

KEK放射光利用技術入門コース

- XAFSラーニング資料(解析演習編) -

< 2 . ArtemisによるXAFSデータ処理 > (Demeter編)

2章では、ArtemisによるXAFSデータ処理を、構造が既知のCu箔を例としてArtemisとFEFFを実行する手法を学習する。ArtemisとFEFFの起動から始まり、各パラメータをどのように設定するかを実地に学び、EXAFS理論式との対応をはかることによってEXAFSで得られる結果の意味を体得する。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

目 次

- 2 . ArtemisによるXAFSデータ処理
 - 2 . 1 ArtemisとFEFF
 - 2 . 2 Artemisの実際
 - 2 . 3 FEFFの実際
 - 2 . 4 まとめ

2 . 1 ArtemisとFEFF (1)

Artemis

Artemis は Athena で解析して抽出した EXAFS スペクトルに対して、FEFF という多重散乱理論に基づくXAFS の理論計算ソフトによって求められた Path (それぞれの散乱経路に対応した EXAFS 振動) をフィッティングすることで、配位数、原簷間距離などを見積もることを目的としたソフトウェアである。

FEFF

FEFF は University of Washington の J. J. Rehr のグループにより開発されている多重散乱理論に基づくXAFS の理論計算ソフトである。また、Athena や Artemis などを作っている Bruce Ravel や、そのコアのプログラムである lfeffit などを作っている Matthew Newville は Rehr のグループの出身者である。

FEFF version 6L は無償で配布されている。Athena、Artemis をインストールする際に同梱されているので、通常のカブフィッティングは鄭分行える。FEFF は現在 FEFF 9 まで更新されており、FEFF 6 以降を使うにはライセンス料が必要である。

FEFF の Web ページ

<http://monalisa.phys.washington.edu/>

2.1 ArtemisとFEFF(2)

EXAFS の理論式: EXAFS 振動 $\chi(k)$ は、以下のように書き示される。

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

S_0^2 : 多体効果による減衰因子

N_j : j 番目の散乱原子の個数 (配位数)

$F_j(k)$: 散乱振幅。j 番目の散乱原子の後方散乱因子 (ある波数 k のエネルギーの光電子が散乱原子に向かってきたときに、どれくらいの割合で後ろに散乱されるか)

σ_j^2 : j 番目の散乱原子の Debye-Waller 因子 (位置の揺らぎの大きさ)

$\lambda_j(k)$: 平均自由行程

R_j : 原子間距離。j 番目の散乱原子と吸収原子の原子間距離

$\phi_j(k)$: 位相因子。j 番目の散乱原子と吸収原子による位相変化 (ある波数 k のエネルギーの光電子が散乱原子に向かってきて散乱され、また吸収原子に戻ってくる際に、光電子の波の位相がどれくらい変わるか)

2.1 ArtemisとFEFF(3)

Artemis による EXAFS カーブフィッティングのフローは、
1 ~ 5 のように行う。

1. Atoms による FEFF 入力ファイルの 成
2. FEFF による Path の計算
3. 実験データへの Path の関連づけ
4. フィッティング変数の初期値や定義の設定
5. フーリエ変換パラメータ, フィッティング範囲の設定

以下、[29ページ](#)までで構造が既知であるCu箔での解析例を通して、
ArtemisによるEXAFS解析の大まかな流れを理解することとする。

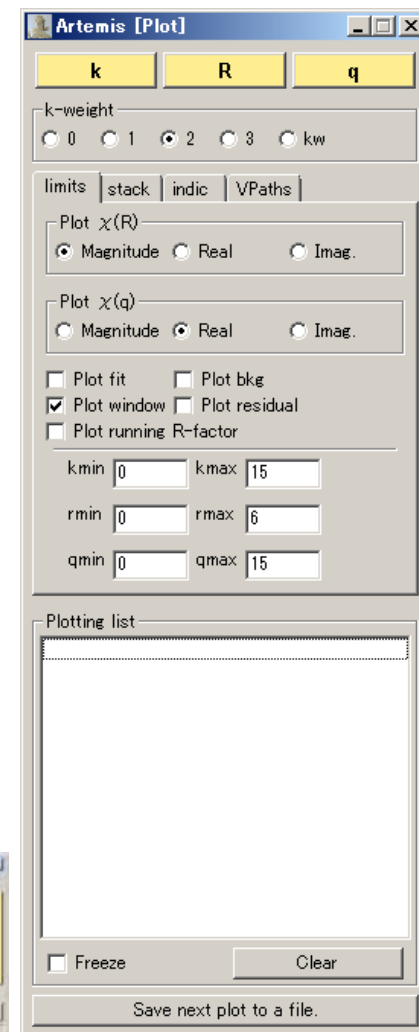
2.2 Artemisの実際(1)

Artemisの起動

- 操作**
1. ディスクトップ上の(D) ArtemisあるいはスタートメニューのDemeter with strawberry perlからArtemisを選択してArtemisを起動する。
 2. すると、画面の横幅一杯に(a)図が開き、左側に(b)図が表示される。

(b) Artemisプロット
ウィンドウ

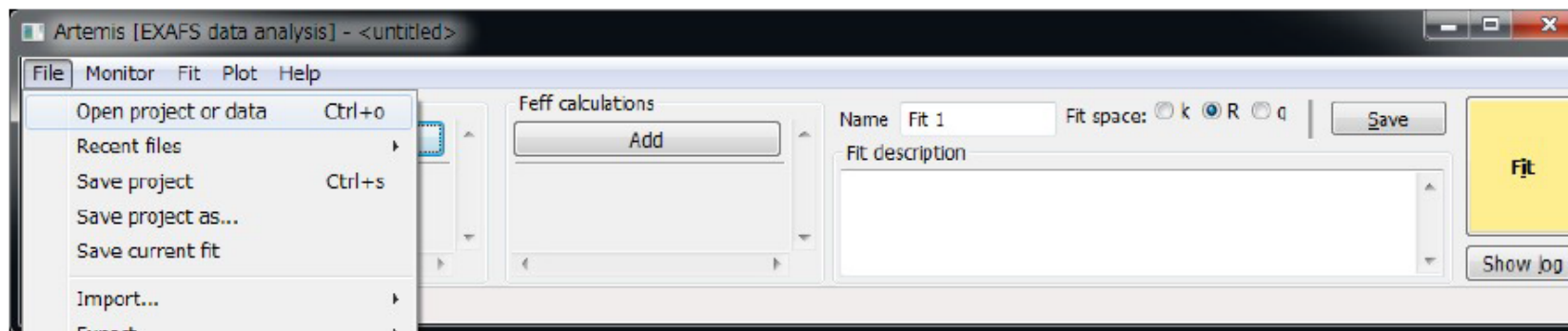
(a) Artemisメインウィンドウ



2.2 Artemisの実際(2)

測定データの読み込み(1)

- 操作**
1. Artemisメインウィンドウのメニューバーのファイルから"Open project or data"をクリック。
 2. Athena編で保存する*.prj(例えば自身のデータ)を選択して、Openをクリック。



読み込むと以下の読み込みオプションウィンドウとプロットウィンドウが表示される。

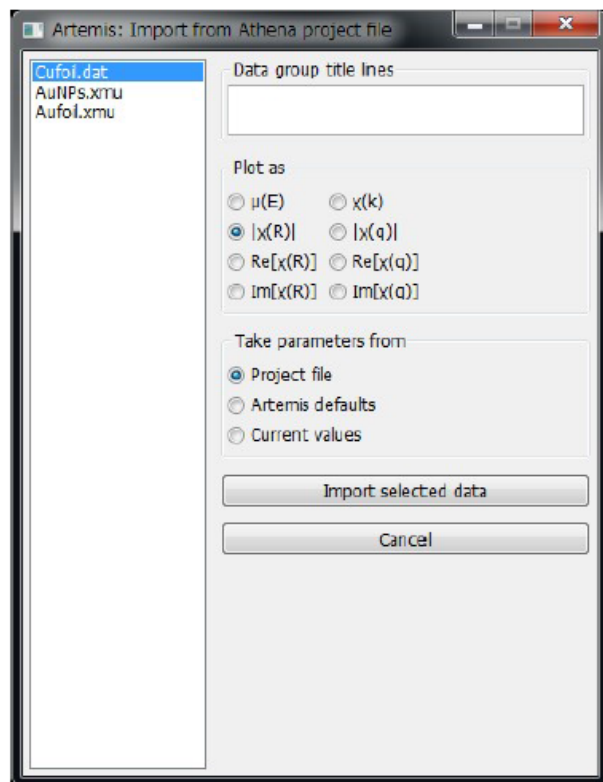
2.2 Artemisの実際(3)

測定データの読み込み(2)

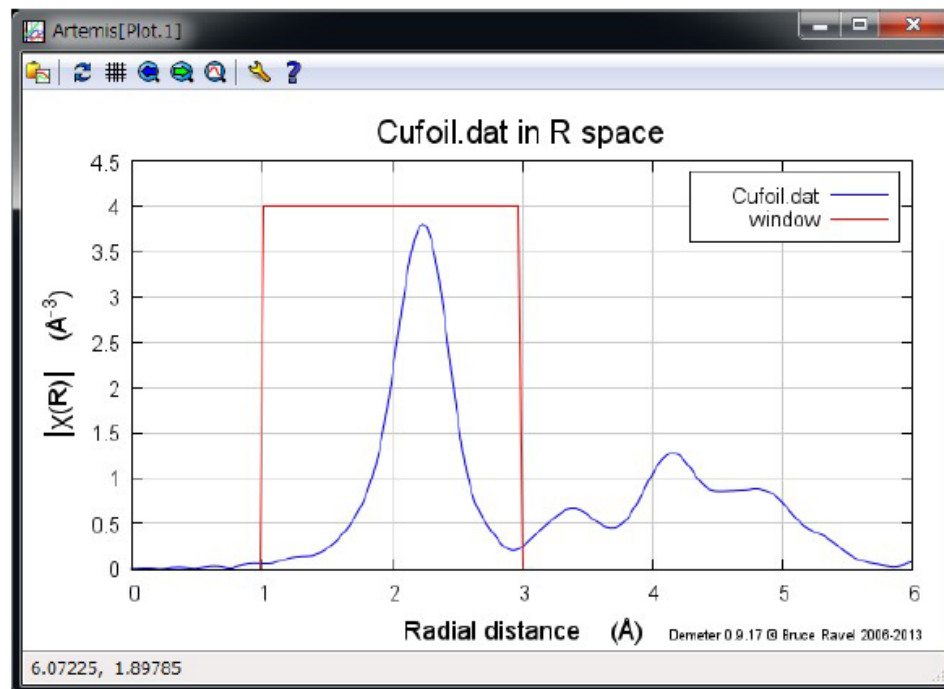
読み込みオプションとして、以下の項目がある。

Plot as グラフウィンドウのプロット内容を指定する(確認用)

Take parameters from 解析パラメータをどのように指定するか。通常は Project file (Athena で保存したときのパラメータ) で良い。



読み込みオプション

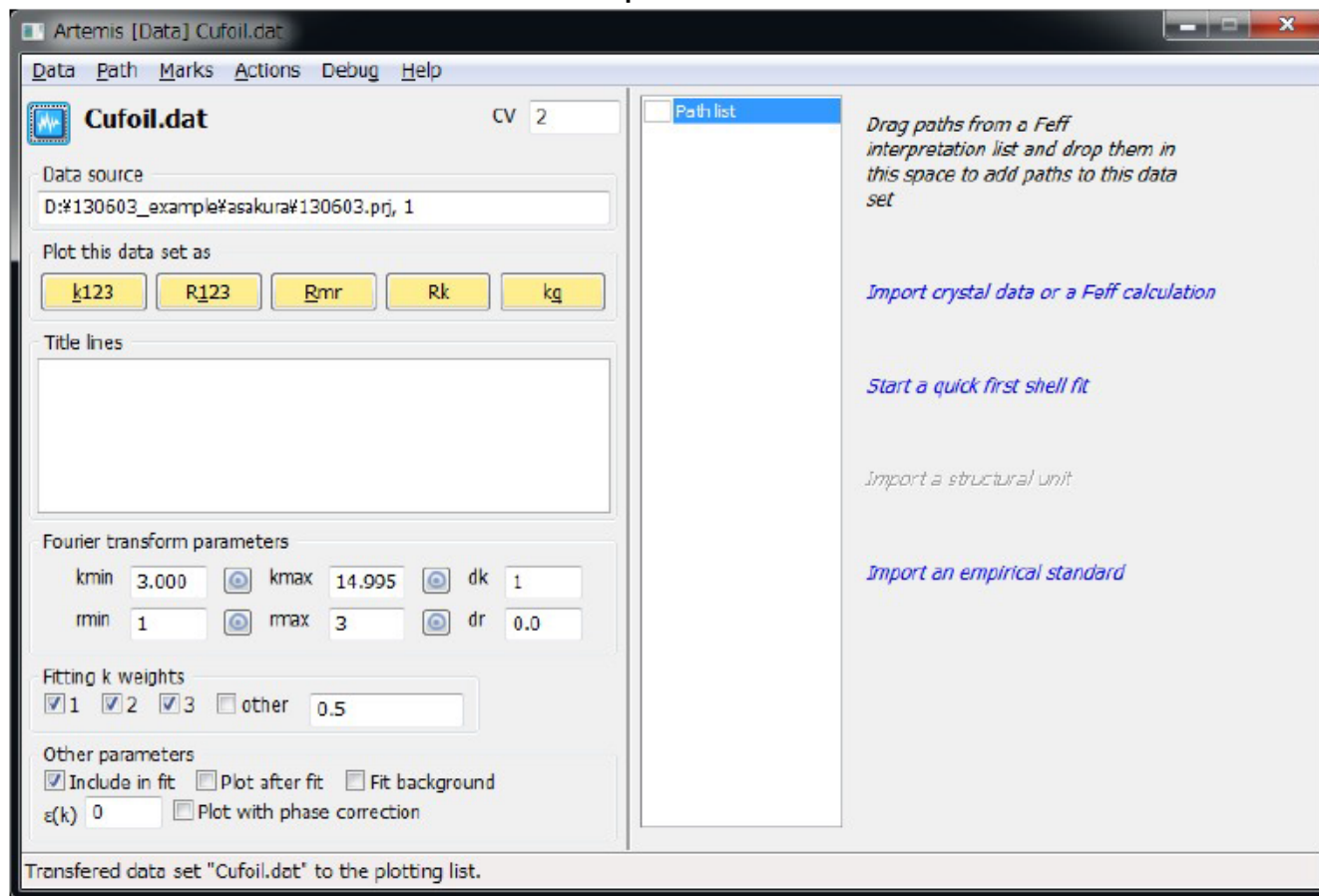


読み込まれたデータの表示(動径分布)

2.2 Artemisの実際(4)

測定データの読み込み(3)

操作 Cufoil.dat を選択して Import 1. selected data をクリック



Artemis に読み込まれたCu foilのデータ(データウィンドウ)

2.2 Artemisの実際(5)

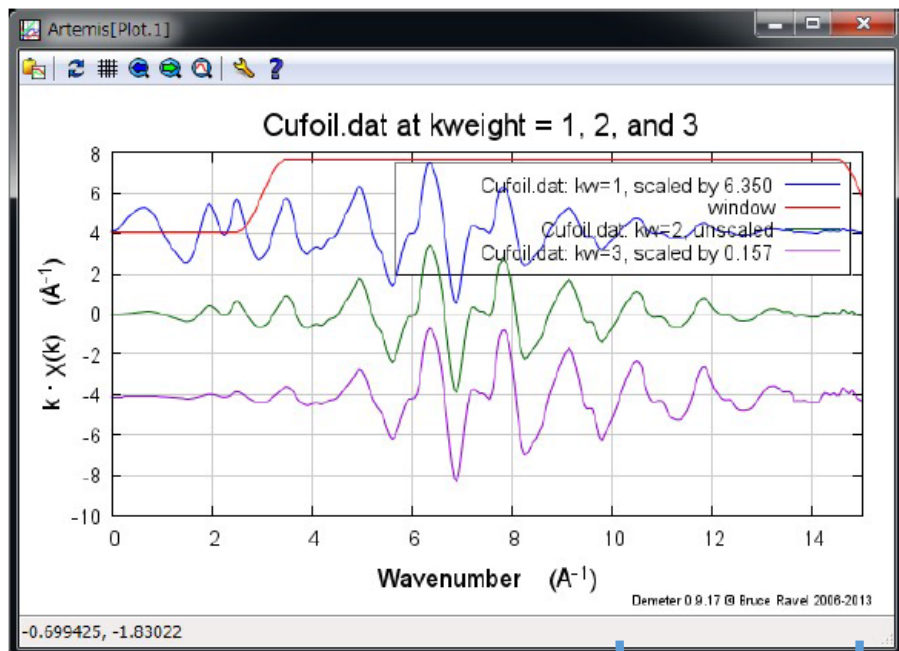
EXAFS スペクトルのプロット(1)

データを読み込んだ時にできるデータウィンドウ左上の Plot this data set as のボタンをクリックすると、それぞれ以下に対応したスペクトルが表示される。

K123 それぞれ k^1, k^2, k^3 を乗じた $k^n C(k)$ の EXAFS 振動が表示される。

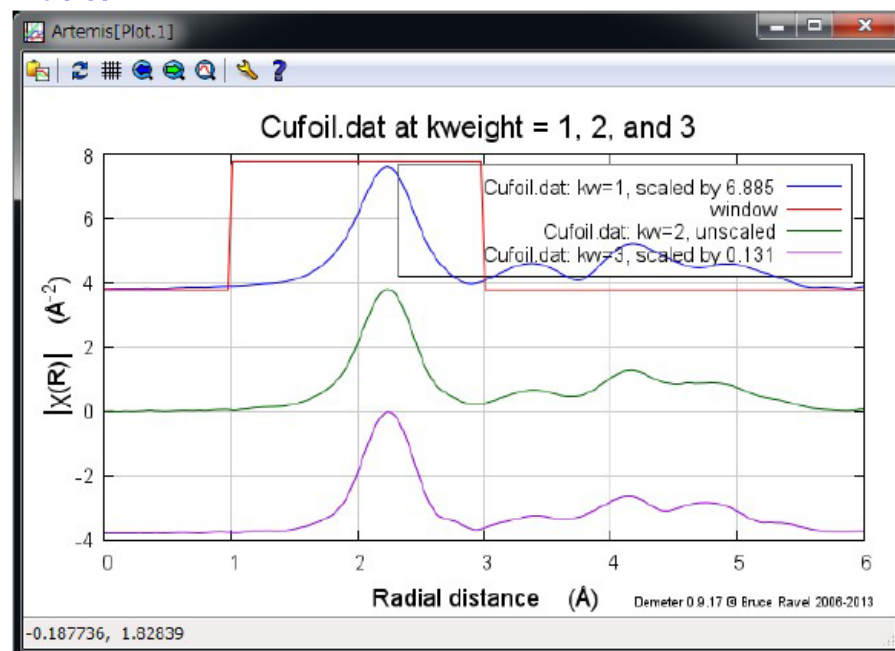
R123 それぞれ k^1, k^2, k^3 を乗じた $k^n C(k)$ の フーリエ変換後の EXAFS スペクトル (動径分布) が表示される。

操作 1. データウィンドウ左上の k123 をクリック



k が大きくなると、高波数部が強調される。

操作 2. データウィンドウ左上の R123 をクリック



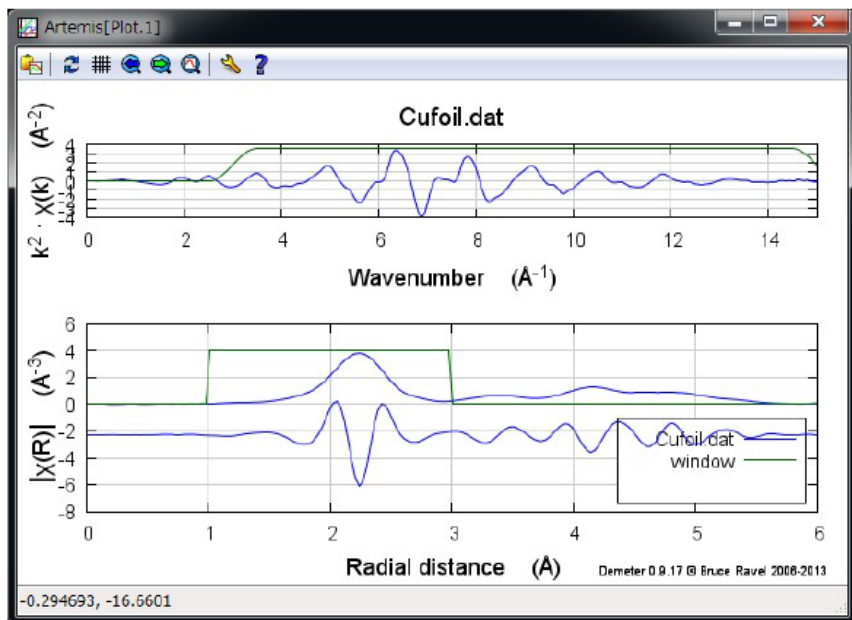
K1, 2, 3 に応じた動径分布関数

2.2 Artemisの実際(6)

EXAFS スペクトルのプロット(2)

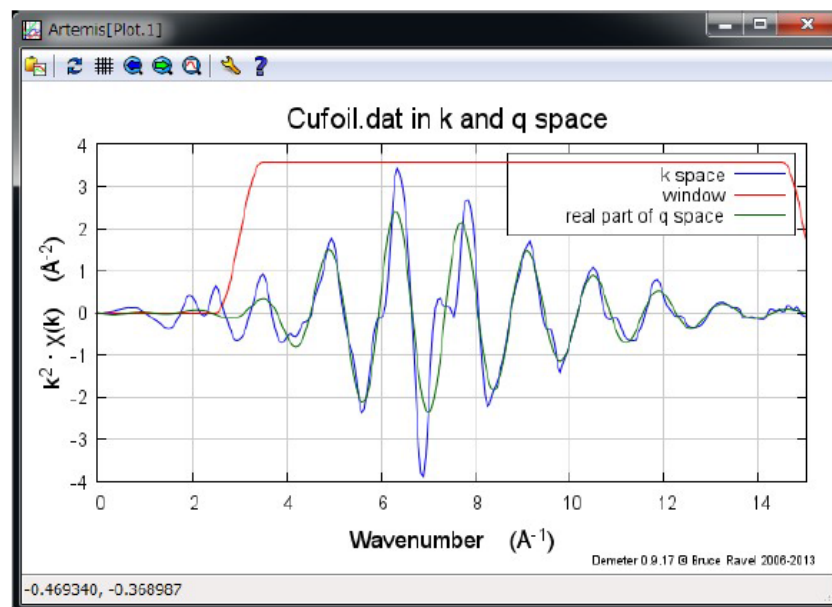
- Rmr プロットウィンドウで k-weight に選択されている $k^n C(k)$ のフーリエ変換後の EXAFS スペクトルとその実部が表示される。
- Rk Rmr に追加して、フーリエ変換前の EXAFS 振動も表示される。
- kq Fourier transform parameters の rmin、rmax で設定されている範囲が逆フーリエ変換されたスペクトル q とフーリエ変換前の EXAFS スペクトル k が重ねて表示される。

操作 データウィンドウ左上の Rk をクリック



Rmrのクリックではこの図の下図が表示される。

操作 データウィンドウ左上の kq をクリック



2.2 Artemisの実際(7)

データウィンドのパラメータ

Fourier transform parameters

Athena のパラメータと同じ

Fitting k weights

カーブフィッティングの際に k の何乗の EXAFS スペクトルにフィッティングを行うか

Include in fit

フィッティングを行うかどうか(複数のデータを読み込んでいる時に選択)

Plot after fit

フィッティングを行った後にプロットするかどうか

Fit background

フィッティングの際に Athena で引いたバックグラウンド関数を再度変数として扱ってフィッティングするかどうか

$\epsilon(k)$

実験誤差の設定(今回は使わない)

Plot with phase correction

位相シフトの補正を行うかどうか(今回は使わない)

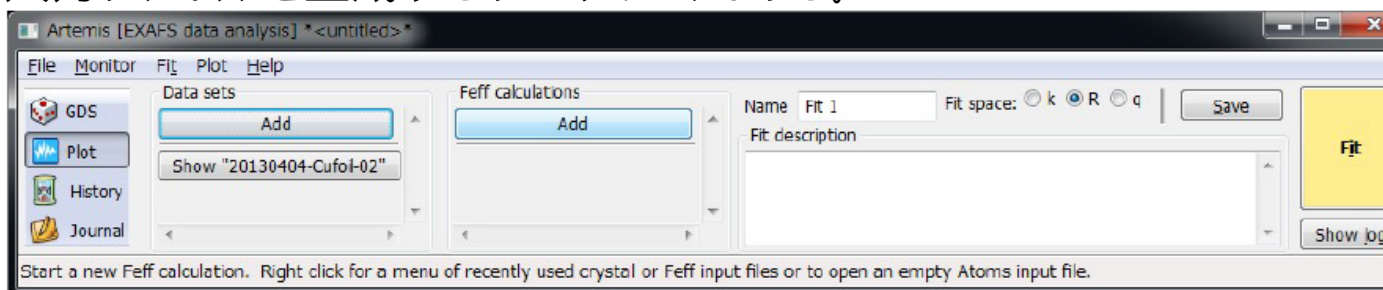
2.3 FEFF の実際 (1)

Atoms による FEFF 入力ファイルの生成 (1)

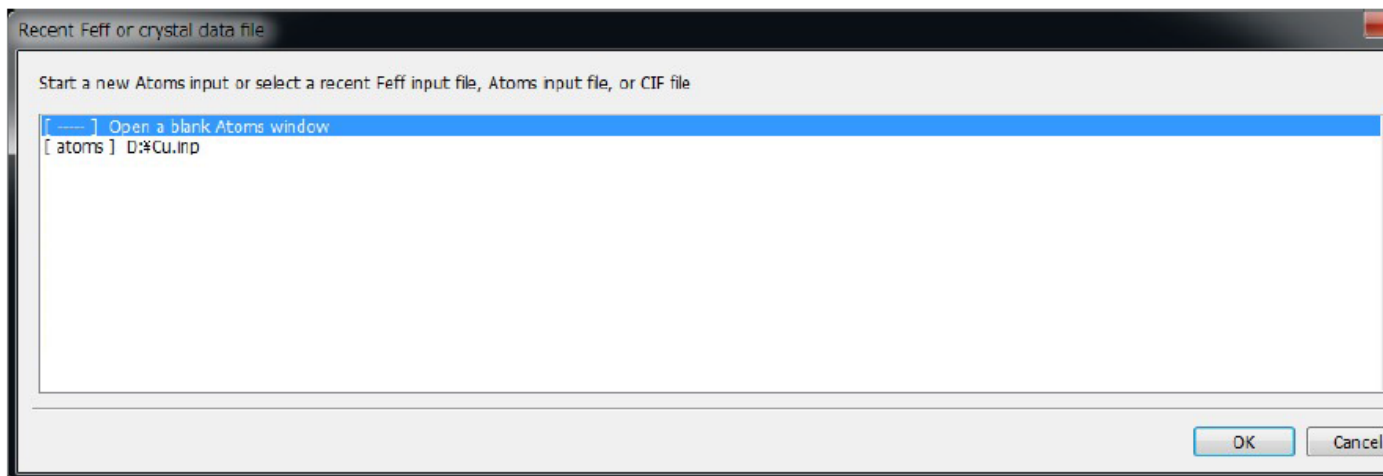
操作 1. メインウィンドウの Feff 1. calculations の Add を右クリック

2. Open a blank Atoms window を選択して OK

14ページのAtoms ウィンドウが表示される。Atoms は結晶構造を元に FEFF の入力ファイルを生成するプログラムである。



Feff calculations



Recent Feff or crystal data file

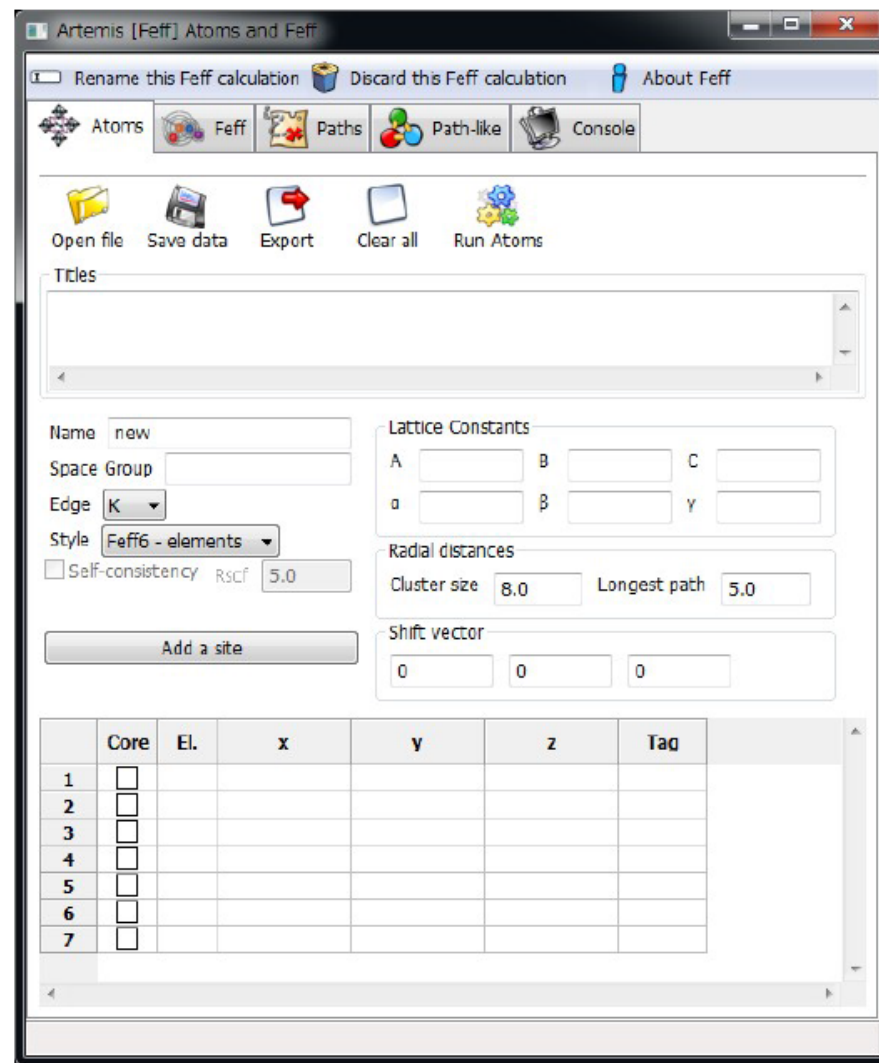
2.3 FEFF の実際(2)

Atoms による FEFF 入力ファイルの生成(2)

右図のAtomsウィンドウが開いたら銅箔のフィッティングを行うために銅の結晶構造を入力し、Atoms を実行する。

操作

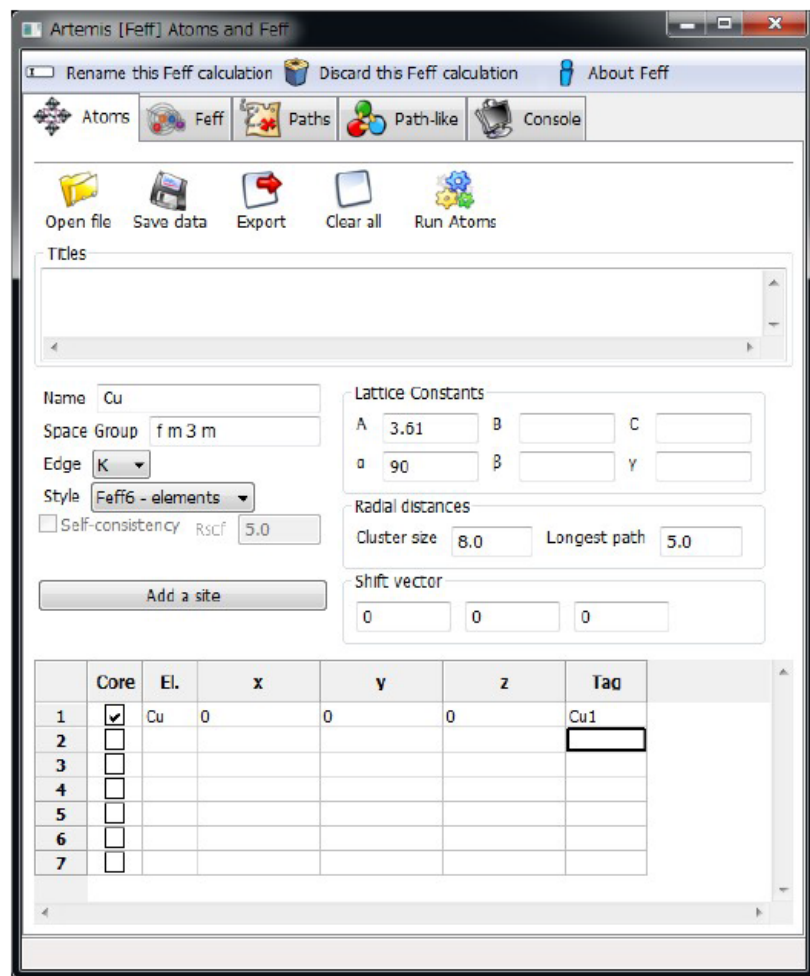
1. Space 1. group に "f m 3 m" と入力する。
2. Lattice Constants の A に 3.61 , α に 90 を入力する。
3. 下の原子配置の場所の1行目の Core にチェック、EL に Cu、それぞれ X, Y, Z には 0、Tag に Cu1 を入力する。
4. Atoms ウィンドウ上部の "Run Atoms" のアイコンをクリックする。



2.3 FEFF の実際(3)

AtomsによるFEFF入力ファイルの生成(3)

AtomsにCuのパラメータを入力した状況



Artemis [Feff] Atoms and Feff

Rename this Feff calculation Discard this Feff calculation About Feff

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save data Export Clear all Run Atoms

Titles

Name Cu

Space Group f m 3 m

Edge K

Style Feff6 - elements

☐ Self-consistency Rscf 5.0

Add a site

Lattice Constants

A 3.61 B C

a 90 b Y

Radial distances

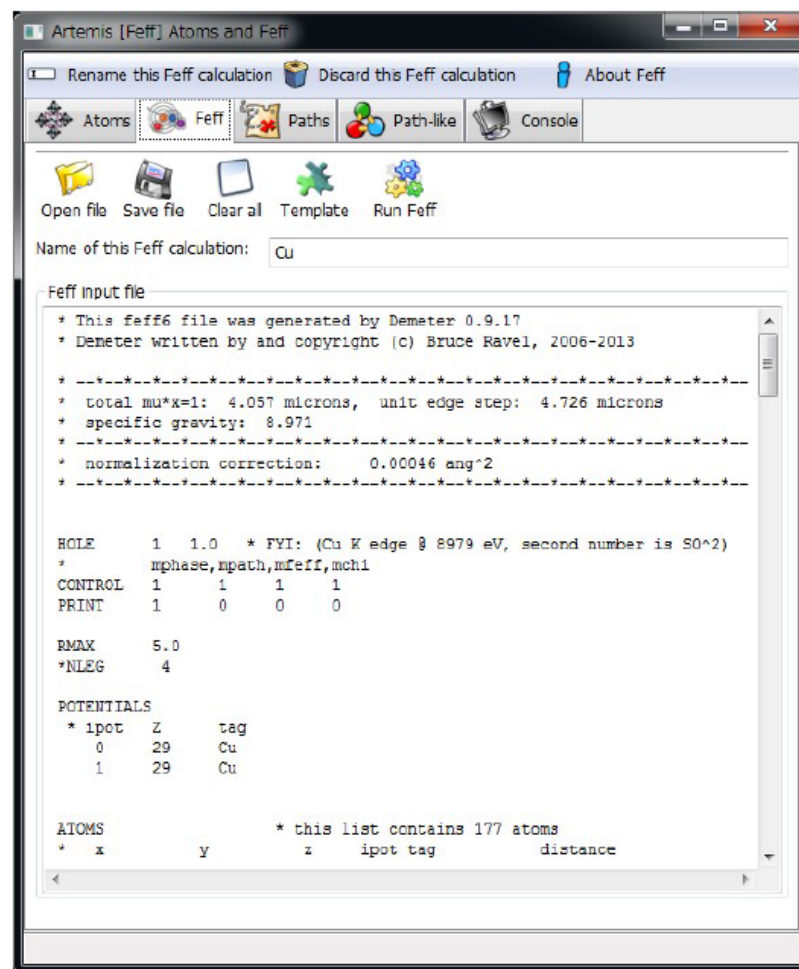
Cluster size 8.0 Longest path 5.0

Shift vector

0 0 0

	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Cu	0	0	0	Cu1
2	<input type="checkbox"/>					
3	<input type="checkbox"/>					
4	<input type="checkbox"/>					
5	<input type="checkbox"/>					
6	<input type="checkbox"/>					
7	<input type="checkbox"/>					

Atoms が生成した FEFF の入力ファイル



Artemis [Feff] Atoms and Feff

Rename this Feff calculation Discard this Feff calculation About Feff

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save file Clear all Template Run Feff

Name of this Feff calculation: Cu

Feff input file

```
* This feff6 file was generated by Demeter 0.9.17
* Deneter written by and copyright (c) Bruce Ravel, 2006-2013
* -----
* total mu*x=1: 4.057 microns, unit edge step: 4.726 microns
* specific gravity: 8.971
* -----
* normalization correction: 0.00046 ang^2
* -----

HOLE      1  1.0  * FYI: (Cu K edge @ 8979 eV, second number is S0^2)
*
CONTROL   1      1      1      1
PRINT     1      0      0      0

RMAX      5.0
*NLEG     4

POTENTIALS
* ipot  Z      tag
      0  29    Cu
      1  29    Cu

ATOMS
* x      y      z      ipot tag      distance
* this list contains 177 atoms
```

2.3 FEFF の実際 (4)

FEFF入力ファイルの内容

FEFF の入力ファイルには以下の様な項目がある。

から始まる行: 「コメント」(FEFF の入力としては無視される)

TITLE: FEFF の出力ファイルに書き出される行

HOLE: Core hole の設定

CONTROL: 計算内容の制御

PRINT: 計算結果の出力の制御

RMAX: 計算の際に考慮する中心原子からの距離

POTENTIALS: 各原子のポテンシャルの設定

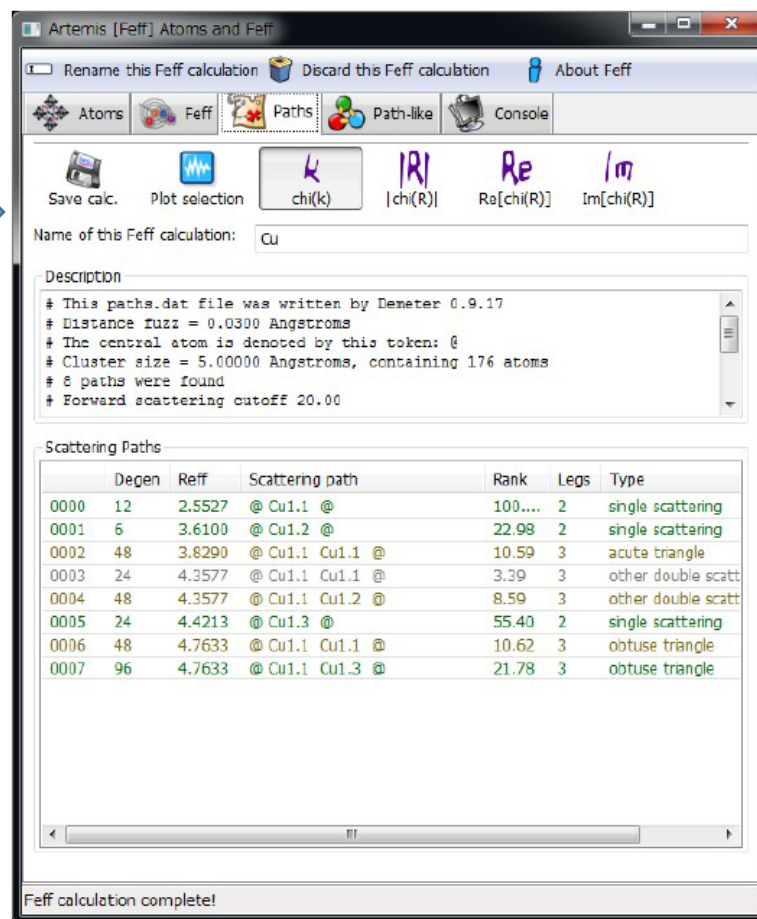
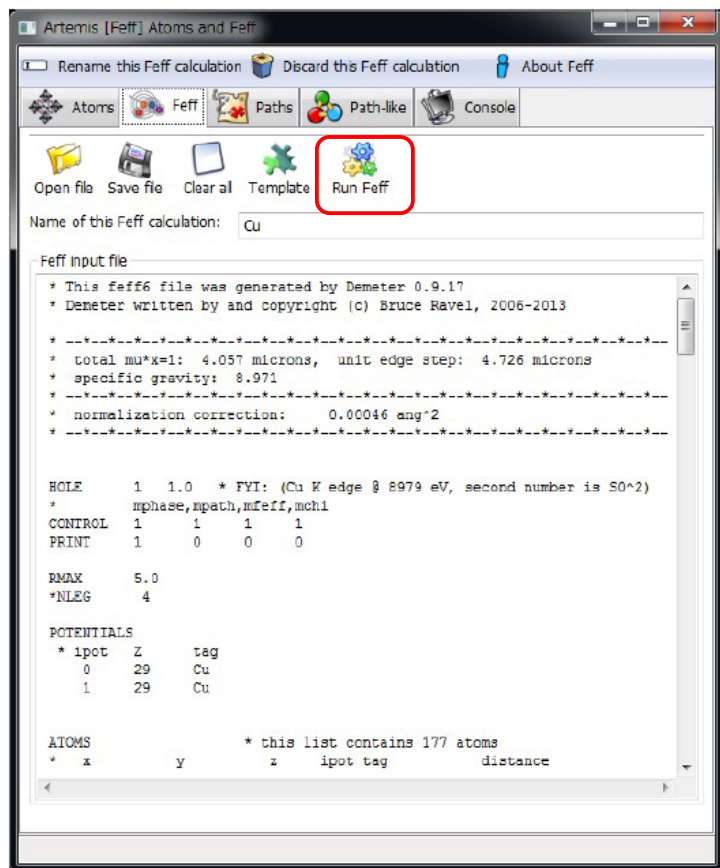
ATOMS: 原子配置のリスト

2.3 FEFF の実際(5)

FEFF の実行

Atoms が 成した FEFF 入力ファイルを修正することもできるが、ここでは生成されたファイルをそのまま使うこととする。

操作 Atoms 1. ウィンドウ上部の “Run FEFF” をクリックする。



2.3 FEFF の実際 (6)

Pathの意味と表示 (1)

Scattering Paths にはそれぞれの散乱経路 (EXAFS) に対応した Path が表 される。

Degen: 縮重度 (Degency) 「等価な」散乱原子が幾つあるか

Reff: 散乱経路の「片道」の距離

Scattering path: どの原子に散乱されたか

Rank: もっとも寄与の大きい散乱経路を 100 とした相対的な重要度

Legs: 散乱経路の数

Type: 散乱経路の形

操作 17ページ の右図において、

1. プロットウィンドウの k-weight を 3 に変更する。
2. Scattering Paths に8つ表示されている Path を Shift を押しながらすべて選択する。
3. 上部の $|\chi(R)|$ のアイコンをクリックする。
(Path をフーリエ変換したスペクトルをプロットするように設定する)
4. Plot selection をクリックする。

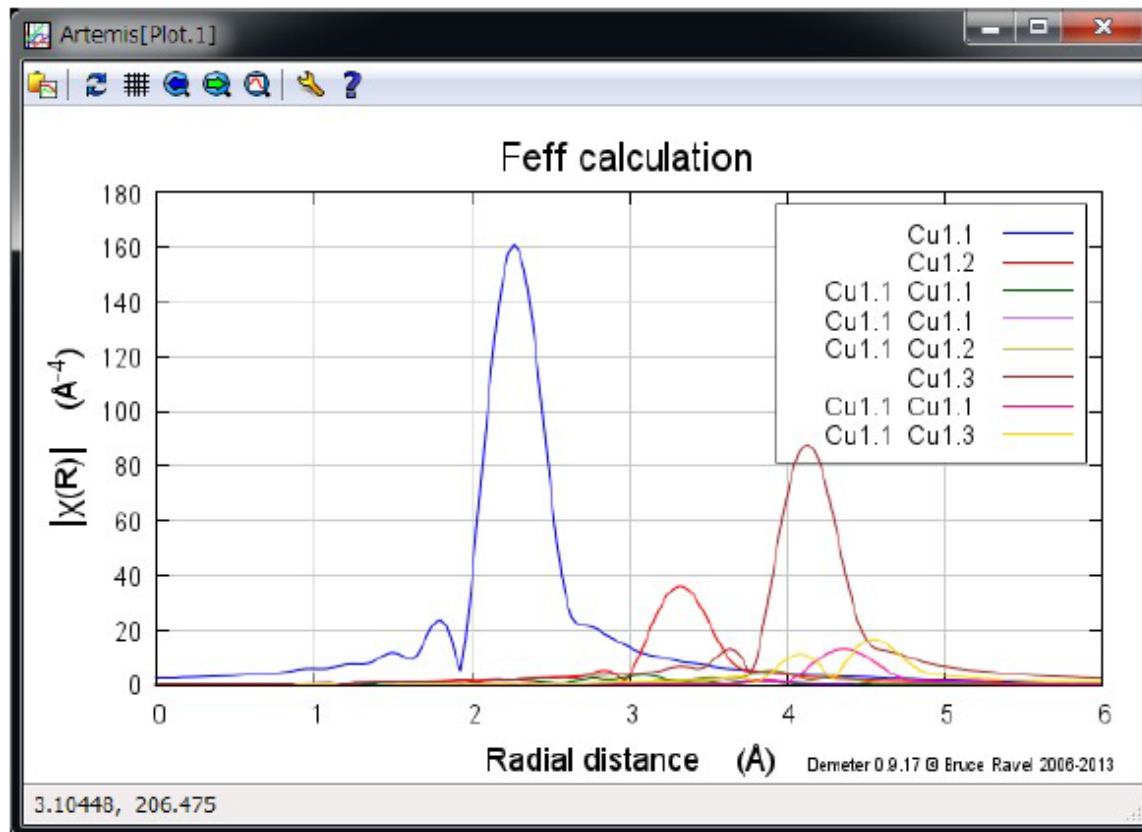


19ページ の8つのPathに応じた動径分布関数が得られる。

2.3 FEFF の実際(7)

Pathの意味 と表示(2)

8つのPathから得られる動径分布関数

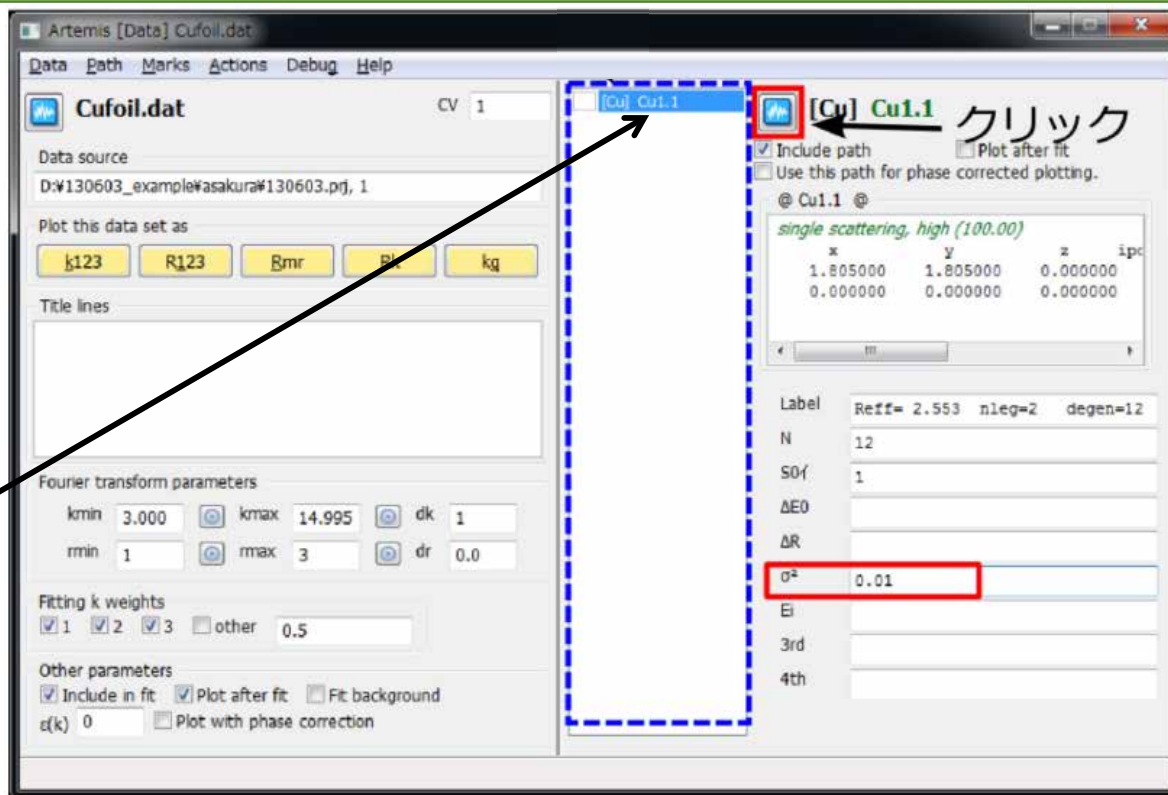


Cu1.1, Cu1.2, Cu1.3 と表示されている Single scattering の Path が大きな3つのピークを示し、他は小さい。このように EXAFS は基本的には Single scattering の寄与が大きい。但し、遠いところにあるピーク(4Å付近)については、例えば Cu1.1 Cu1.3 と示されている複数の隣接原子に散乱された Path すなわち「多重散乱」の Path の寄与がある程度大きくなる。

2.3 FEFF の実際(8)

Pathの設定

ここに17ページ右側の一番上のPath Cu1.1をドラッグする。



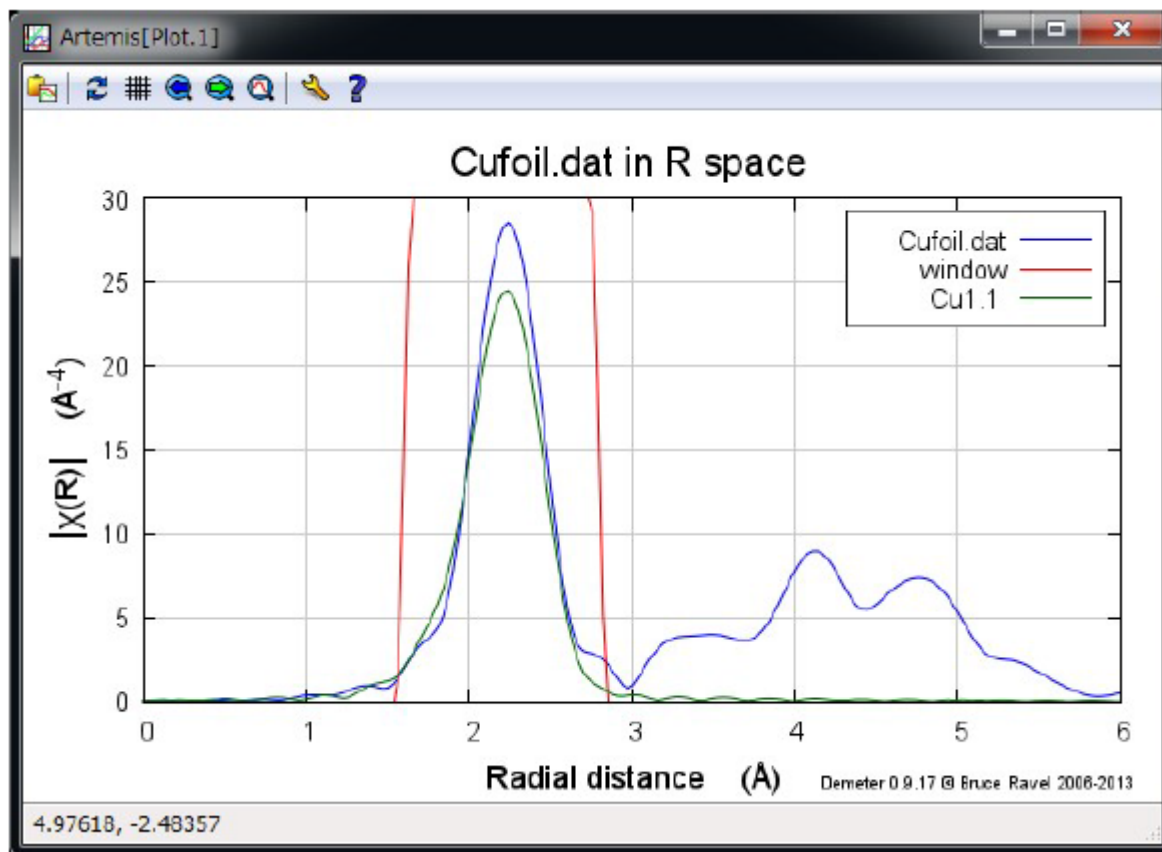
カーブフィッティングを行うデータに対して、フィッティングに利用する Path を関連づける。一度、9ページのCufoil画面に戻る。9ページの右上には "Drag paths from a Feff interpretation list and drop them in this space to addpaths to this data set" と書かれている。

- 操作**
1. Cufoilについて Path の計算を行った Atoms ウィンドウ(17ページ右側)の1つ目の Path をデータウィンドウの中ほどの白い空白のスペースにドラッグする。
 2. データウィンドウの σ^2 に 0.01 を入力する。
 3. 設定した Path を選択した状態(青色で反転している)でその右の青色のアイコンをクリック。

2.3 FEFF の実際(9)

実験データと FEFF Path の比較

操作 1. プロットウィンドウ(6ページ右側)の R をクリック



おおよそ合っており, フィッティングできそうな様子になっている。

2.3 FEFF の実際 (10)

Path 変数の設定 (1)

データウィンドウに Path を設定すると、右下に以下の項目が現れる (20ページ参照)。

Label: データラベル (フィッティングには影響無し)

N: 配位数 (今回は12に固定)

S02: 多体効果 (EXAFS の減衰を示す) (0.7 から 1.1 程度)

$\Delta E0$: 吸収端位置の補正項 (-10 から 10 程度)

ΔR : R_{eff} (Path の距離からのずれ)

σ^2 : Debye-Waller 因子 (0.003 から 0.02 程度)

Ei, 3rd, 4th: 今回は使わない

ここで、フィッティング変数の名前を以下のように入力する。

- 操作
1. S02 に amp と入力
 2. $\Delta E0$ に enot と入力
 3. ΔR に delr と入力
 4. σ^2 に ss と入力 (20ページの0.01 からssと変更)

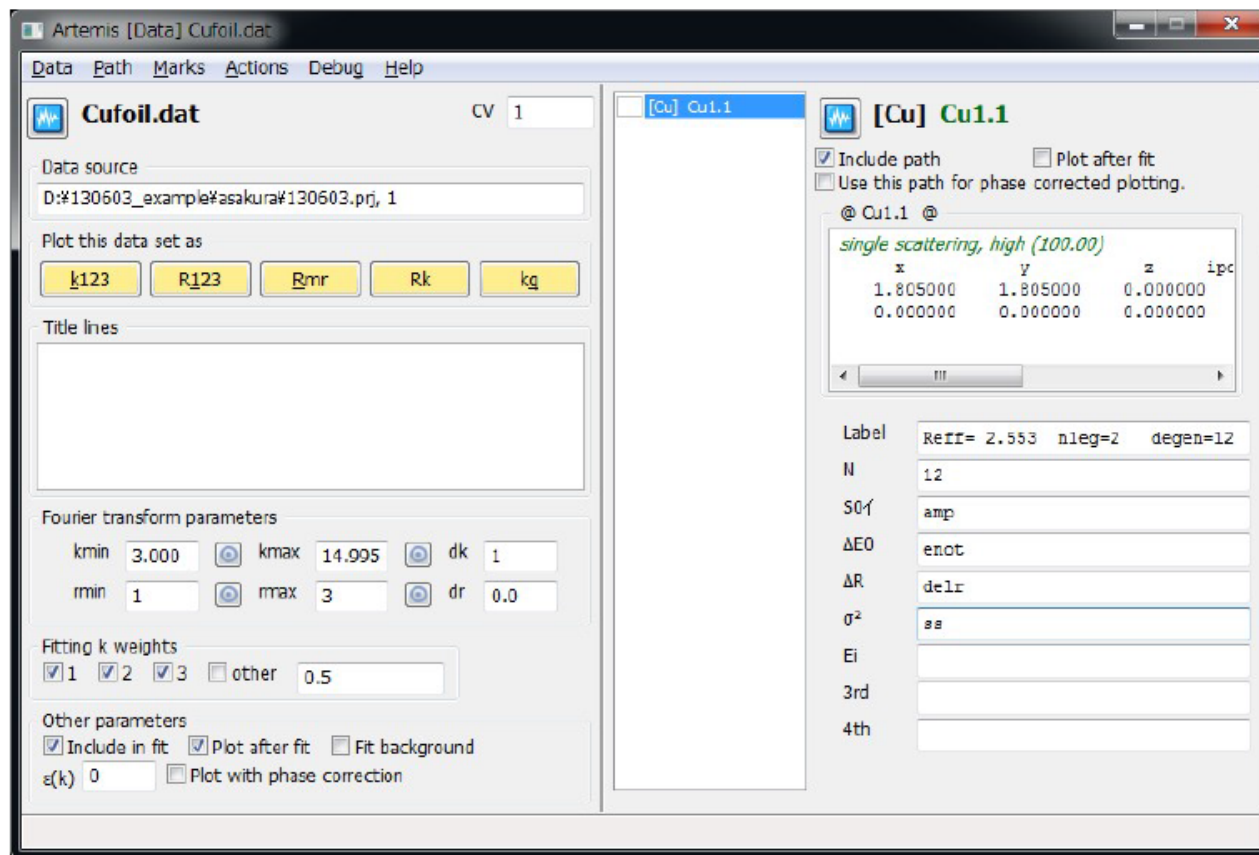


23ページに入力図

2.3 FEFF の実際(11)

Path 変数の設定(2)

N:12、S02:amp、 $\Delta E0$:enot、 ΔR :, σ^2 :ss と入力された画面



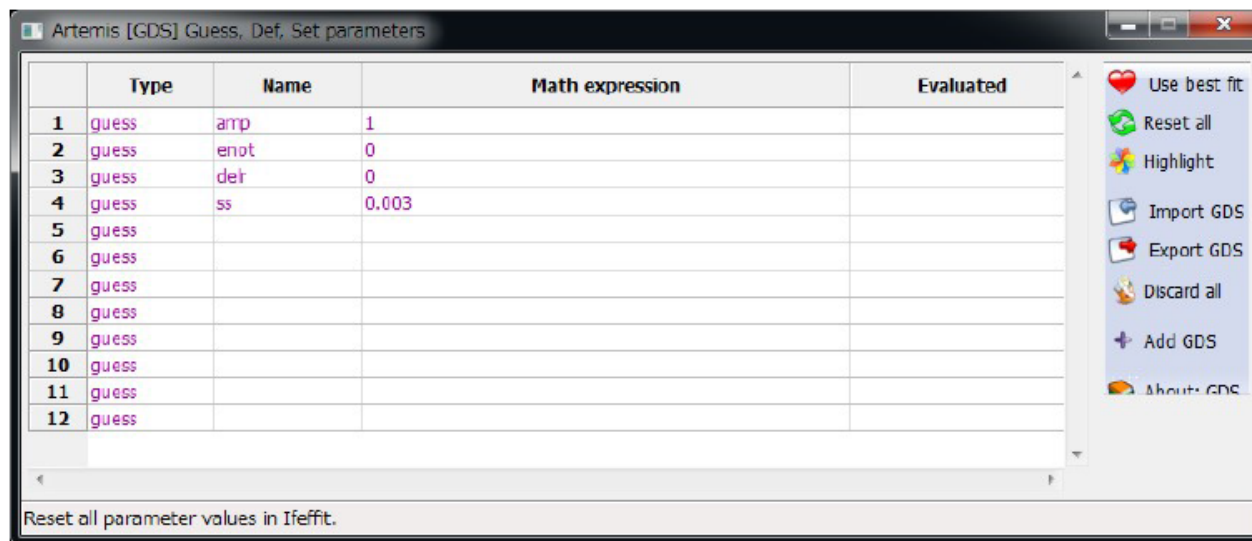
2.3 FEFF の実際 (12)

Path変数初期値の設定 (1)

22ページで入力したフィッティング変数の初期値などを設定する。
 フィッティング変数の初期値は、Artemisメインウィンドウ (6ページ(a)図) 左上のGDSで行う。GDSとは Guess, Def, Set の略フィッティングパラメータのタイプをしている。

- 操作
1. メインウィンドウ左上の GDS をクリック
 2. 1行目の Type に guess, Name に amp, Math Expression に 1 と入力
 3. 2行目の Type に guess, Name に enot, Math Expression に 0 と入力
 4. 3行目の Type に guess, Name に delr, Math Expression に 0 と入力
 5. 4行目の Type に guess, Name に ss, Math Expression に 0.03 と入力

上記の値が入力されたGDSウィンドウ



2.3 FEFF の実際 (13)

Path変数初期値の設定 (2)

Path変数初期値の意味するもの

Artemis では、[4ページ](#)の理論式と対応させると、カーブフィッティングにおいて配位数 N を固定して、それぞれの項を以下のようにフィッティングする。

- ・多体効果の項を「振幅減衰因子(Amplitude reduction factor)」とみなし、各 Path についての「振幅減衰因子」をフィッティング変数とする。(データウィンドウで設定された Path の $S02$)
多体効果の項 amp の初期値を 1 にして guess (初期値からフィッティングを行う)
- ・実験スペクトルについても、FEFF による理論計算についても、吸収端 $E0$ に当たる値は未知であるため、FEFF の Path について、波数 k の基準値である $E0$ をフィッティング変数の $\Delta E0$ だけずらして、よりうまくフィットするように計算する。
吸収端位置のずれの項 $enot$ の初期値を 0 にして guess
(Athena で指定した吸収端位置と FEFF の位置が正しいと仮定する)
- ・原子間距離は FEFF に入力された原子間距離からのずれをフィッティング変数とする。
(データウィンドウで設定された Path の ΔR)
散乱距離のずれを表す項 $delr$ の初期値を 0 にして guess
(FEFF で計算された散乱距離と(真の)散乱距離が同じと仮定する)
- ・Debye-Waller 因子をフィッティング変数にする。
Debye-Waller 因子の初期値を 0.003 にして guess

2.3 FEFF の実際(14)

フーリエ変換パラメータの設定

EXAFS 振動のうち、どの範囲をフーリエ変換し、さらにフーリエ変換後の EXAFS スペクトルについて、どの範囲でカーブフィッティングを行うかを設定する。

操作 1. Cu のデータウィンドウの kmin に 3.0、kmax に 14.0 と入力

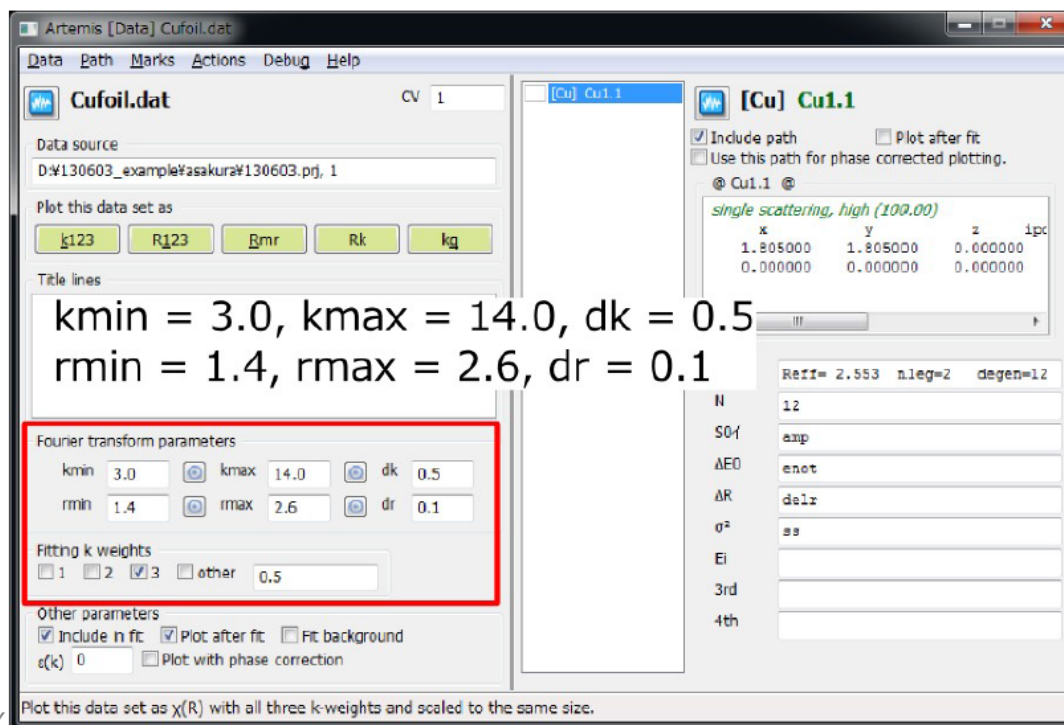
2. dk に 0.5 と入力

3. rmin に 1.4 と入力

4. rmax に 2.6 と入力

5. dr に 0.1 と入力

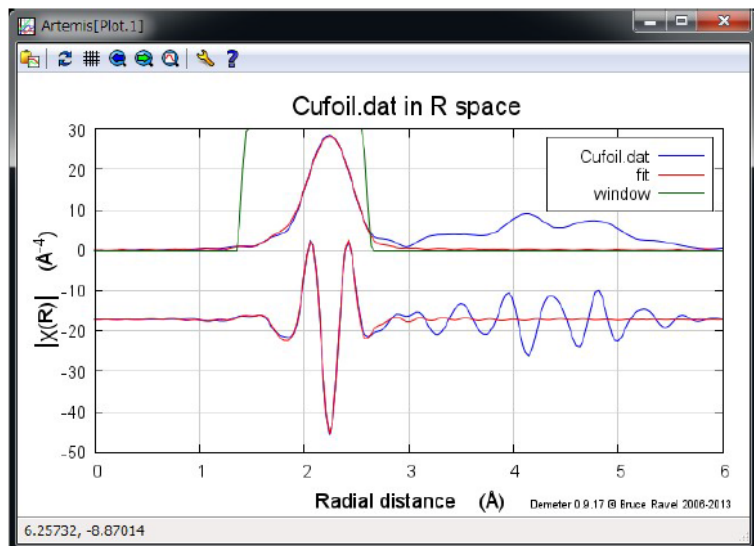
6. Fitting k-weights のチェックを 3 だけにする



2.3 FEFF の実際(15)

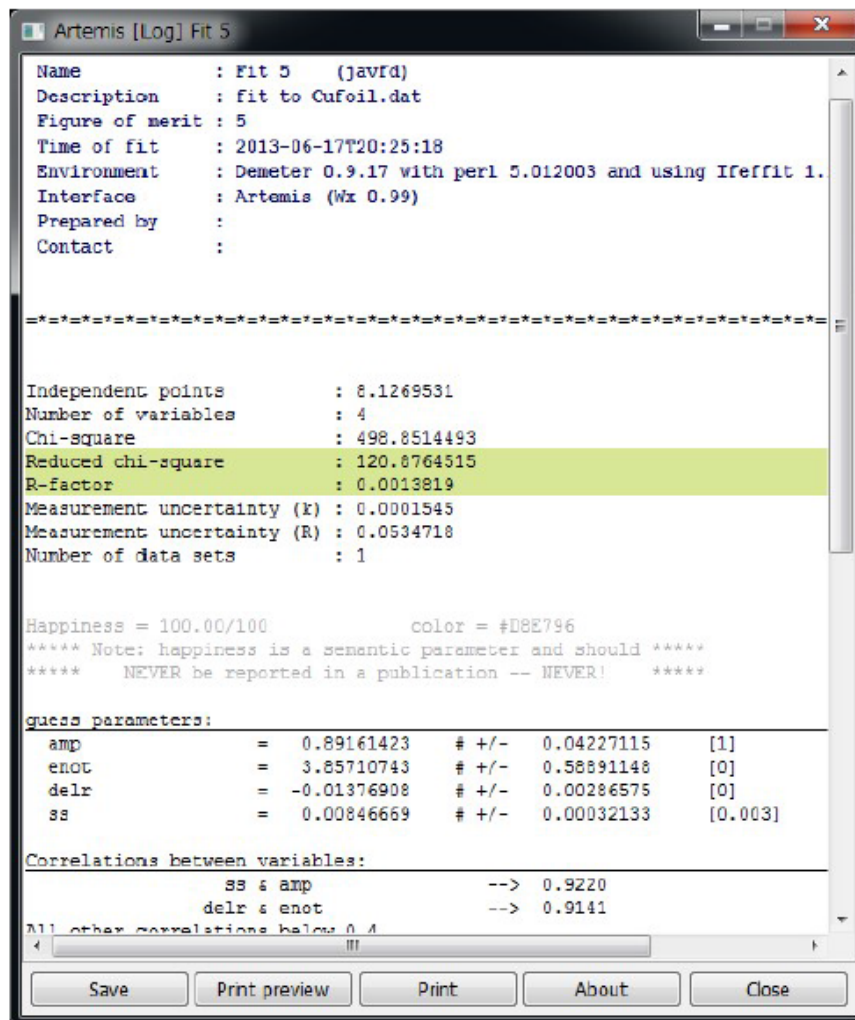
カーブフィッティングの実行と結果の解釈(1)

操作 1. メインウィンドウ(6ページ(a)図) 右端の Fit をクリック 左図



よくフィットしている様子がわかる。

フィッティングが終了すると、ログウィンドウが表示される。右図はその一部を例示している。



2.3 FEFF の実際 (16)

カーブフィッティングの実行と結果の解釈 (2)

ログウィンドウでは、2カ所に注目する。

(1) GDS ウィンドウの変数設定で guess した guess parameters のフィッティング結果

amp = 0.89161423 # +/- 0.04227115 [1]

enot = 3.85710743 # +/- 0.58891148 [0]

delr = -0.01376908 # +/- 0.00286575 [0]

ss = 0.00846669 # +/- 0.00032133 [0.003]

・amp (多体効果の項) は 0.89161423 +/- 0.04227115

・enot (実験スペクトルに対して設定した吸収端と FEFF で計算の時に使われた E0 のずれの補正量) は 3.85710743 +/- 0.58891148

・delr (FEFF に入力された原子間距離とフィッティングによって得られた原子間距離の差) は、-0.01376908 +/- 0.00286575

・ss (Debye-Waller 因子) は 0.00846669 +/- 0.00032133

(2) フィッティング結果を各 Path についてまとめた結果

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
Cu1.1	12.000	0.892	0.00847	3.857	-0.01377	2.55270	2.53893

・フィッティングにより delr を最適化することで、カーブフィッティングによって得られたこの Path の原子間距離は 2.53893 と見積もられた ($R = R_{eff} + \text{delr}$) (有効数字については無視している)。

2.4 まとめ

EXAFSで分かること

Cu箔での解析例を通じてここまでで何が分かったのか？

1. S_0^2 と R_j と σ_j^2 と ΔE をフィッティングにより最適化した。一方で $N_j=12$ は固定していた。
2. 一般的に多体効果の大きさは分からない。(FEFFで見積もることは可能)
3. 今回の場合、Cuの結晶であるので $N_j=12$ と見なしてよい。
4. S_0^2 と R_j と σ_j^2 と ΔE は基本的には未知数である。
5. そこで、これらをフィッティングにより求めた。

EXAFS から本当に知りたいことは？

1. そもそも EXAFS で(できれば)何を知りたいのか？
2. Cu箔の構造ではなくて、構造が未知の物質について知りたい。
3. 多体効果の項は同じ吸収元素間で同じと見なしていいと考えられている。よってこの S_0^2 を いて、実試料の解析を行いたい。
(但し、必ずこの方法をとる(これが一般的な方法)という意味ではない！)

解析演習編第2部 / 全3部

資料作成・監修

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点 朝倉博行 助教

Nanotech CUPAL KEK 事務局

2018年4月10日作成