

# KEK放射光利用技術入門コース - XAFS (基礎編) -

## < 2 . 解析 >

2章では、透過法による実験データを前提として、データ処理の流れと解析ソフトの紹介、EXAFSとXANESから得られる情報について述べる。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

# 目次

## 2. 解析

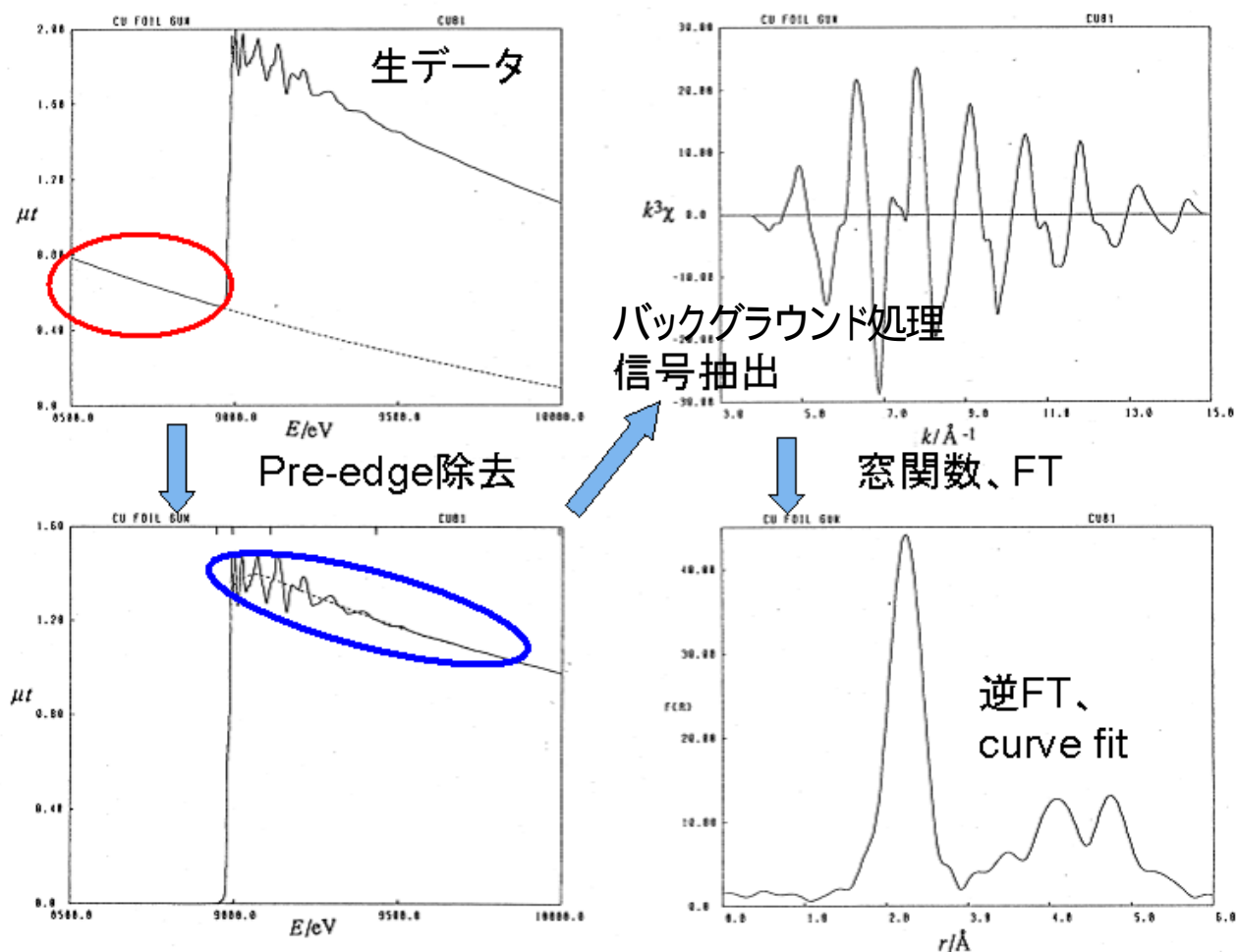
2.1 データ処理

2.2 EXAFS

2.3 XANES

# 2.1 FEFF(1)

## XAFS解析の流れ: 金属銅での例



## 2.1 データ処理(2)

### データフォーマットの例

ptfoil.std - メモ帳

ファイル(E) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)

9809 KEK-PF BL12C  
 ptfoil.std 07.10.13 10:35 - 07.10.13 11:03  
 ptfoil

蓄積リング運転状況 → Ring : 2.5 GeV 430.7 mA - 429.2 mA  
 モノクロメータの結晶 → Mono : Si(111) D= 3.13551 Å Initial angle= 9.90030 deg  
 BL12C Transmission(2) Repetition= 1 Points= 625  
 Param file : ptl3.par angle axis (1) Block = 5

測定場所・日時 →

測定パラメータ →

Block	Init-ang	Final-ang	Step/deg	Time/s	Num
1	10.12300	9.89980	-1.800000E-3	1.00	124
2	9.89980	9.81430	-5.000000E-4	1.00	171
3	9.81430	9.64690	-1.800000E-3	2.00	93
4	9.64690	9.56410	-1.800000E-3	2.00	46
5	9.56410	8.95610	-3.200000E-3	2.00	191

Ortec(-1) NDCH = 3

Angle(c)	Angle(o)	time/s	2	3
Mode	0	0	1	2
Offset	0	0	834.500	2483.600
① 10.12300	② 10.12300	③ 1.00	④ 497177	⑤ 97527
10.12120	10.12120	1.00	495547	97299
10.11940	10.11930	1.00	496635	97603
10.11760	10.11770	1.00	495649	97496
10.11580	10.11580	1.00	495217	97524

① Calc. Angle  
 ② Obs. Angle  
 ③ 1点あたりの測定時間  
 ④ I<sub>0</sub>電離箱の強度  
 ⑤ I電離箱の強度

## 2.1 データ処理(3)

KEKでは、「XAFS 講習会資料 - Athena&Artemis による XAFS データ解析 - 」にて詳しく解説している。

[http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04\\_EVENT/XAFS\\_Seminor\\_1010/analysis.pdf](http://pfwww.kek.jp/innovationPF/04_EVENT/XAFS_Seminor_1010/analysis.pdf)

### XAFSデータ処理ソフトウェア

よく利用されるソフトウェア：Athena & Artemis [IFEFFITパッケージ](Win/Mac/UNIX、フリー)

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

XAFSのデータ処理(XANES、EXAFS解析)は、ほぼこれだけで行える  
SPring-8産業利用推進室の講習会テキストに種々の解析例が示されている。

[http://support.spring8.or.jp/Doc\\_lecture/Text\\_090127.html](http://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/Text_090127.html)

### 詳細なXANES解析

FEFF [Version 9] (Win/Mac/UNIX、有料) Version6は無料

<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>

多重散乱効果、球面波効果、ポテンシャルの波数依存性などを考慮した非経験的な計算手法  
Version6はフリーでIFEFFITパッケージに含まれている(EXAFS解析はVersion6で十分)

XAFS実習編(1、2、3)は、このVersion6で解説している。

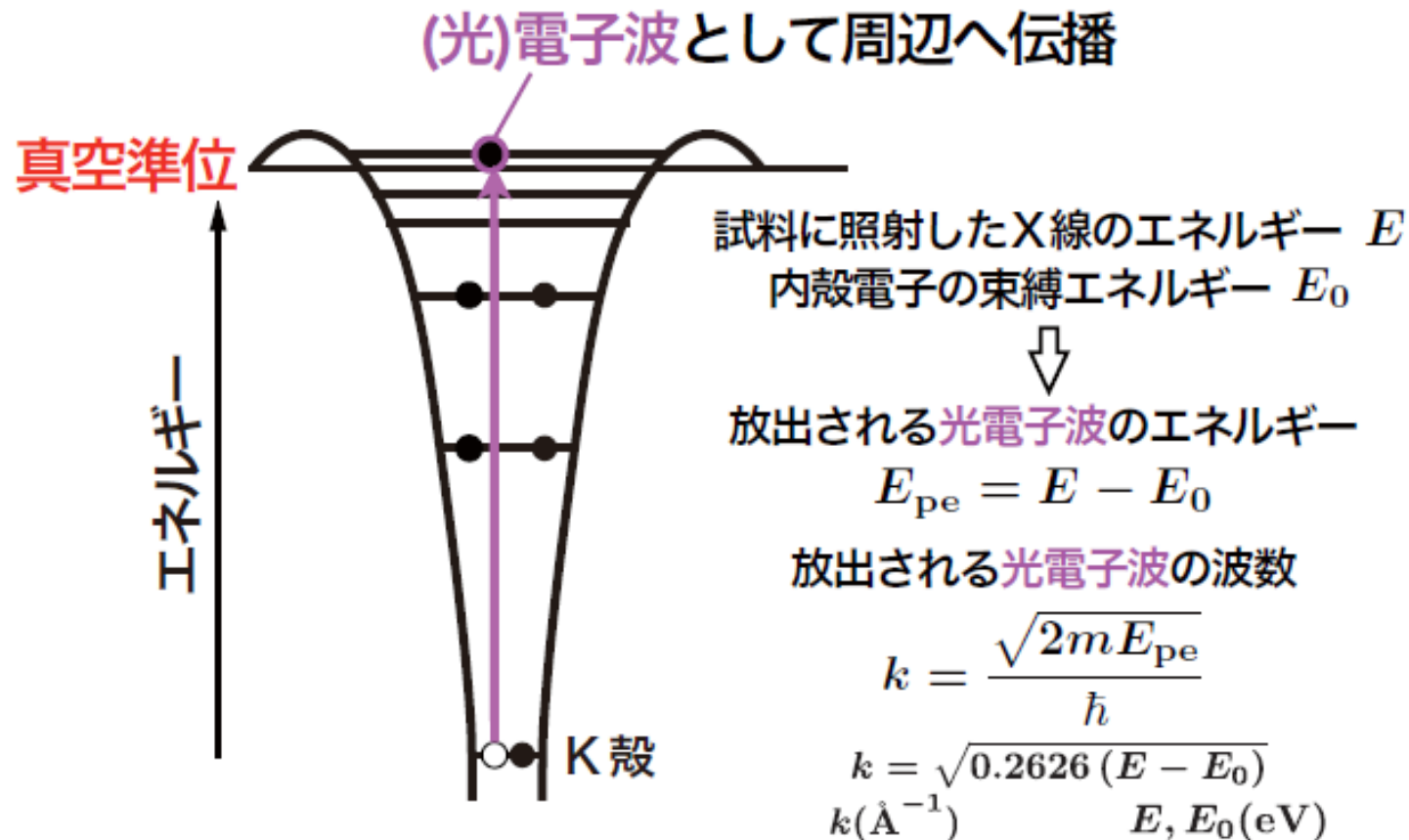
XAFS研究会誌にて、「FEFF8 マニュアル(日本語版)」もインターネット上で公開されている。

<http://pfwww.kek.jp/jxs/feff82j.pdf>

## 2.2 EXAFS(1)

### EXAFSの信号(1)

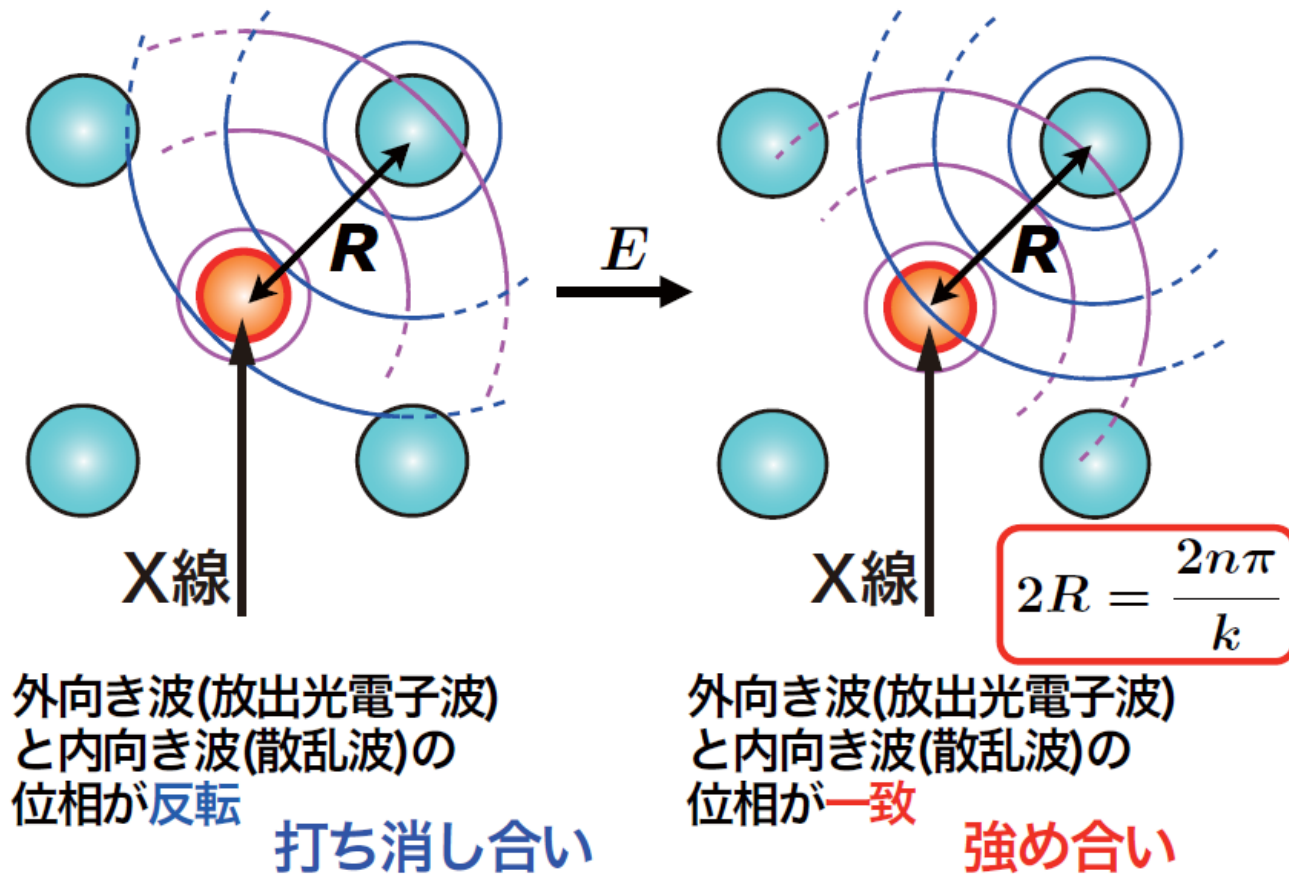
X線照射によって着目する原子から飛び出した光電子波の波数 $k$ が入射X線のエネルギーの関数として示される。



## 2.2 EXAFS (2)

### EXAFSの信号 (2)

X線の吸収に着目する原子からの光電子波の放出と周囲の原子による散乱の概念



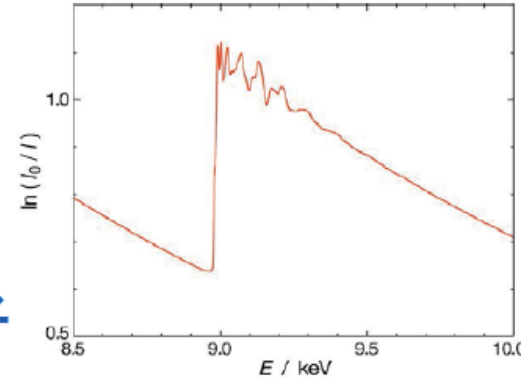
## 2.2 EXAFS (3)

### EXAFS 振動に影響する因子 (1)

X線吸光度の振動成分の由来

$$\frac{1}{R^2 k} \sin(2Rk + \phi(k))$$

原子間距離
位相因子



光電子波が散乱されるときに散乱の強さを考慮

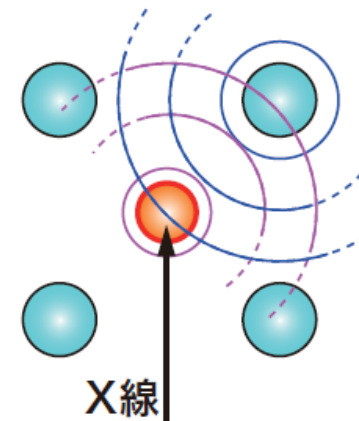
$$\frac{1}{R^2 k} F(k) \sin(2Rk + \phi(k))$$

散乱振幅

散乱する周囲の原子の数を考慮

$$\frac{N}{R^2 k} F(k) \sin(2Rk + \phi(k))$$

散乱原子数 (配位数)





## 2.2 EXAFS (4)

### EXAFS振動に影響する因子(2)

散乱する周囲の原子が複数種類あったら

$$\sum_j \frac{N_j}{R_j^2 k} F_j(k) \sin(2R_j k + \phi_j(k))$$

放出された光電子波の寿命を考慮

$$\sum_j \frac{N_j}{R_j^2 k} F_j(k) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \sin(2R_j k + \phi_j(k))$$

平均自由行程

散乱原子がじっとしていないとすると(振動)

$$\sum_j \frac{N_j}{R_j^2 k} F_j(k) \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2 - \frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \sin(2R_j k + \phi_j(k))$$

原子間距離の平均二乗変位 (Debye-Waller因子)

## 2.2 EXAFS (5)

# EXAFS 振動を表す理論式

多体効果による  
振幅減衰因子

散乱振幅

平均自由行程

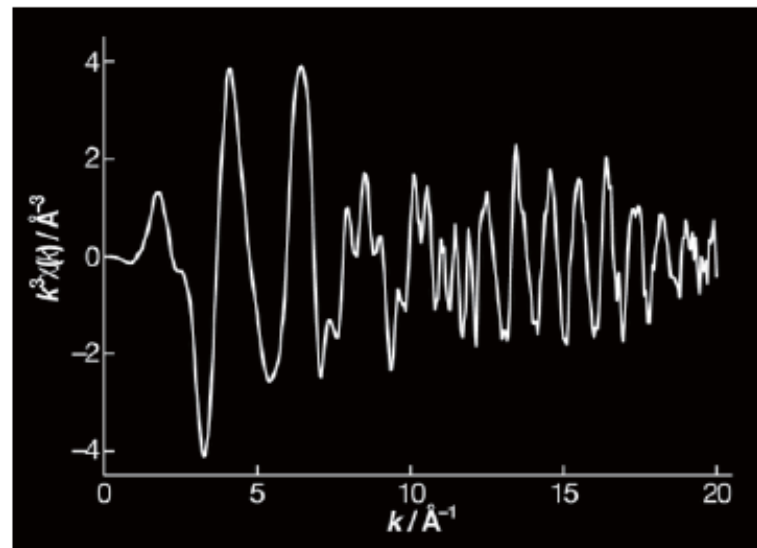
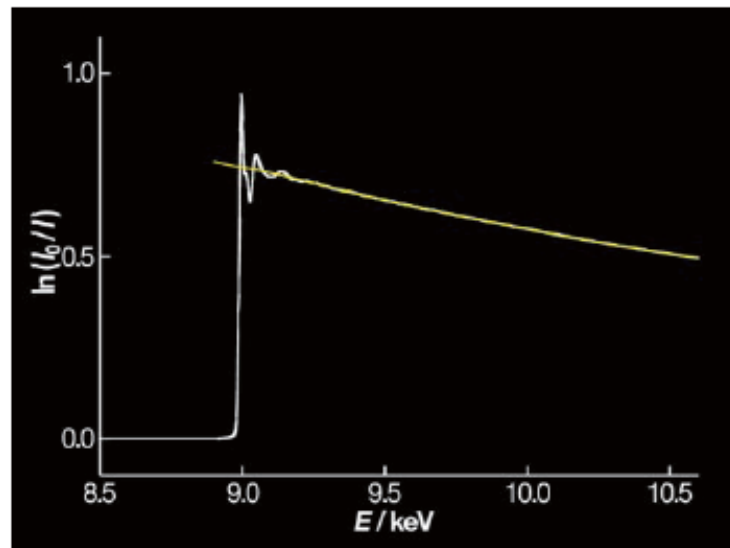
位相因子

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{R_j^2 k} F_j'(k) \exp\left(-2\sigma_j^2 k^2 - \frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right) \sin(2R_j k + \phi_j(k))$$

散乱原子数(配位数)

Debye-Waller因子

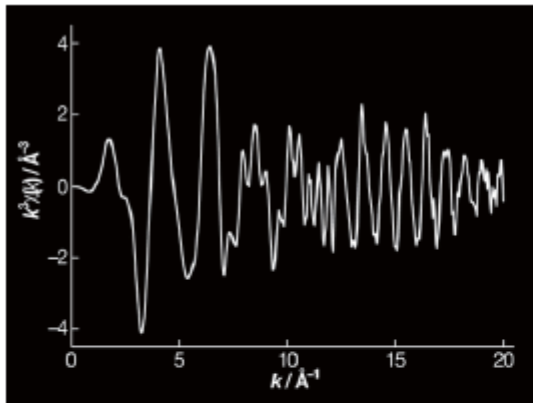
原子間距離



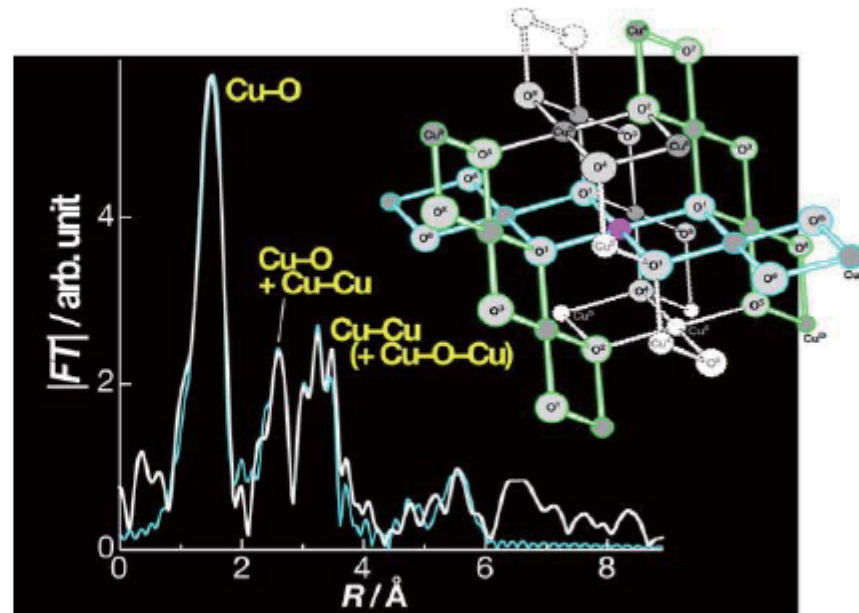
## 2.2 EXFAS(6)

### EXAFSによる構造解析例: CuO

10ページの理論式に基づきカーブフィッティングを行い、着目した原子の周囲の構造(原子種、原子間距離、配位数)を決定できる。



フーリエ変換

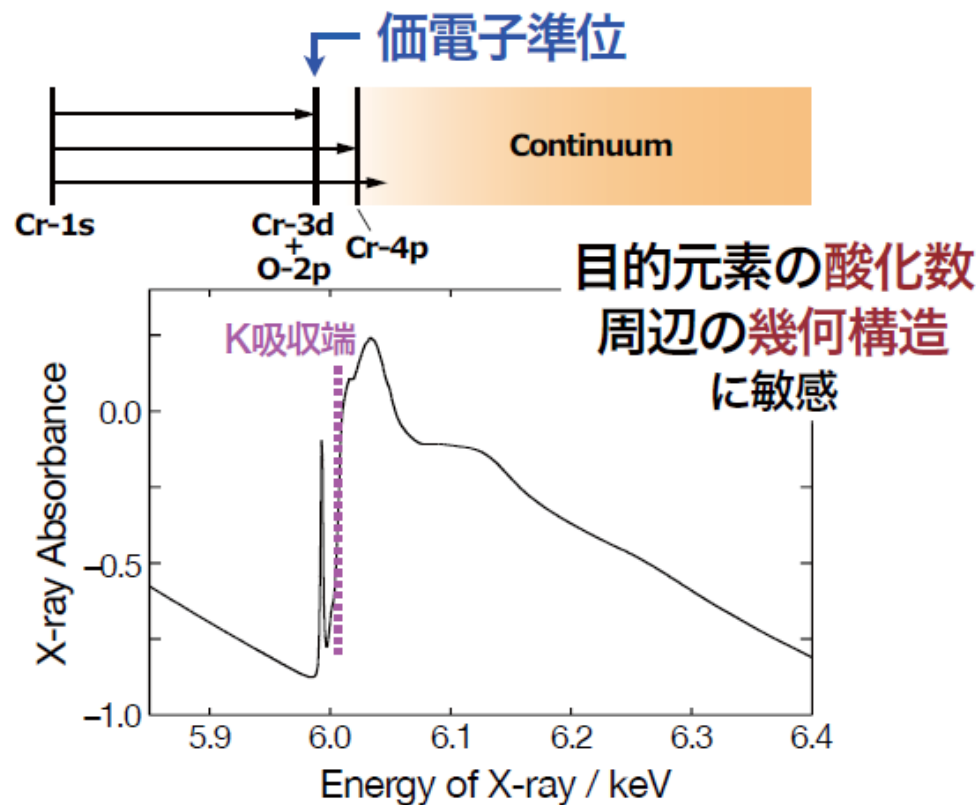


動径構造関数

## 2.3 XANES (1)

### Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のCr K吸収端近傍の測定例

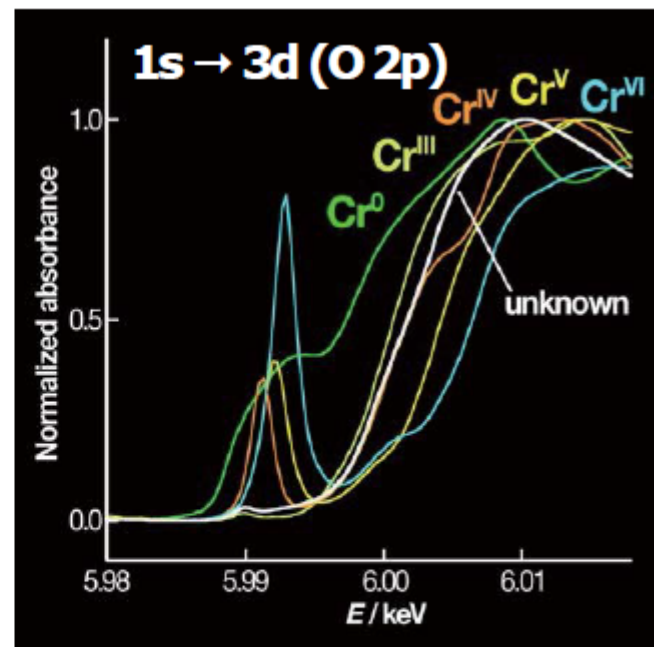
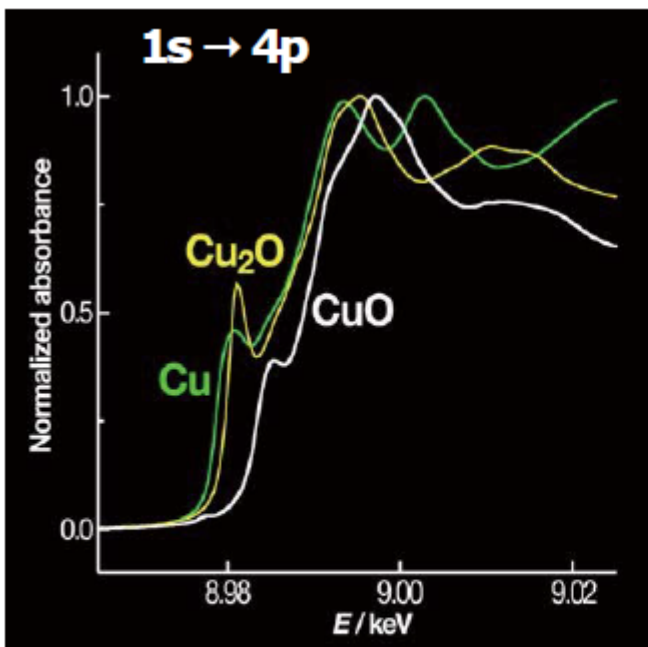
Cr K吸収端近傍には、Cr 1s電子の電子準位間の遷移として解釈できるXANESが現れる。図の上部にはCr-3dとO-2pの混成軌道やCr-4pへの電子遷移が模式的に示される。この価電子準位を超えると電子は光電子波として振る舞い、周囲の原子と干渉してEXAFSが現れる。K吸収端前の鋭いピークは吸収端前に現れることがあることからプレピークと言われる



## 2.3 XANES (2)

### XANESの解析例

目的元素の酸化数によるスペクトルの変化を、標準試料のデータやシミュレーション結果と比較し、価数を推定する。



高酸化数 (電子が少ない) → 吸収端が 高エネルギーシフト

## 基礎編第2部 / 全3部

資料作成・監修

KEK物質構造科学研究所 物質化学グループ

立命館大学 生命科学部応用化学科 稲田康宏 教授

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2018年4月25日作成