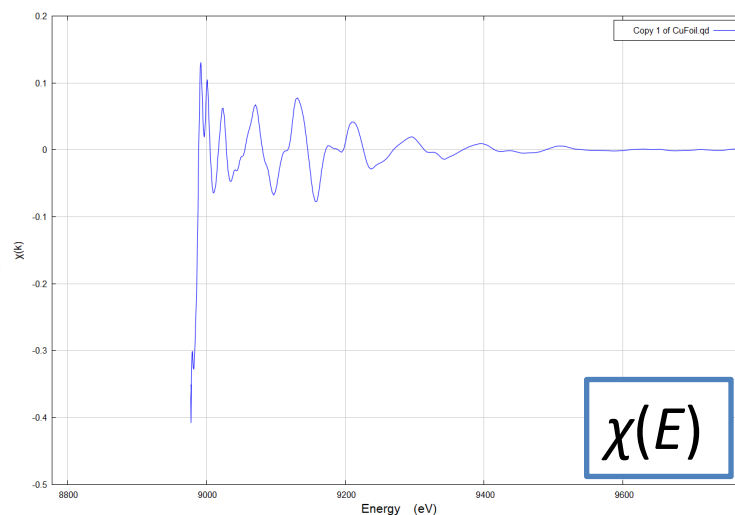
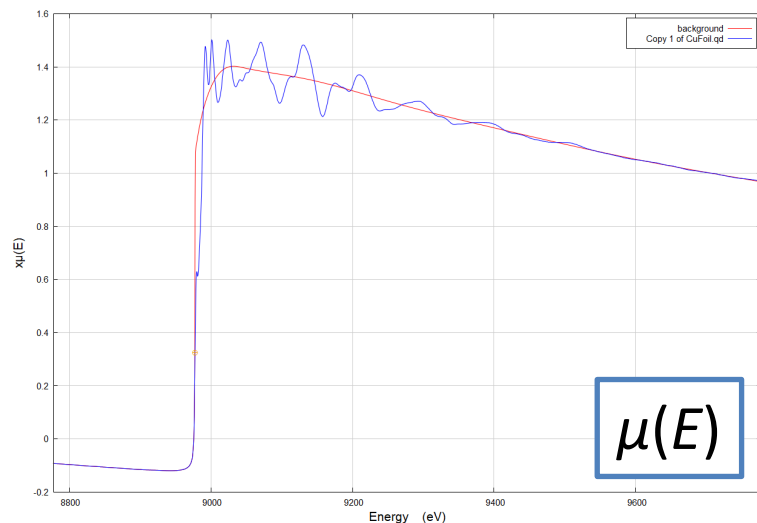
Standard None ☐ Energy-dependent normalization

Spline clamps
low None
high Strong

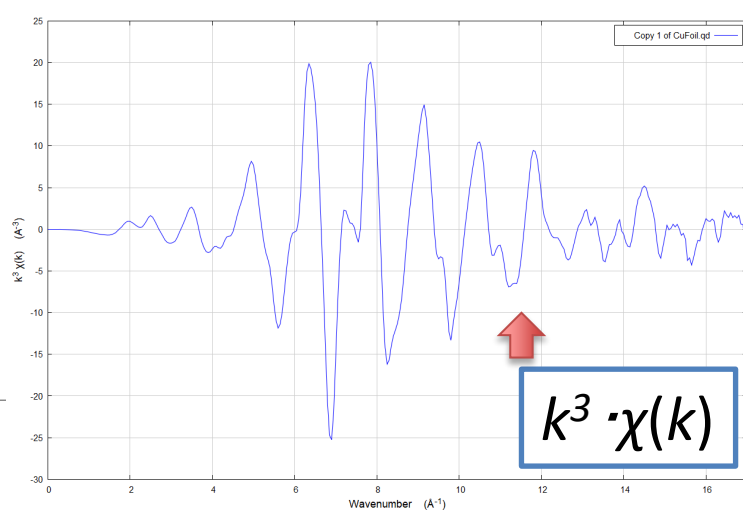
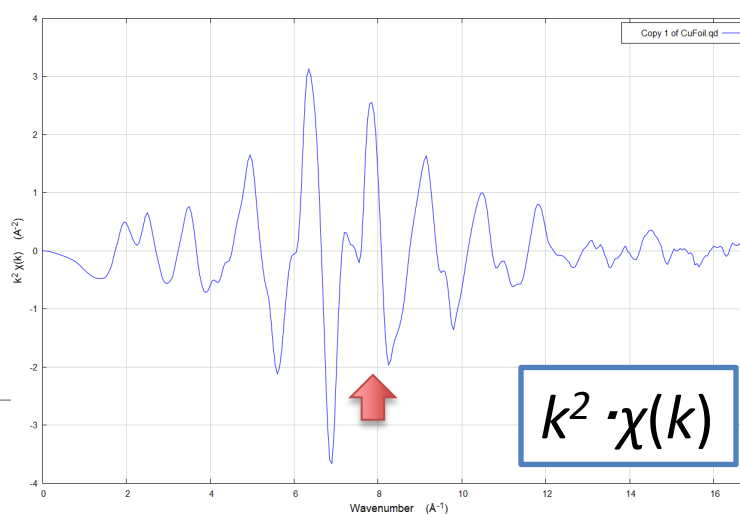
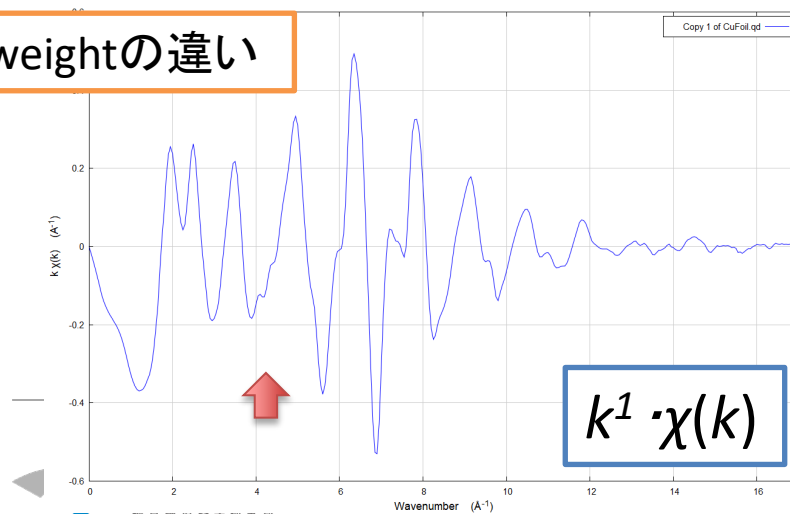
k-weight と Spline rangeのみ触れば良い

パラメータを設定したら黄色の「k」ボタン

吸収スペクトル $\mu(E)$ からEXAFS振動 $\chi(k)$ まで



k-weightの違い



フーリエ変換による動径構造関数の計算

- EXAFS公式 $\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \varphi_i(k_i)]$
 - つまり複数のsin波の足し合わせ
 - フーリエ変換することで動径距離 r による分離が可能
- フーリエ変換パラメータを入れて黄色の「R」ボタン
 - パラメータを確認するには $\chi(k)$ 表示で「Window」をチェック
 - 高 k 域をどこまでとるかがほぼ全て
 - ただしノイズ量は測定時に決まってしまう
 - 基本的にはノイズを切り落とす作業 → 試料の準備がとても大切

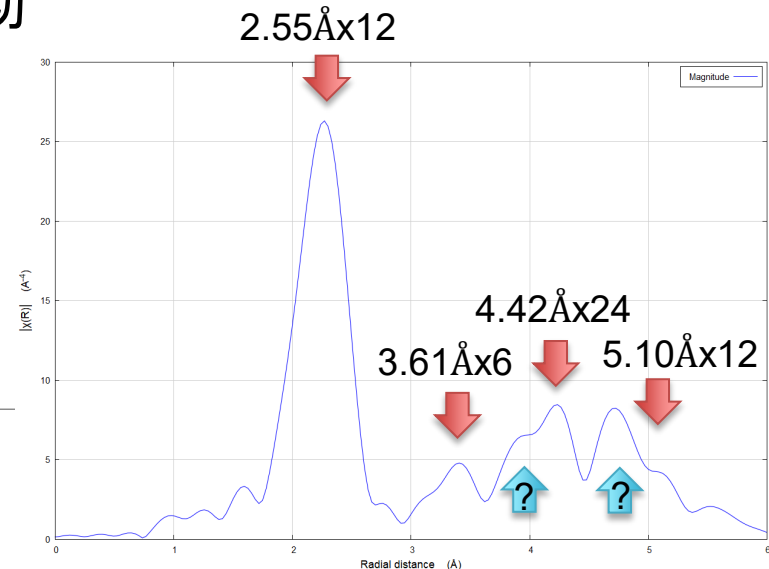
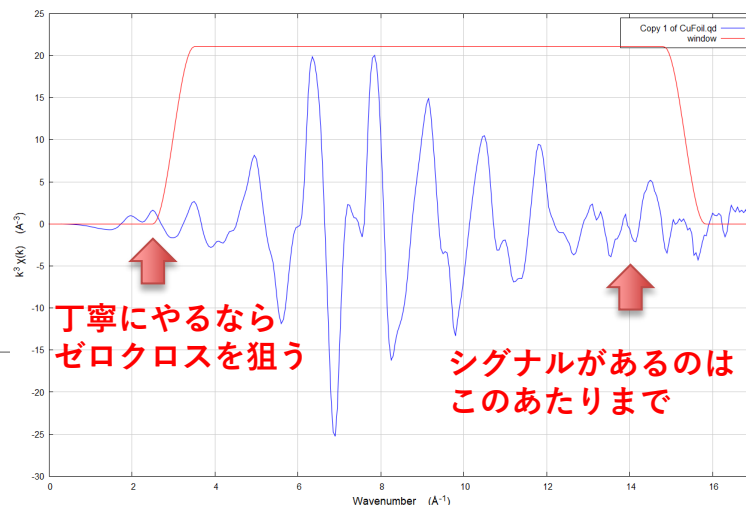
Forward Fourier transform parameters

k-range 3.000 to 15.327 dk 1 window Hanning

arbitrary k-weight 3 ☐ phase correction

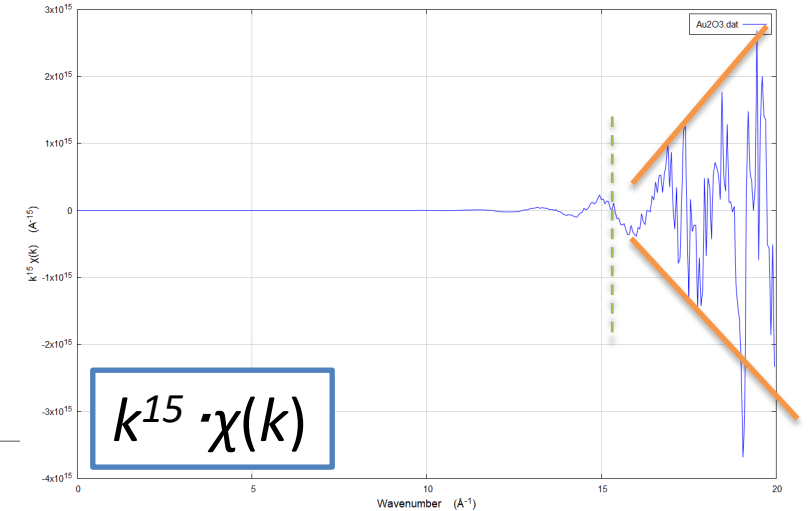
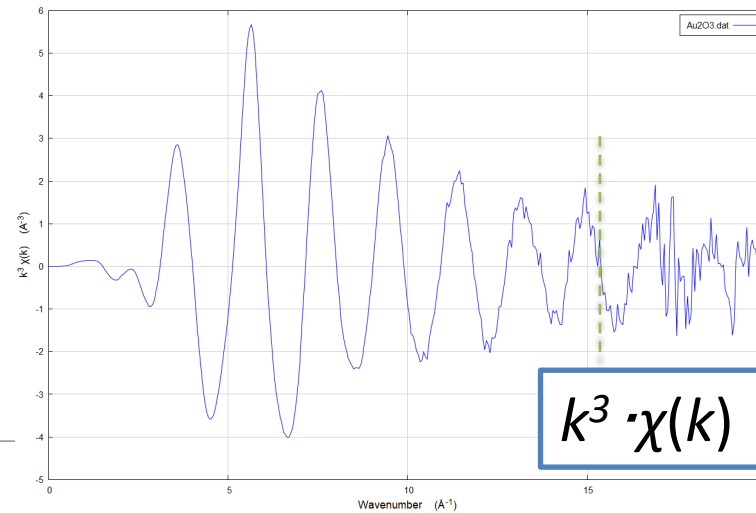
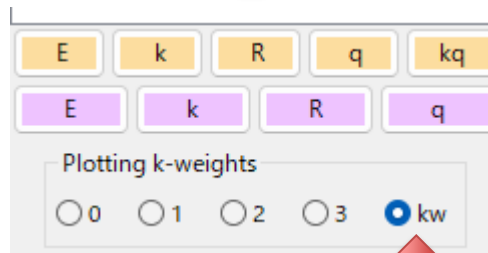
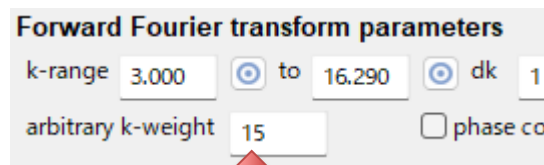
window関数はHanningでよい
dkは窓関数の傾き(打ち切りノイズの抑制)

phase correctionは押さない！！



雑談①

- ノイズとシグナルの境界線（フーリエ変換窓の高 k 側）
 - 「arbitrary k-weight」に「15」ぐらいの数値を入れて
「Plotting k-weights」を「kw」にして黄色の「k」ボタン
 - ノイズ成分が高波数域で三角形に見えるので始点を探す

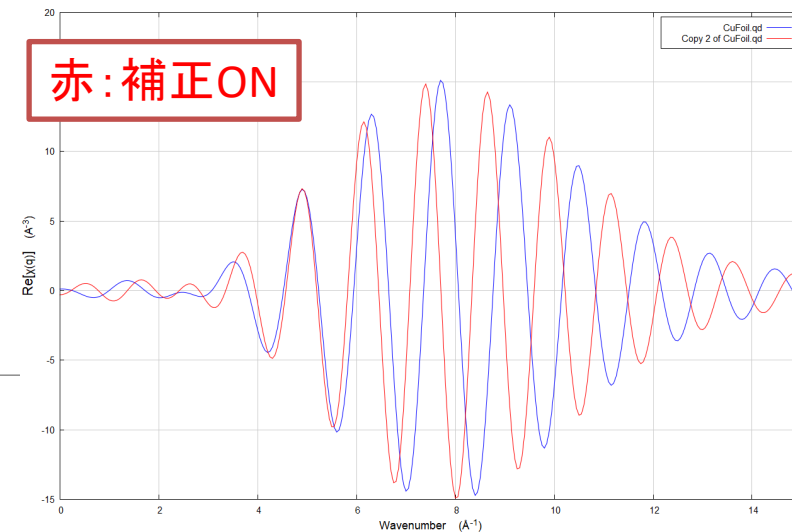
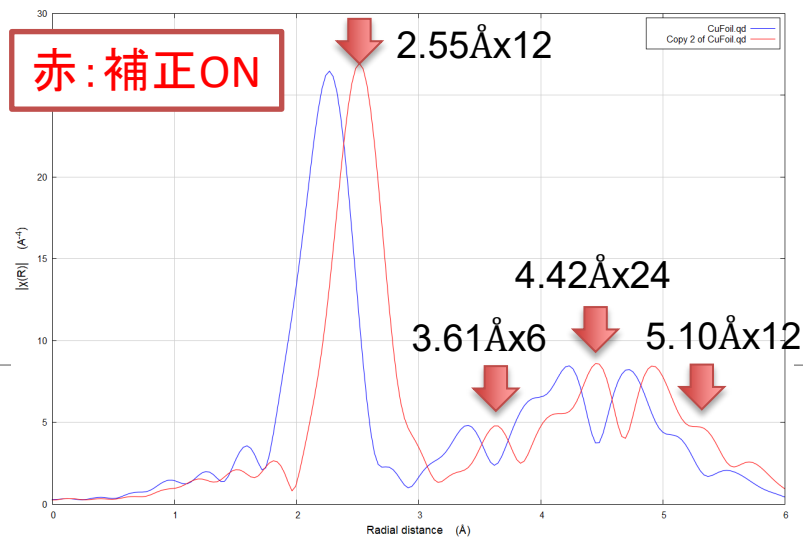


雑談②

- 動径構造関数 (Radial Structural Function: RSF)
≠ 動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF)
 - XRDで得られる動径分布関数とは少し違う
 - sin項の中にある位相シフトのせい
 - 真の距離より短いところにピークが出る
 - 区別のために動径構造関数と呼んでいます
 - 「phase correction」ボタンで荒く補正ができる
 - 見た後はOffにしないと大変なことになる

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \underbrace{\varphi_i(k_i)}_{\text{位相シフト}}]$$

sin項の中なので
rに対する補正項となる



ONのままだと
その後の解析で
ずれが生じる

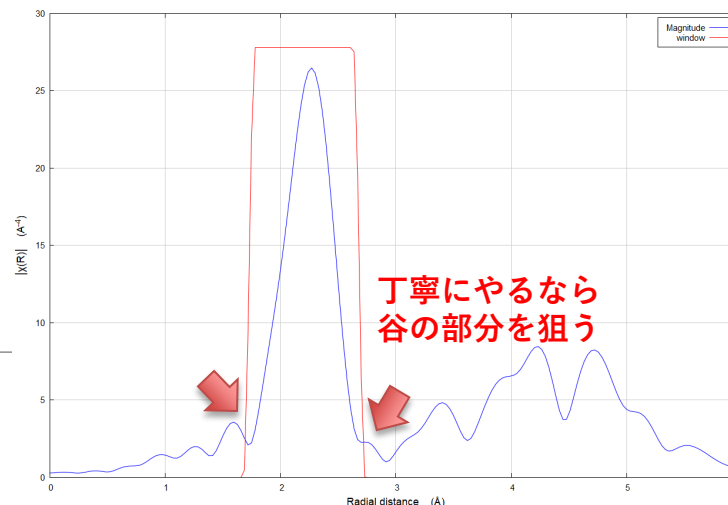
逆フーリエ変換による単シェル振動の抽出

- 動径構造関数において1つのみを逆フーリエ変換するとどうなるか？
 - 単シェルのEXAFS振動 $\chi'(k) = S_0^2 \frac{NF(k)}{kr^2} e^{-2k^2\sigma^2} \sin[2kr + \varphi(k)]$ が抽出できる
 - シュエとは同一原子からなる同一散乱経路となる原子の集団 = 同じEXAFS振動となる集団
 - 第一シェルは結晶構造における最近接原子集団となる
 - 基本はこの単シェルEXAFS振動を用いて構造解析を行う
- 逆フーリエ変換パラメータを入れて黄色の「q」ボタン
 - パラメータを確認するには $\chi(k)$ 表示で「Window」をチェック
 - ピークを切り出すだけなので比較的簡単
 - どのピークがどのシェルに対応するかを見極める(2シェル目以降)
 - あまり切り出し幅が狭いと解析時に困ることになる(自由度が足りなくなる)

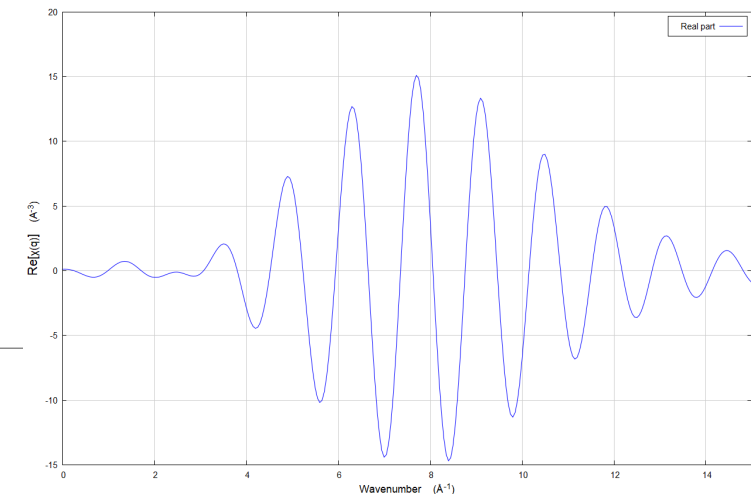
Backward Fourier transform parameters

R-range 1.729 to 2.682 dR 0.1 window Hanning

window関数はHanningでよい
drは気持ち0.1ぐらい(0でもいい)



前後が減衰したsin波になっていればOK



(実習) CuFoilデータの下準備

- 「Import data」からCuFoil.qdを読み込む
 - 読み込みの際に「Data type」が $\mu(E)$ であることを確認
 - 透過法データなのでデフォルトのまま
- バックグラウンドパラメータの設定
 - Normalizationメニューのk-weightを3に変更、Spline rangeはそのまま
 - プロットEでBackgroundをONで赤線が暴れていないことを確認
 - エッジ付近は大暴れしていても良い(使わない領域なので)
 - プロットkでEXAFS振動が抽出されていることを確認
 - おかしければSpline rangeやk-weightをいじる
- フーリエ変換パラメータの設定
 - k-rangeを3.0 to 13.7 に指定
 - プロットkでwindowをONにして確認
- 逆フーリエ変換パラメータの設定
 - R-rangeを1.7 to 2.8 に指定、dRを0.1 に指定
 - プロットRでwindowをONにして確認
- プロットqで結果を確認
 - 単シェルのEXAFS振動になっていればOK
 - 「File」メニューから「Save project ~」で保存する

Data type $\mu(E)$ ▼

	energy_requested	energy_attained	time	i0	i1
Energy	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Numerator	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>
Denominator	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>

☒ Natural log ☐ Invert Multiplicative constant 1

Rbkg 1.0 k-weight 3 Spline clamps low None high Strong

Spline range in k 0 to 17.327

Spline range in E 0 to 1143.8521

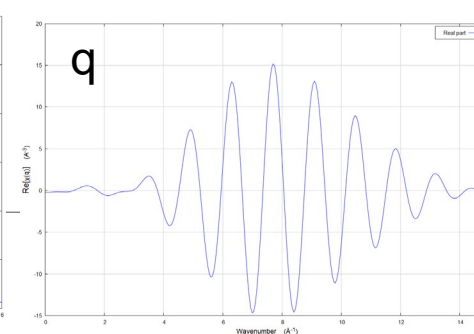
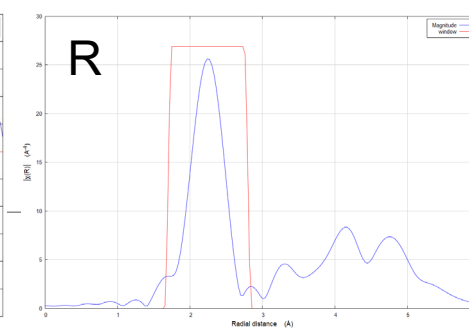
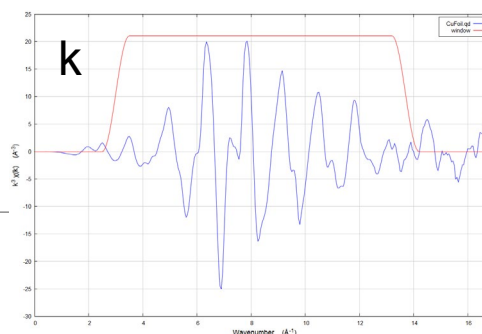
Forward Fourier transform parameters

k-range 3.000 to 13.7 dk 1 window Hanning

arbitrary k-weight 0.5 ☐ phase correction

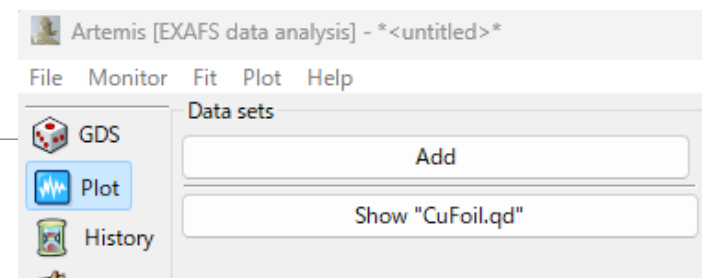
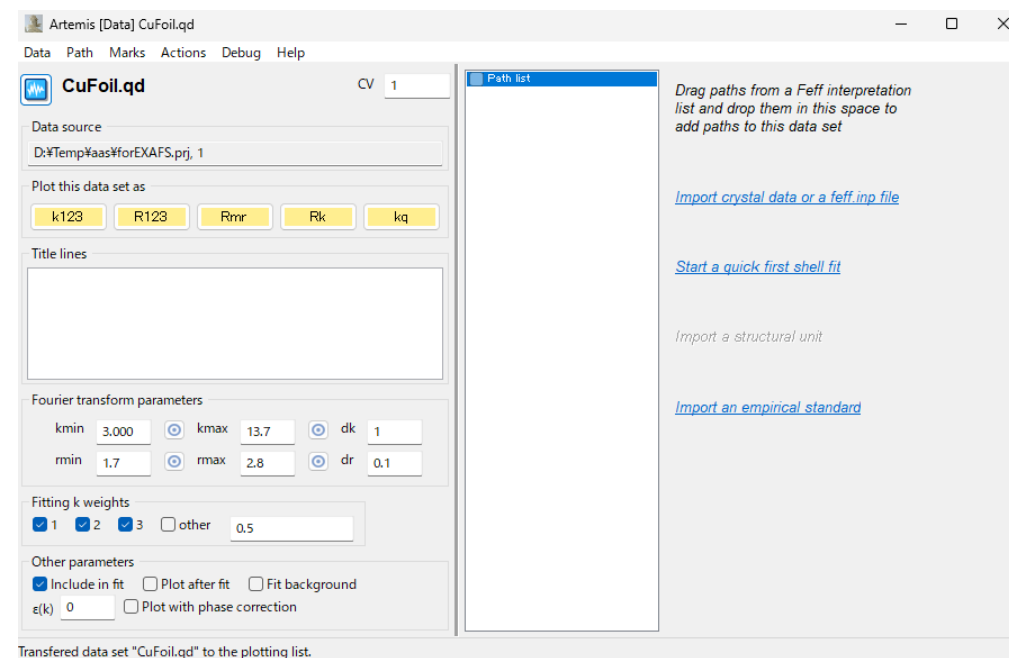
Backward Fourier transform parameters

R-range 1.7 to 2.8 dR 0.1 window Hanning



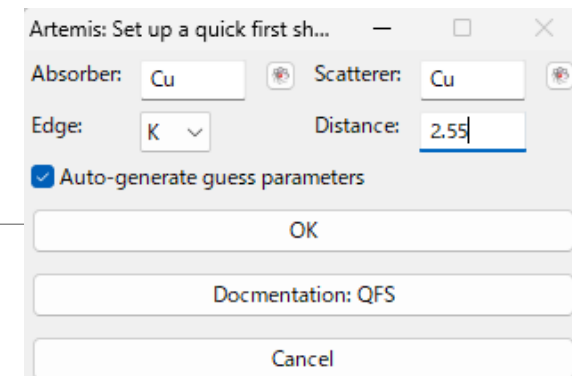
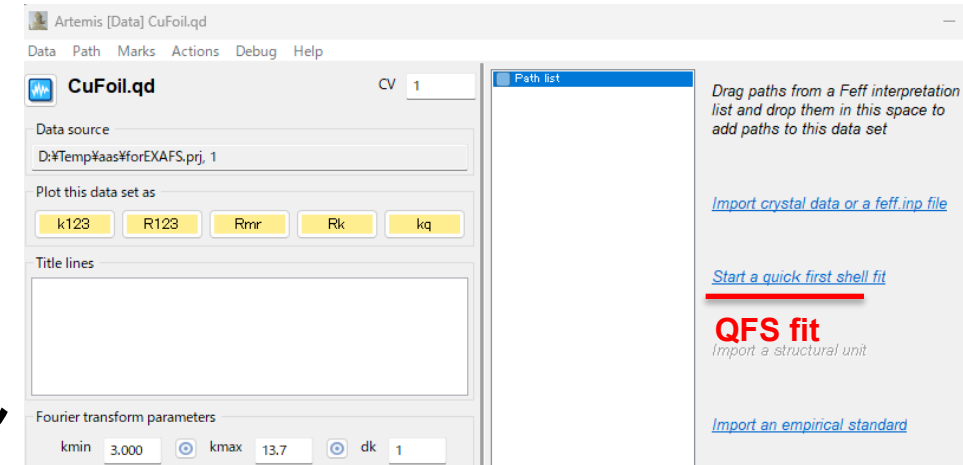
AthenaからArtemisへ

- データを保存したらAthenaは閉じてヨシ
- Artemisを起動する
 - 上部に出る横長のウィンドウが本体です
 - 「File」「Open project～」メニューからAthenaで保存したプロジェクトを読み込む
 - 複数のデータがある場合は1つを選んで「Import selected data」
 - パラメータはProject fileから読み込むを選択(デフォルト)
 - Data設定画面が出ればOK
 - ウィンドウを消してしまった場合はメインウィンドウのData sets項からShow



構造モデルを使わない解析方法

- 第一シェルの解析であれば吸収原子と散乱原子との1対1の相互作用でほぼ問題ないであろうという前提
 - 結晶構造などは考慮しない
 - 論理EXAFS振動の計算パラメータは原子種と距離のみ
- Quick first shell fit (QFS fit)
 - データ画面から「Start a quick～」のボタン
 - 吸収原子、散乱原子、距離、吸収端をセット
 - 「Auto-generate～」はONのまま



パスパラメータ設定

- QFSfitでOKを押すとデータ画面にパスがセットされる

- パスとは光電子の散乱経路
- フィッティングで決定するパラメータが
変数として登録される

- $\chi'(k) = \frac{S_0^2 N F(k)}{kr^2} e^{-2k^2 \sigma^2} \sin[2kr + \phi(k)]$
 - S_0^2 : 減衰因子 } 分離不可 $S_0^2 \cdot N$ ① **aa_cu_cu_1**
 - N: 配位数
 - F(k): 後方散乱振幅強度(計算済)
 - r: 原子間距離 ② **dr_cu_cu_1**
 - 基準距離(例では2.55)からの差分で与える
 - σ^2 : デバイワラー因子 ③ **ss_cu_cu_1**
 - $\phi(k)$: 位相シフト(計算済)
 - ΔE_0 : EXAFS振動の零点エネルギー補正 ④ **ee_cu_cu_1**

Cu(K)-Cu

☒ Include path ☐ Plot after fit
☐ Use this path for phase corrected plotting.

@ Cu @

(0) quick first shell path, high

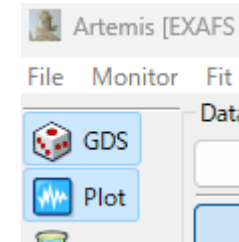
x	y	z	ipot	label
2.550000	0.000000	0.000000	2	'Cu
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label	Cu-Cu path at 2.5500
N	1
S_0^2	aa_cu_cu_1
ΔE_0	ee_cu_cu_1
ΔR	dr_cu_cu_1
σ^2	ss_cu_cu_1
Ei	
3rd	
4th	

上記4つの変数を用いたパラメータフィットが基本となる

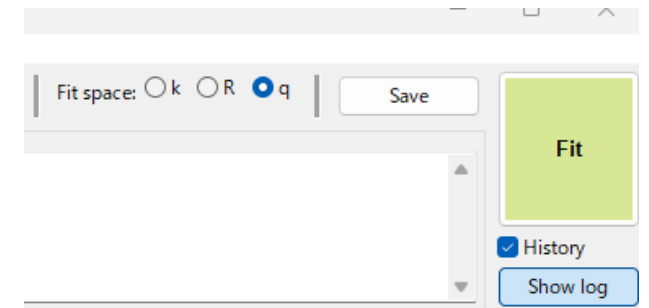
変数の設定とFit実行

- メインウィンドウ左端にある「DGS」ボタンを押す
 - 登録されている変数を
 - フィットする(guess): 初期値を入力(重要!)
 - 数式を入力する(def): $dr_cu_cu_1 * 2$ 等
 - 固定する(set): 数値を入力
 - 無視する(skip)
 - 基本は全てguess
- メインウィンドウも右端にあるFit spaceを「q」に設定
 - デフォルトは「R」だが、「q」の方が原子間距離 r を合わせやすい
 - 「q」で合わせた後に r を固定して「R」で振幅を合わせる方法もある
- データウィンドウの「Fitting k weights」を2もしくは3に設定
 - デフォルトは1~3全て、結果をシンプルにするなら1つだけ選ぶ
 - 軽元素は2、重元素は3、中間(遷移金属あたり)はどちらでも
- 黄色い「Fit」ボタンで開始



Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters

	Type	Name	Math expression
1	guess	aa_cu_cu_1	1.00000
2	guess	ee_cu_cu_1	0
3	guess	dr_cu_cu_1	0
4	guess	ss_cu_cu_1	0.00300
5	guess		



結果の読み方①

- Fitが終わるとログとプロットが表示されます
 - 「q」空間でFitした場合はデータウィンドウの「kq」で確認できます
- ログデータの上部には
 - 自由度と変数の数
 - データ幅が狭いと小さい
 - 残差・誤差評価値
 - この値が小さくなるように初期値を変える
構造モデルを変える
フーリエ変換の値を変える等
 - 各変数の最適値(解)
 - 変数間の相関

→ Independent points : 7.2802734
Number of variables : 4
Chi-square : 3184.4648905
→ Reduced chi-square : 970.7925120
R-factor : 0.0001719
Number of data sets : 1

Happiness = 100.00/100 color = #D8E796

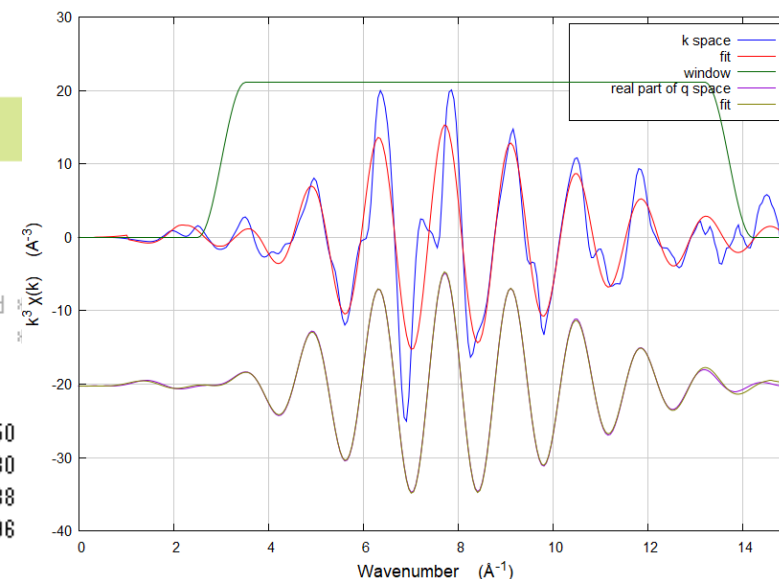
***** Note: happiness is a semantic parameter and should
***** NEVER be reported in a publication -- NEVER!

guess parameters:

→ aa_cu_cu_1 = 9.59473598 # +/- 0.16815850
ee_cu_cu_1 = 3.89509198 # +/- 0.19119430
dr_cu_cu_1 = -0.00795863 # +/- 0.00114638
ss_cu_cu_1 = 0.00857656 # +/- 0.00014496

Correlations between variables:

→ ss_cu_cu_1 & aa_cu_cu_1 --> 0.9091
dr_cu_cu_1 & ee_cu_cu_1 --> 0.9023
All other correlations below 0.4



結果の読み方②

- 変数の最終値を使用して各構造パラメータを計算したものが下部に出る

– この例では

- $N \cdot S02 = 9.595$ なので
 $N = 12$ と仮定すると、 $S02 = 0.8$
($S02$ は0.8~0.9ぐらい、固定するときは0.9)
- デバイワラー因子 = 0.00858
金属だと0.008ぐらい
マイナスになってはいけない
- $\Delta E0 = 3.895$
数eVが普通
- 原子間距離 = 2.542
初期値からずれすぎているとおかしい

– なので構造パラメータとして妥当

- 結局この判断は行う必要がある
- EXAFSの理論を理解していないと厳しい

```
==== Data set >> CuFoil.qd << =====
```

```
: Athena project      = D:\Temp\Aas\forEXAFS.prj, 1
: name                = CuFoil.qd
: k-range             = 3.000 - 13.7
: dk                  = 1
: k-window            = Hanning
: k-weight            = 2
: R-range             = 1.7 - 2.8
: dR                  = 0.1
: R-window            = Hanning
: fitting space       = q
: background function = no
: phase correction     = no
: background removal  = E0: 8977.615, Rbkg: 1.0, range: [0.000:17.327], clamps: 0/24, kw: 3
: user-supplied epsilon_k = 0
: epsilon_k by k-weight = 1.118e-004
: epsilon_r by k-weight = 8.036e-002
: R-factor by k-weight = 1 -> 0.0091, 2 -> 0.00022, 3 -> 0.00030
```

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
Cu(K)-Cu	1.000	9.595	0.00858	3.895	-0.00796	2.55000	2.54204

name	ei	third	fourth
Cu(K)-Cu	0.00000	0.00000	0.00000

雑談③

- データの自由度は $N_{idp} = \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi}$ で、フィッティングにおいて同時にguessする変数の数はこれ以下でないといけない
 - Δk や Δr はフーリエ変換の際にかけたウィンドウの幅
つまり、狭い範囲で変換すると情報量が足りないということ
- フィッティング空間の違い
 - フーリエ変換を行うたびに情報は劣化する
 - k空間は複数シェルの影響が大きく通常は利用できない
 - R空間はフーリエ変換1回で振幅情報がより正確に保存される: $N \cdot S^2$ 、 σ^2
 - q空間はフーリエ変換2回だがrの情報は劣化しない: r 、 ΔE_0
 - そもそもEXAFS解析において振幅情報の確度は周波数情報に比べて低い

(実習) QSFfit

- ArtemisでAthenaプロジェクトを開き、CuFoilデータを読み込む
 - 読み込んだデータが正しいかプロットで確認
- 「Start a quick first 〜」ボタンを押す
 - Absorber:Cu、Scatter: Cu、Edge: K、Distance: 2.1でOK
- 変数情報の確認
- GDS画面の確認
 - すべての変数がguessになっている
- Fit spaceとk-weightsの設定
 - q空間フィット、 $k = 3$
- フィット実行
- ログの確認
 - プロットも見てみる

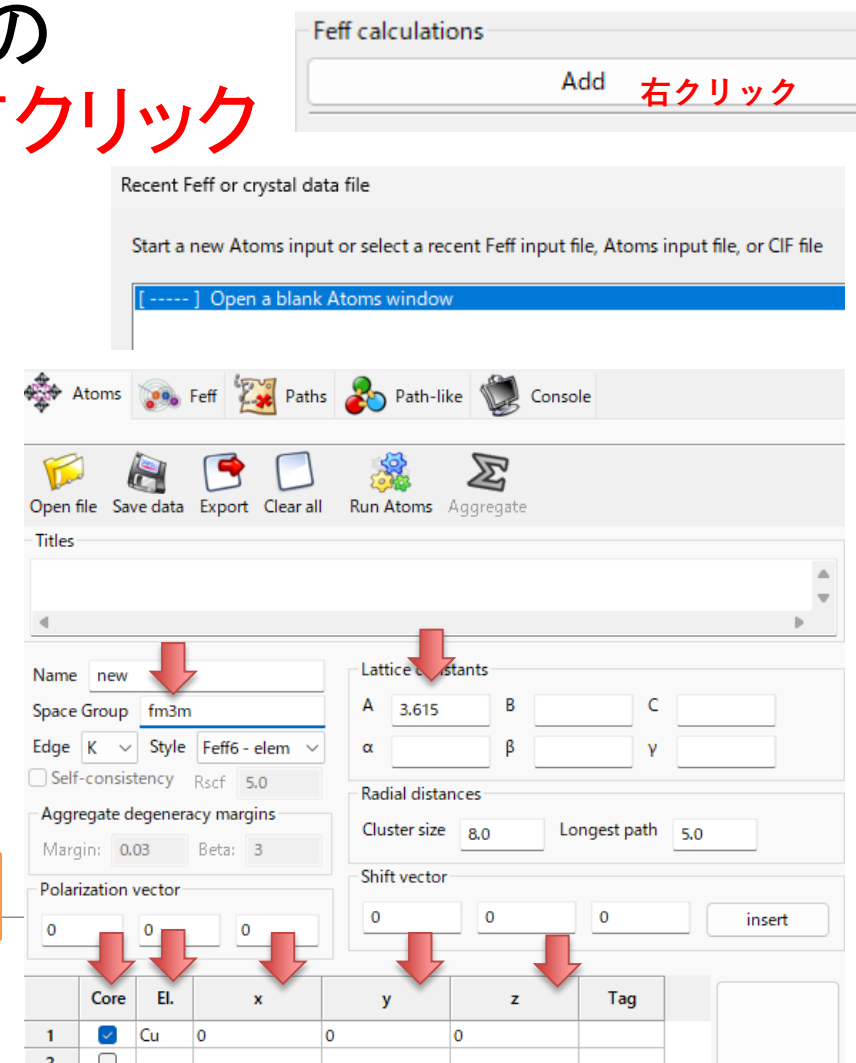
構造モデルとFEFFを使ったEXAFS解析

- QSFfitでは単純な第一シェルしか計算できない
- 3次元の原子構造モデルから理論EXAFS振動を計算して使用する
方法
 - 構造モデルを組み立てる(atoms)
 - 構造モデルからパスの計算を行う(FEFF)
 - Artemisで解析したいパスの情報を取り込む
 - QSFfitと同じ4パラメータフィットを行う
- 事前準備
 - 解析したいデータと近い構造を持つ化合物の構造情報
 - XRD解析で使われるCIFデータ(結晶構造データ)などでも良い
 - 構造の推測ができない場合はいくつかのモデルを用意して総当たり

AtomsとFEFF

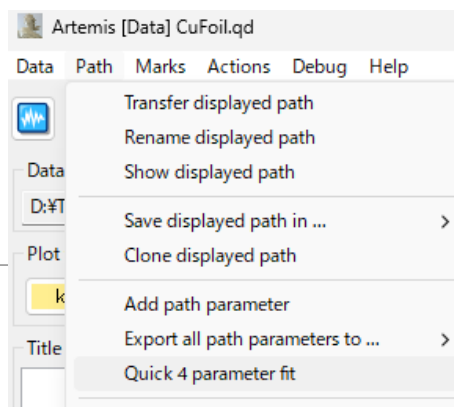
- 構造モデル計算を行うにはメインウィンドウの「Feff calculations」項にある「Add」ボタンを右クリック
 - 出てきたメニューから「Open a blank～」でOK
- Atomsタブで構造情報を入力
 - 金属Cu: 空間群 fm3m、格子定数 3.615
 - 吸収原子にチェック、元素名、xyz座標の設定
 - 終わったら「Run Atoms」
- Feffタブでパス計算
 - そのまま「Run Feff」

最低限の結晶学・群論の知識が必要です

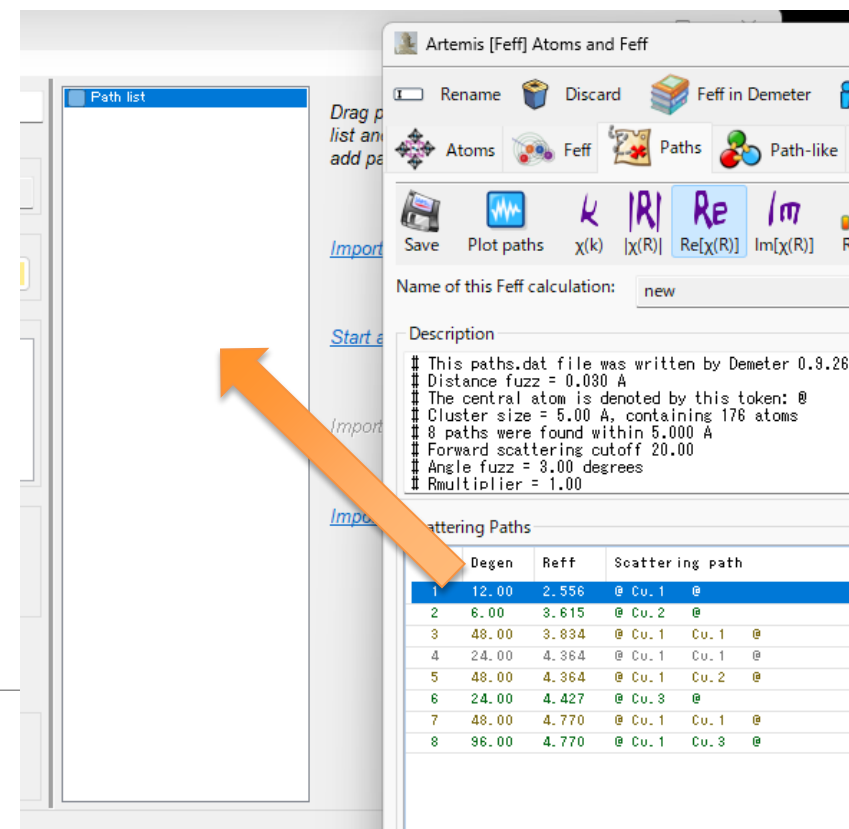


計算したパスデータと実験データの結合

- 実験データはQSFfit同様にAthenaプロジェクトから読み込む
- データウィンドウに解析に使用したいパスをドラッグ & ドロップ
 - パス欄に登録できればOK
 - 変数は空っぽの状態なので「Path」メニューから「Quick 4 ~」を選択
 - 変数が自動生成される(amp、enot、delr、ss)
 - GDSにも自動セットされるので確認
 - Fit実行(QFSfitと同じくFit空間等の設定)



Label	Reff=2.556, nleg=2, degen=12
N	12
S0 ²	amp
ΔE0	enot
ΔR	delr
σ ²	ss
Ei	
3rd	
4th	



(実習)FEFFを使ったフィッティング

- 金属Cuで第二シェルをフィットしてみよう
 - 空間群 $fm3m$ 、格子定数 3.615
 - Cu(0, 0, 0)
- 酸化銅(II)はどうでしょう
 - 空間群 $C2/c$ 、
格子定数 $A=4.653$ 、 $B=3.41$ 、 $C=5.108$ 、 $\alpha=90$ 、 $\beta=99.48$ 、 $\gamma=90$
 - Cu(0.25, 0.25, 0) Absorber
 - O(0, 0.916, 0.75)