

# K E K 放射光利用技術入門コース

## - X A F S ラーニング資料 (解析演習編) -

### < 3 . AthenaとArtemisによる未知試料の解析 >

3章では、1章と2章で学習したAthenaとArtemisを用いて、未知試料のXAFS解析を同じ物質からなる構造既知の材料と比較しながら構造決定を行う手法を学習する。ここでは未知試料としてAuナノ粒子を取り上げ、Au結晶を参考に構造決定を行う方法を学ぶ。

Nanotech CUPAL KEK 事務局

# 目 次

## 3 . AthenaとArtemis による未知試料の解析

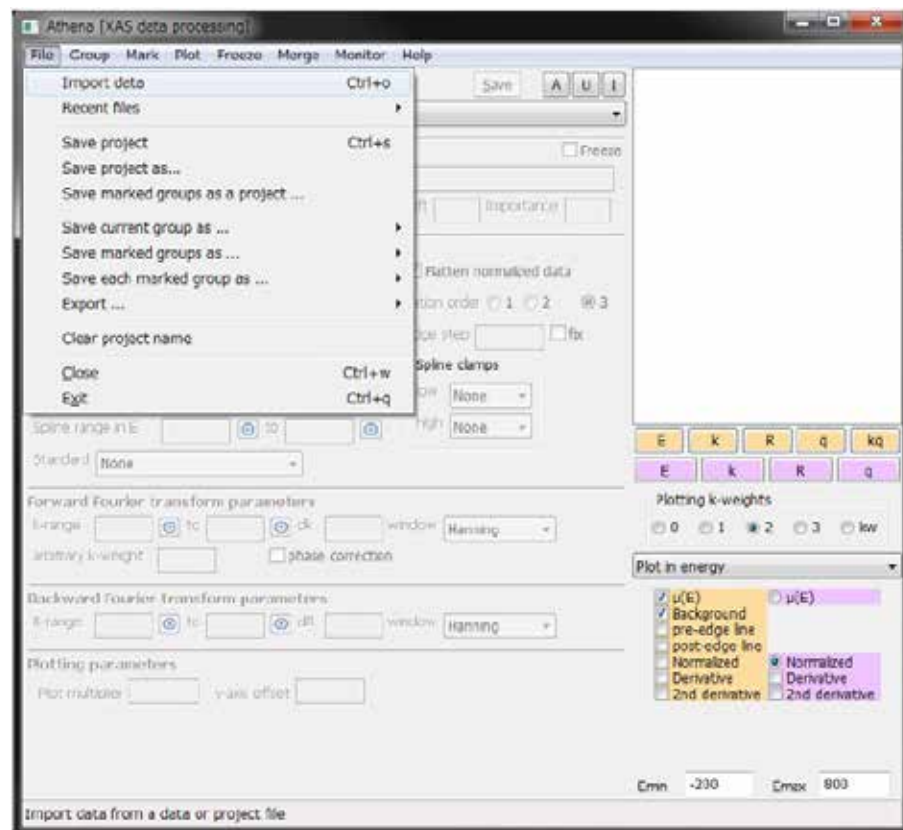
- 3 . 1 データの呼び込み
- 3 . 2 データの処理
- 3 . 3 データの保存
- 3 . 4 データの解析

## 3.1 データの呼び込み(1)

未知試料の測定においては、同じ物質からなる構造既知の材料と比較しながら構造決定を行う。ここでは未知試料としてAuナノ粒子を取り上げ、Au結晶を参考に構造決定を行う手法を示す。

### 操作

1. Athenaのメニューバーの "File" から "Import data" を選択し、4ページの配布ファイル中にあるAufoil.dat を選択して、"Open" をクリックする。

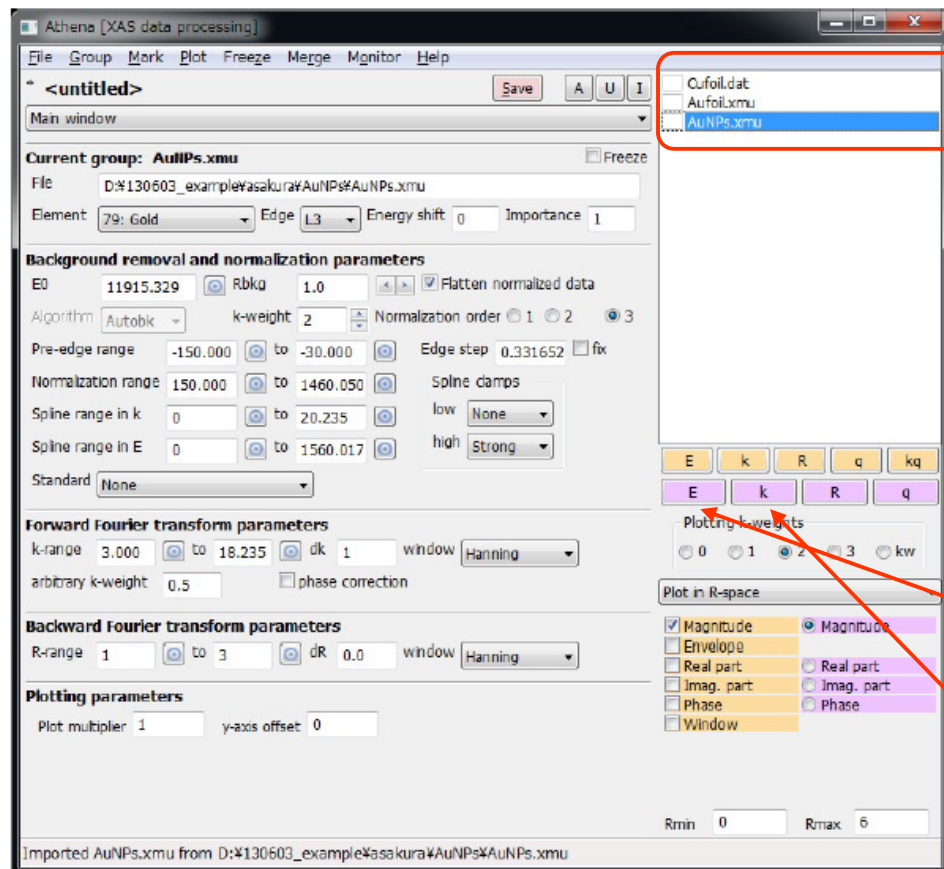




## 3.1 データの呼び込み(3)

### 未知試料データの呼び込み

- 操作**
1. Athenaのメニューバーの“File” から“Import data” を選択し、配布ファイル中にある構造未知試料( Auナノ粒子) のAuNPs.dat を選択して、“Open” をクリックする。
  2. 読み込みオプションウィンドウのOK をクリックする。



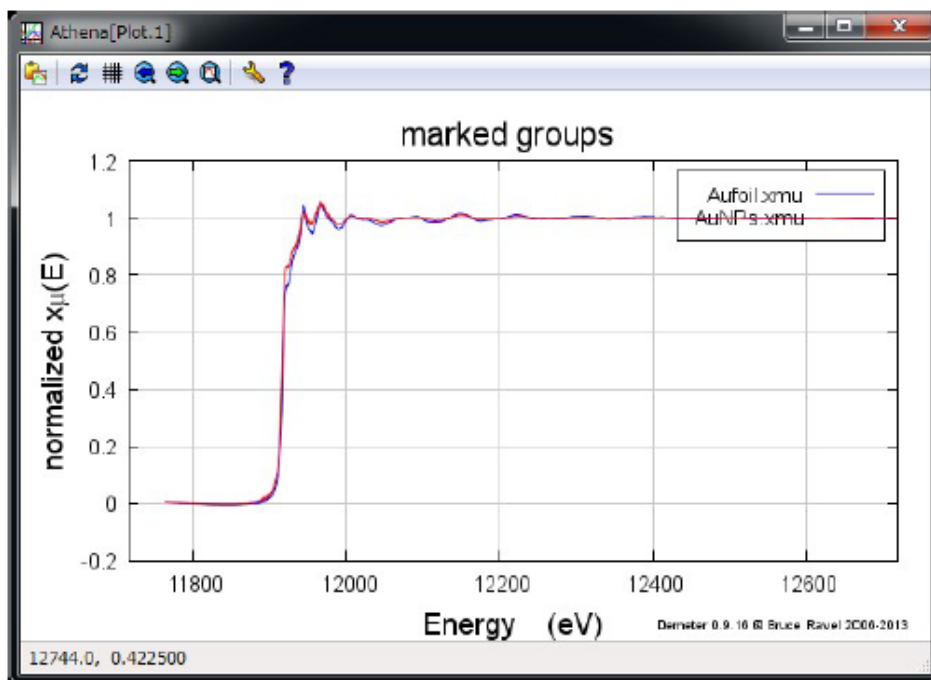
データを複数読み込むとメインウィンドウでは左図のように表示される。

### 操作

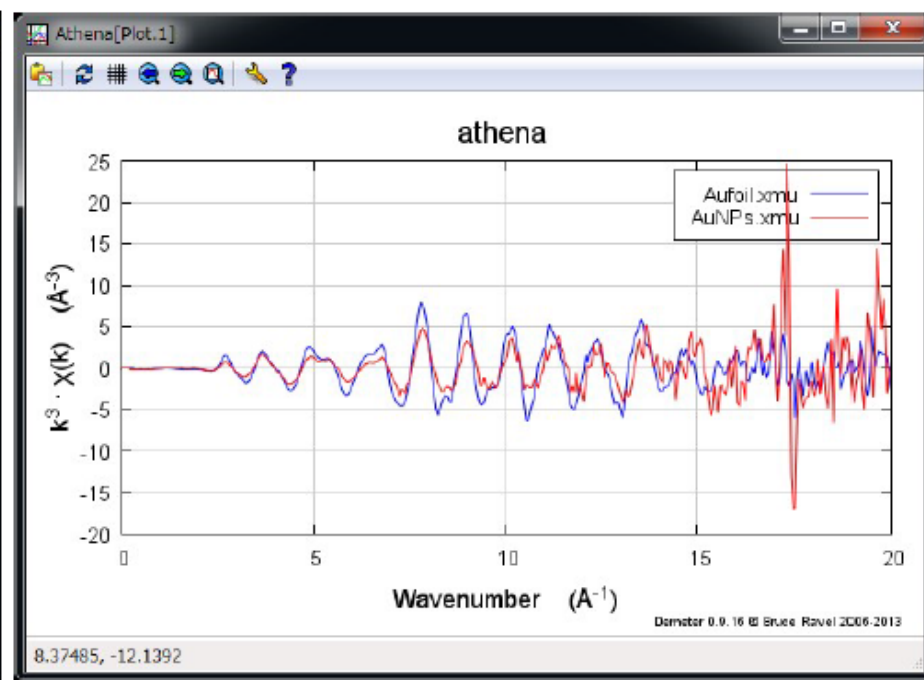
1. このデータ欄で Aufoil.xmu および AuNPs.xmu のチェックボックスにチェックをつける。
2. 複数データプロット用ボタンの紫色の“E” をクリック。 [6 ページの左図](#)
3. “k” をクリック。 [6 ページの右図](#)

# 3.1 データの呼び込み(4)

## 参照データと未知試料の同時プロット



AufoilとAuNPの同時表示



AufoilとAuNPのEXAFS振動の同時表示



AuNPs の振幅が小さくなっているが、基本的には同じ振動構造を示していることが分かる。

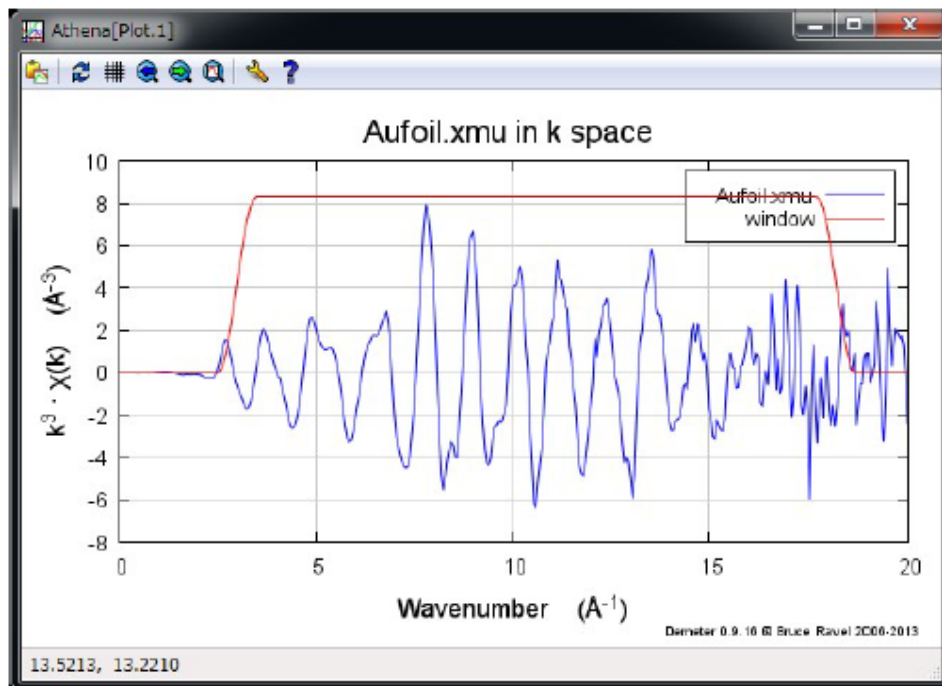


## 3.2 データの処理(1)

### Au foilのパラメータの設定(1)

ここではBackground removal and normalization parameters は既定値を使うこととし、Forward Fourier transform parameters を変更する場合について述べる。

- 操作**
1. 5ページ右上のデータ欄で Aufoil.xmu を選択する(青色で反転している状態にする)。
  2. 波数に対するEXAFS 振動をプロットするためにオレンジ色"K" のボタンをクリックする。
  3. EXAFS プロットオプションの kmax を 20 に変更する。
  4. EXAFS プロットオプションの Window にチェックを入れる。
  5. EXAFS プロットオプションの Plotting k-weights を 3 に変更する。



### Aufoil の EXAFS 振動

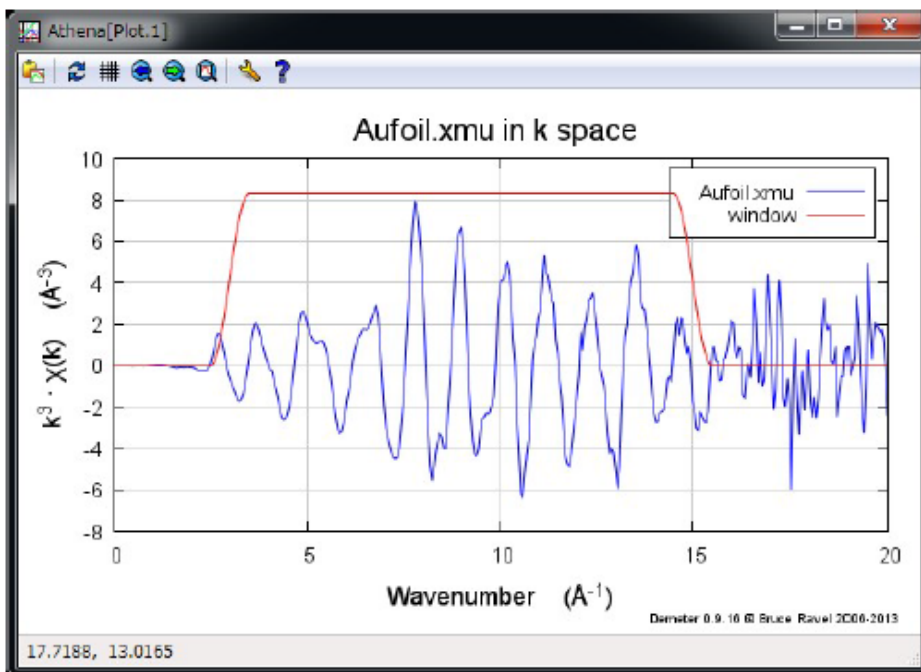
プロットを入れると、15  $\text{\AA}^{-1}$  辺りからノイズが入り始め、16  $\text{\AA}^{-1}$  以降はそれまでから予想されるスペクトルとは大きく異なっていることが分かる。そこで、ノイズと思われる領域を無視するために窓関数の範囲を変更する。

## 3.2 データの処理(2)

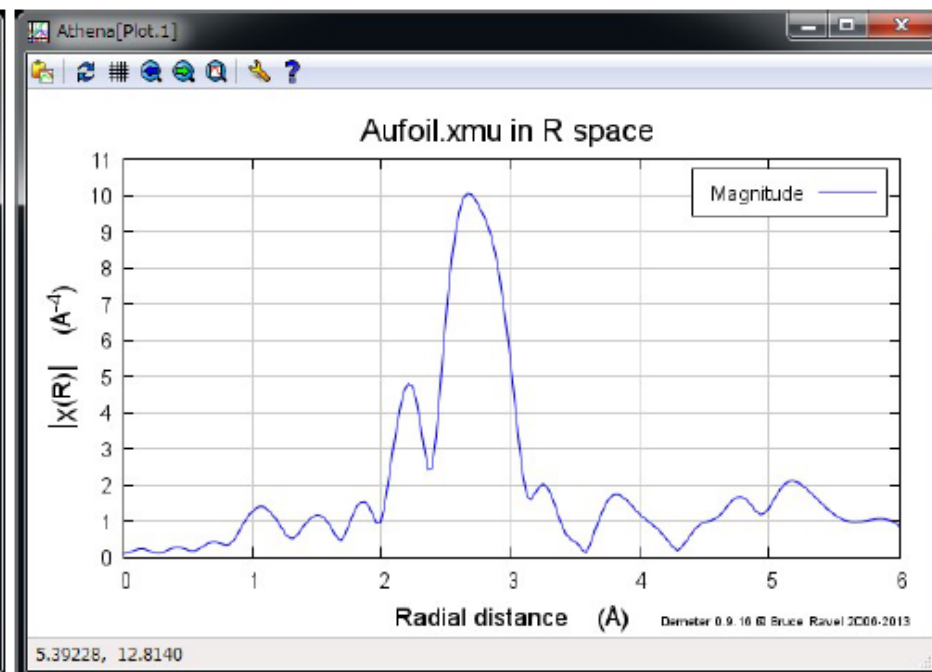
### Au foilのパラメータの設定(2)

7ページのノイズと思われる領域を除くために窓関数の範囲を3～15に変更する。

- 操作**
1. Forward Fourier transform parameters のk-range を 3 to 15 に変更する。
  2. 波数に対する EXAFS 振動をプロットするためにオレンジ色"K" のボタンをクリック(左図)。
  3. フーリエ変換後のEXAFSスペクトルを表示するためにオレンジ色の"R"のボタンをクリック(右図)。



AufoilのEXAFS振動



Aufoilのフーリエ変換後のEXAFSスペクトル



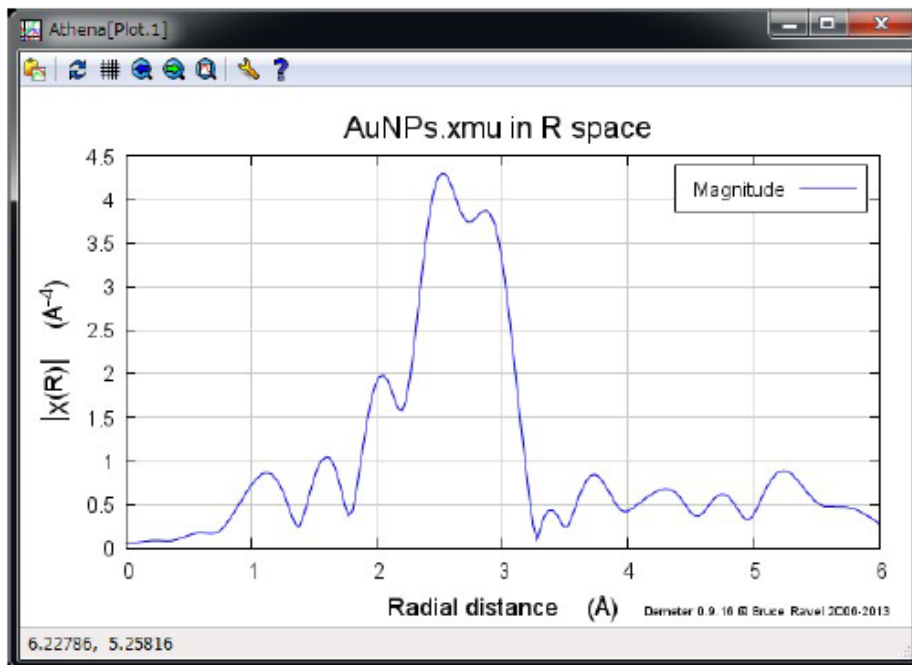
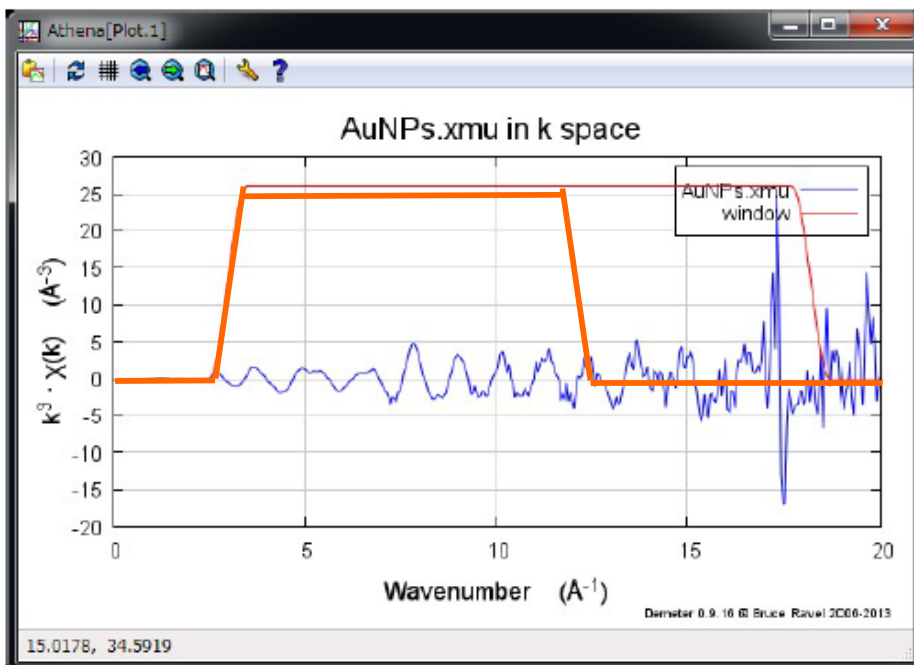
## 3.2 データの処理(3)

### Auナノ粒子のパラメータの設定

- 操作**
1. 5ページ右上のデータ欄で AuNPs.xmu を選択する(青色で反転している状態にする)。
  2. 波数に対して EXAFS 2. 振動をプロットするためにオレンジ色の "k" ボタンをクリックする。
  3. k-range の kmax を 20 に変更、Window にチェック、Plotting k-weights を 3 に変更して、オレンジ色の "k" ボタンをクリックする(左図: 窓関数は細い赤線)。

プロットを見ると、 $10\text{\AA}^{-1}$  辺りからノイズが入り始め、 $16\text{\AA}^{-1}$  以降は予想されるスペクトルとは大きく異なってくるのが分かる。そこで、ノイズと思われる領域を除くため、窓関数の範囲を変更する。

4. k-range を 3 to 12 に変更して、オレンジ色の "k" ボタンをクリックする(左図: 窓関数は太いオレンジ線)。
5. フーリエ変換後の EXAFS スペクトルを表示するためにオレンジ色の "R" のボタンをクリック(右図)。

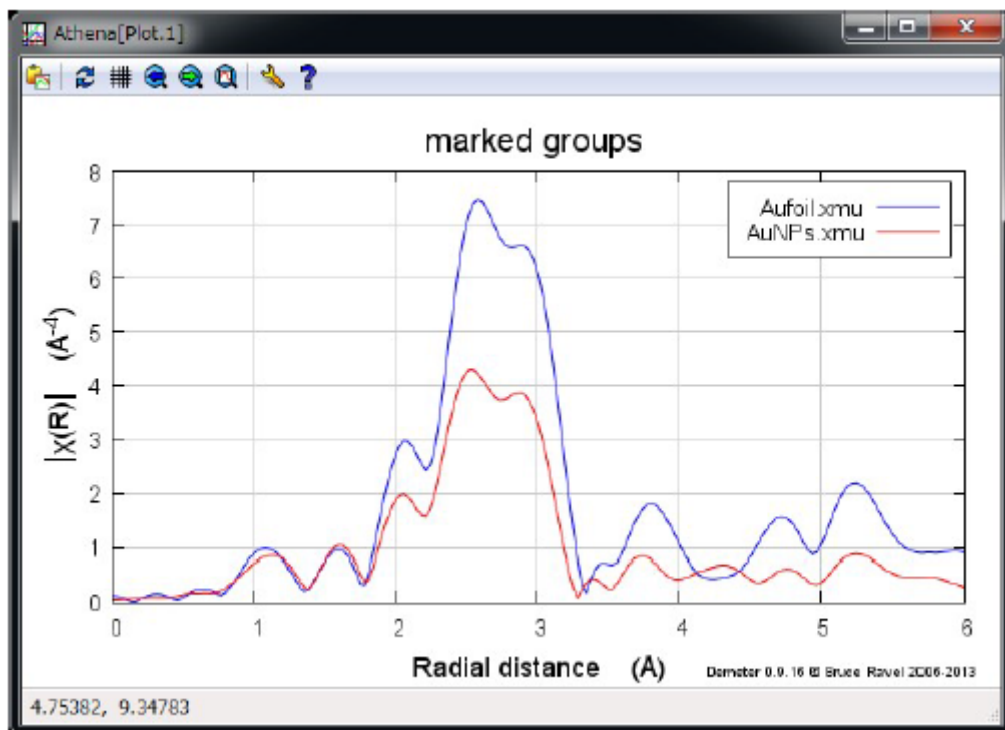


## 3.2 データの処理(4)

### Au薄膜結晶とナノ粒子のEXAFSスペクトル

EXAFSスペクトルで比較したいデータでは全て同じパラメータでなければならないので、AufoilとAuNPsのk-rangeを同じに設定し直す。この場合はk-rangeを最も狭い範囲の3-12Å<sup>-1</sup>に合わせる必要がある。

- 操作**
1. 5ページ右上のデータ欄で Aufoil.xmu を選択する(青色で反転している状態にする)。
  2. Forward Fourier transform parameters の k-range を 3 to 12 に変更する。
  3. 5ページのデータ欄で Aufoil.xmu と AuNPs.xmu のチェックボックスにチェックをつける。
  4. 複数データプロット用ボタンの紫色の“R”をクリックする。



AufoilとAuNPsのフーリエ変換後のEXAFSスペクトルの同時比較表示

最終的に、AufoilとAuNPsのフーリエ変換後EXAFSスペクトルにおいて、基本的に同じような形でAuNPsの方がピークが小さいという結果が得られた。

さらには、このピークの高さから配位数の違いなどを考察していく。

## 3.3 データの保存(1)

**操作** 1. メイン画面メニューバーのFileからSave projectを選び.prj という形式で保存。

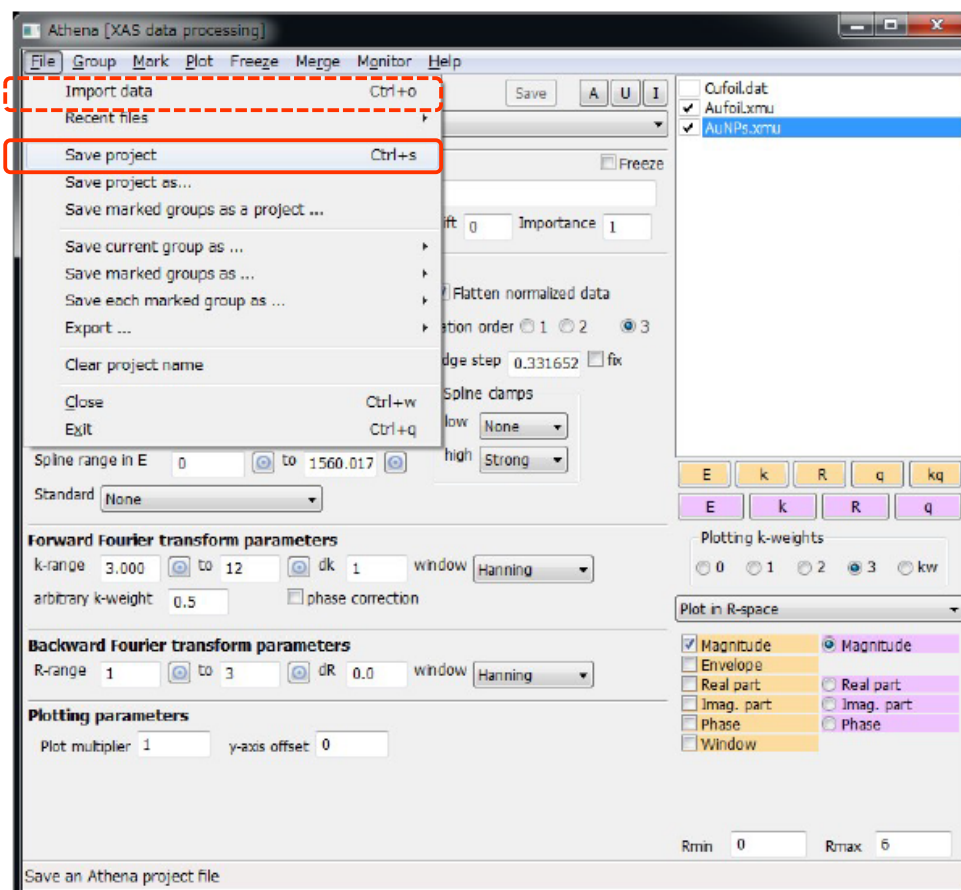
保存が終わったら、一度 Athena を完全に閉じ、再度Athena を起動し、保存したファイルを読み込めることを確認する。

### 操作

1. Athena を終了する
2. Athena を起動する
3. メニューバーのFileからImport dataで保存した .prj ファイルを選択する。



12ページの表示



## 3.3 データの保存(2)

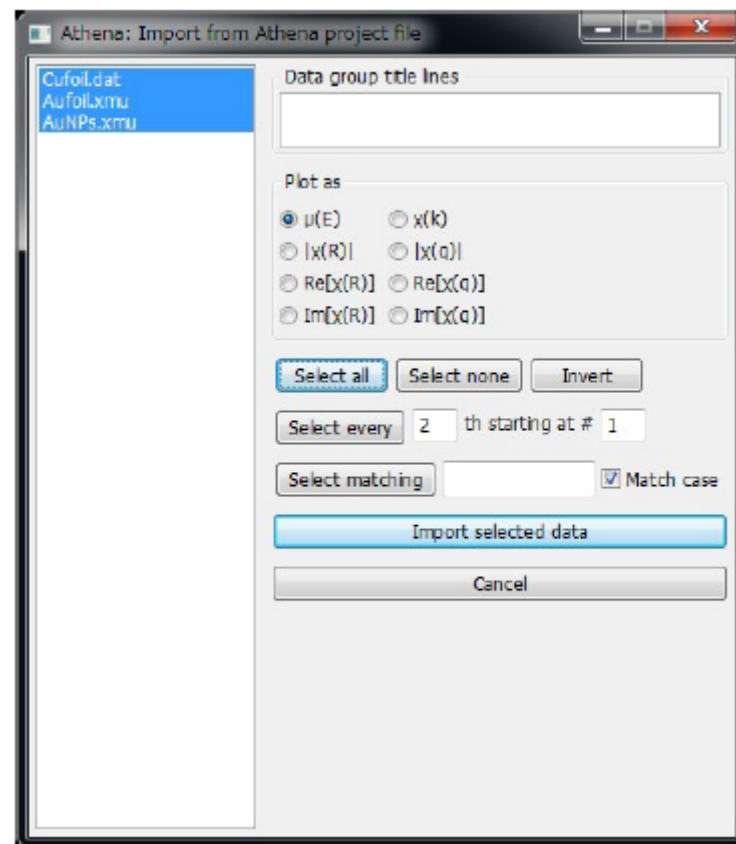
**操作** 1. Select all で全てのデータを選択して Import 1. selected data をクリック。  
→ 元に戻っていることを確認する。

### 処理したデータのテキストデータ出力

Athena で処理したデータはテキストデータとして出力することができる。

#### 操作

- 出力したいデータに対して、メインウィンドウ右上のデータ欄でチェックを入れる。
- メニューバーの File から Save each marked group as を選択する。
- 以下を参照して必要なデータを選択する。  
 $\mu(E)$ : 元の XAFS スペクトル  
 $\text{norm}(E)$ : 規格化後の XAFS スペクトル  
 $\chi(k)$ : EXAFS スペクトル  
 $\chi(R)$ : フーリエ変換後の EXAFS スペクトル
- データを出力するフォルダを選択する。  
 出力されたデータのファイル形式については、ファイルをメモ帳などで開いて確認する。



## 3 . 4 データの解析 ( 1 )

### 構造既知試料としてのAu薄膜試料 ( 1 )

Cufoilと同じ手順(2章15～28ページを参照)でAufoilのフィッティングを行う。以下のパラメータでの結果は14ページ

Au の結晶構造 (Atoms ウィンドウへの入力パラメータ)

Space group: fm3m

Lattice constants:  $A=4.08$ ,  $\alpha=90$

Edge: L3

原子位置パラメータ: EL=Au、Coreにチェック、X, Y, Z はそれぞれ0、Tag にはAu1

利用する Path

1つめの Path のみ (Atoms ウィンドウ "Scattering Paths" の1行目 0000)

フィッティング変数

S02: amp

$\Delta E0$ : enot

$\Delta R$ : delr

$\sigma 2$ : ss

フィッティング変数の初期値(GDSパラメータ)

amp: type = guess, Math expression = 1

enot: type = guess, Math expression = 0

delr: type = guess, Math expression = 0

ss: type = guess, Math expression = 0.003

フーリエ変換パラメータ

kmin = 3, kmax = 12, dk = 0.5

rmin = 1.8, rmax = 3.2, dr = 0.2

Fitting k weights は 3 のみにチェック

## 3.4 データの解析(2)

### 構造既知試料としてのAu薄膜試料(2)



guess parameters:

amp = 0.80019647 # +/- 0.03082708 [1]  
enot = 6.12364467 # +/- 0.39215174 [0]  
delr = -0.02013816 # +/- 0.00197022 [0]  
ss = 0.00774102 # +/- 0.00022974 [0.003]

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
Au1.1	12.000	0.800	0.00774	6.124	-0.02014	2.88500	2.86486

Au foil のフィッティング結果



Window内でよく合っている



Au foil のフィッティングにより、最初amp =1を入れると、この値から出発して下記計算結果のように多体効果の項S02が0.8に収束することが分かった。

EXAFSの理論式(第2章4ページを参照)

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



## 3.4 データの解析(3)

### 未知試料のAuナノ粒子(1)

Aufoilと同じ手順(13ページ)でAuNPsのフィッティングを行う。以下のパラメータを用いる。

#### 利用する Path

Aufoil のフィッティングに利用した Atoms ウィンドウから、その時と同じように 1つ目の Path のみ (Atomsウィンドウ“Scattering Paths” の1行目 0000) をデータウィンドウにドラッグして関連づける。

#### フィッティング変数

N: 1  
S02: amp\_AuNPs  
ΔE0: enot\_AuNPs  
ΔR: delr\_AuNPs  
σ2: ss\_AuNPs

ArtemisのGDSパラメータには、guess以外にもdefなどが存在する。defはその名(define)の通り、Math expression に数式を定義することができる。14ページのEXAFSの理論式において、データウィンドウで、S02となっているのは、実際にはS02とNjの積と考えられる(少なくともこのやり方では分けては考えられない)。そこで、**配位数Nを1に固定して、 $\text{amp\_AuNPs} = 0.8 * \text{CN\_AuNPs}$ と定義(def)することは、多体効果の項S02にAufoilで求めた0.8を代入して配位数(CN\_AuNPs)を求めることと等価である。**

#### フィッティング変数の初期値(GDSパラメータ)

amp\_AuNPs: type = def, Math expression =  $0.8 * \text{CN\_AuNPs}$   
enot\_AuNPs: type = guess, Math expression = 0  
delr\_AuNPs: type = guess, Math expression = 0  
ss\_AuNPs: type = guess, Math expression = 0.003  
CN\_AuNPs: type = guess, Math expression = 6

#### フーリエ変換パラメータ

kmin = 3, kmax = 12, dk = 0.5  
rmin = 1.8, rmax = 3.2, dr = 0.2  
Fitting k weights は3のみにチェック

## 3.4 データの解析(4)

### 未知試料のAuナノ粒子(2)



Auナノ粒子のフィッティング結果



Window内でかなりよく合っている



Au foilのフィッティング結果で求めた  $\text{amp}=0.8$  と、15ページの条件に基づいてフィッティングを行うと、配位数  $\text{CN\_AuNPs}=7.11$ 、第1近接間距離  $R=2.839\text{\AA}$  に収束する。

guess parameters:

$\text{Enot\_AuNPs} = 4.52912887 \# \pm 1.12454990 [0]$   
 $\text{delr\_AuNPs} = -0.04597826 \# \pm 0.00562658 [0]$   
 $\text{ss\_AuNPs} = 0.00799513 \# \pm 0.00065480 [0.003]$   
 $\text{CN\_AuNPs} = 7.11204846 \# \pm 0.77812842 [6]$

name	N	S02	sigma <sup>2</sup> e0	delr	Reff	R
Au1.1	1.000	5.690	0.00800	4.529	-0.04598	2.88500 2.83902

## 3.4 データの解析(5)

### Au薄膜試料(構造既知)とAuナノ粒子のまとめ

Au foil とナノ粒子のフィッティング結果をまとめると、

	CN	R
Au foil	12 (fixed)	2.865+/-0.002
Au NPs	7.1+/-0.8	2.839+/-0.006

すなわち、ナノ粒子の平均配位数は7.1であり、原子間距離も少し短くなっている。得られたデータをどのように解釈するかは、もちろん別の問題であり、 $\Delta E_0$ 、 $\sigma^2$ などのフィッティング結果も同様に重要な要素として考察に加える。

Athena, Artemis の作者は、この方法が標準的な方法であったり、ましてや絶対的な方法ではないことを強調している。EXAFS のカーブフィッティングは使い方によっては、他の方法では得難い情報を与える強力な方法であるが、一方でモデルに強く依存しているため、それ以外に得られているデータや物理的に矛盾のないモデルを組むことが重要である。結果をTEMによる直接観察やXRD測定、XPSなど他の分析方法の結果を相補的に参照することも大切である。

## 解析演習編第3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