

X線吸収文広報の紹介

Paul Fons
Keio University

paulfons@keio.jp

Keio University



What is XAFS?

(X-ray Absorption Fine-Structure)

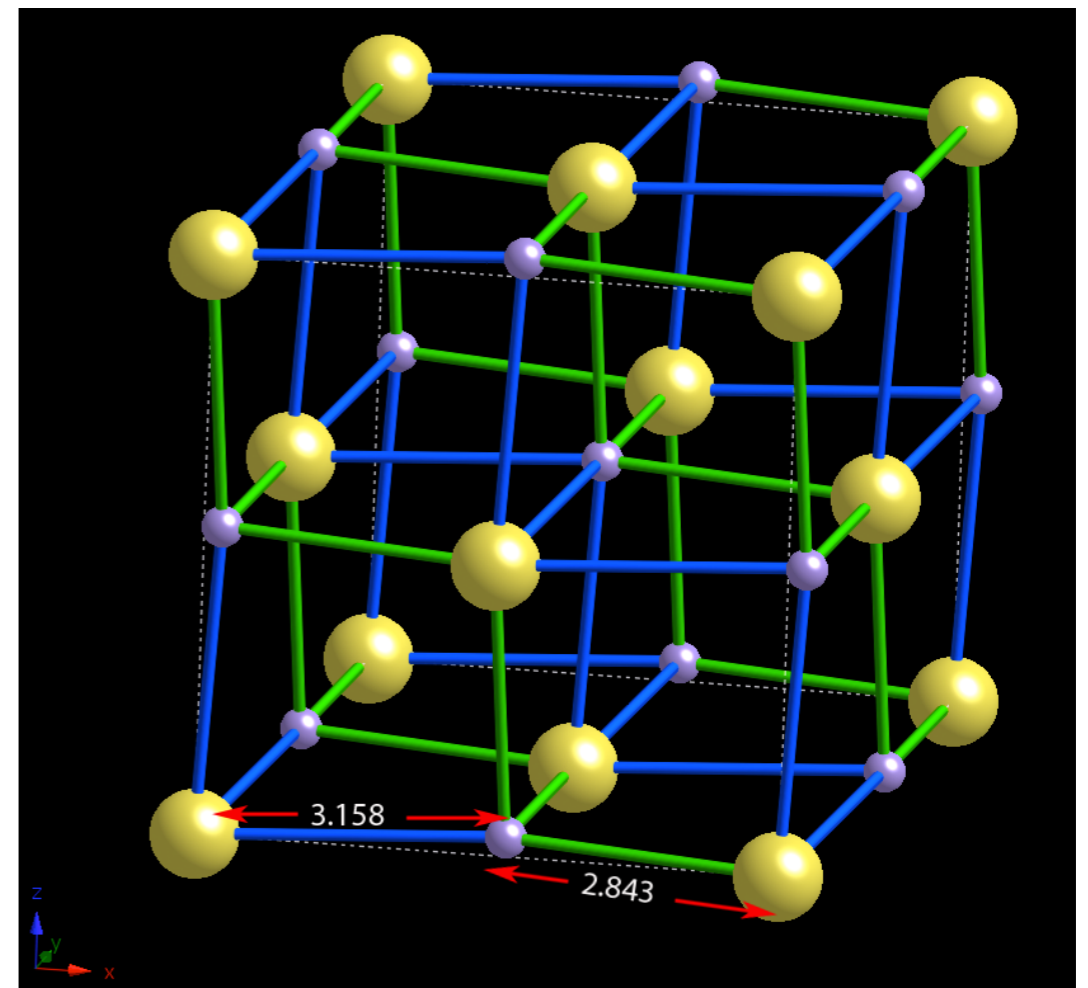
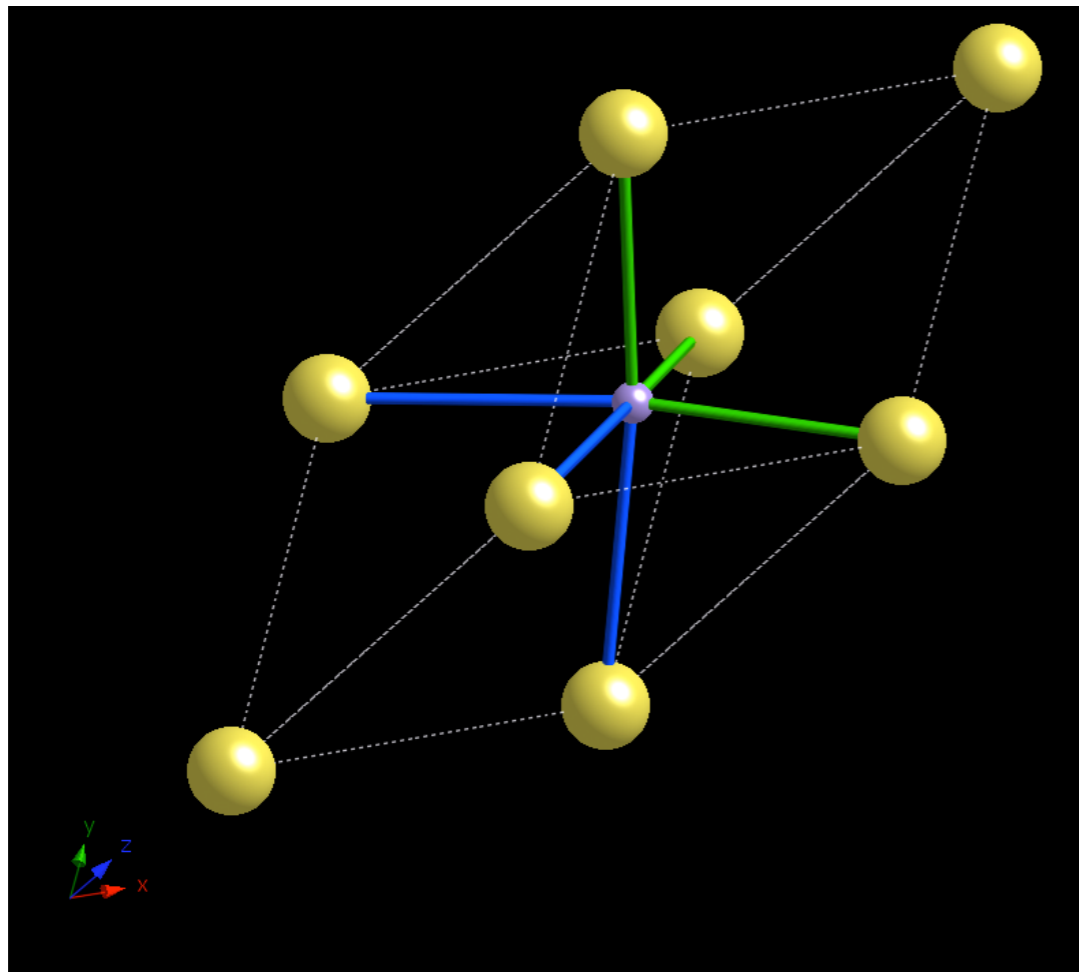
- XAFS (also XAS)は、吸収端の近くおよび上でのX線吸収係数の変調を指します。
- XAFSは元素選択的であり、吸収原子に関する局所的な原子環境を探索できます。

XAFS 特性

- 元素選択的
- 局所的な原子配位
- 化学/酸化状態
- すべての要素に適用されます
- 低濃度で動作します
- 少量のサンプル（単層でも）

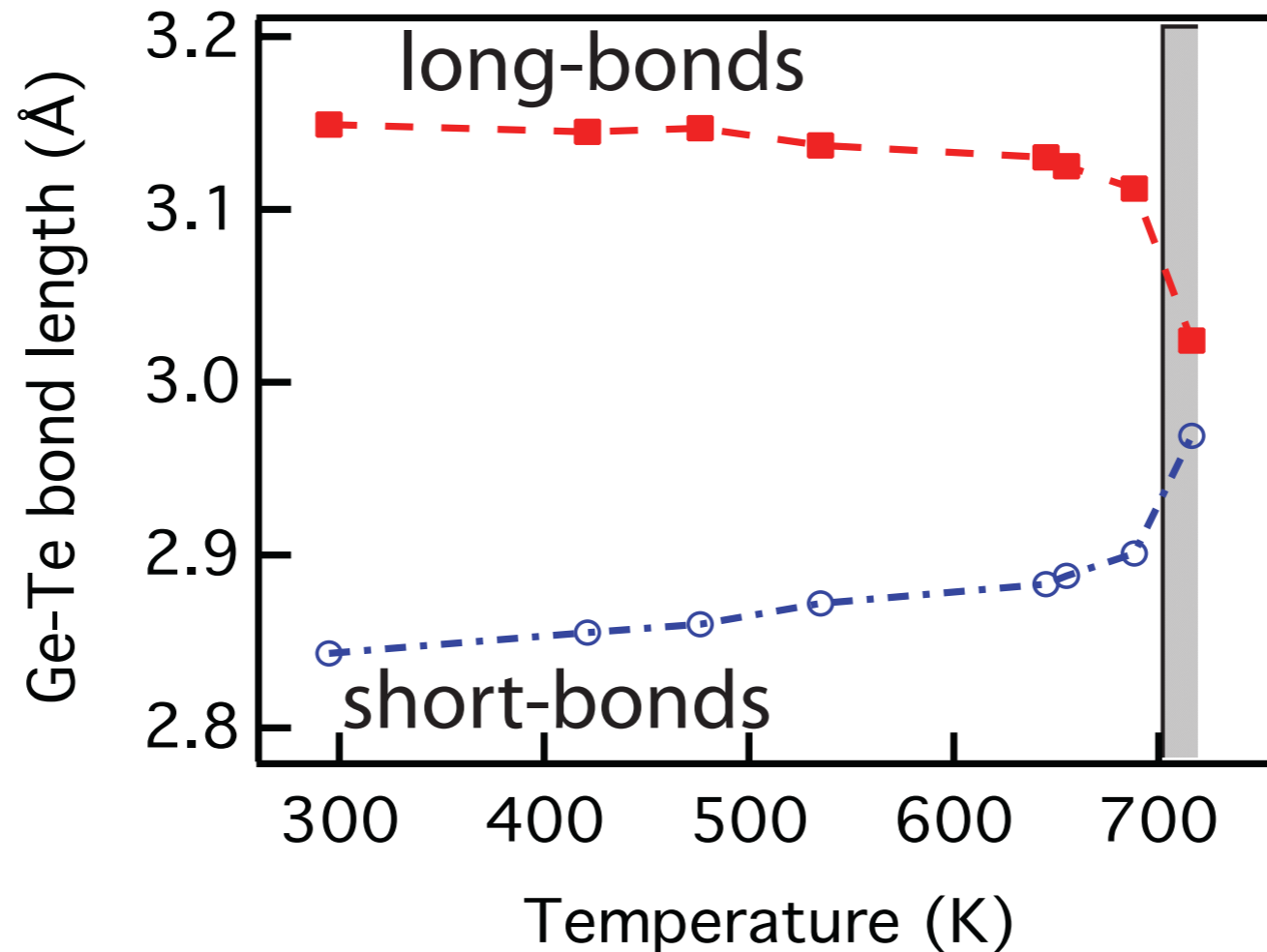
ローカル構造とグ

GeTe “ideal” Structure



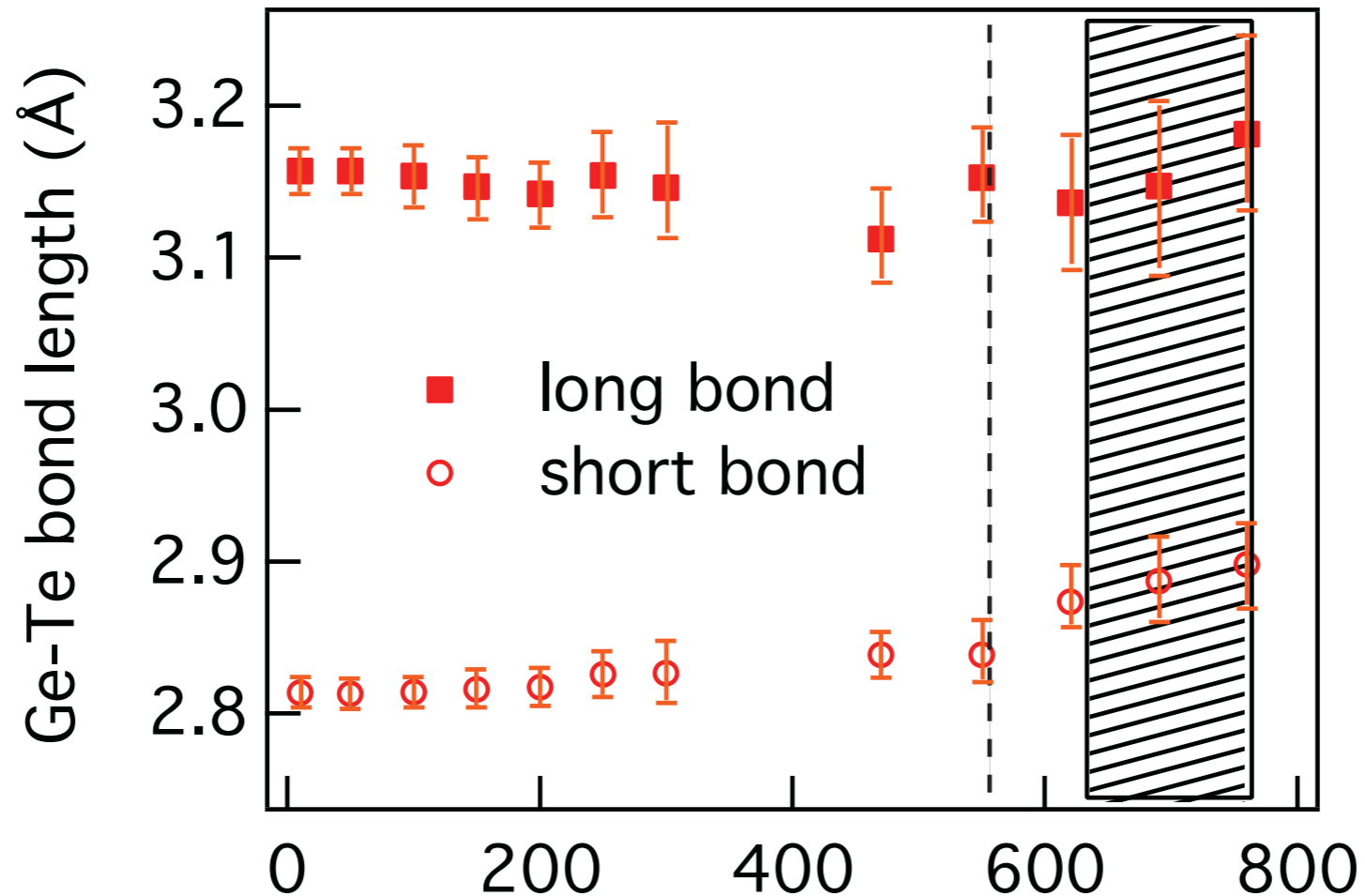
- 菱面体対称ですが、歪んだ岩塩構造としてより簡単に視覚化できます。
- 長いと短い結合あります

GeTe 解説



- 粉末中性子回折は、平均構造から計算された長結合と短結合が T_c で等しくなることを示しています

XAFS 測定による

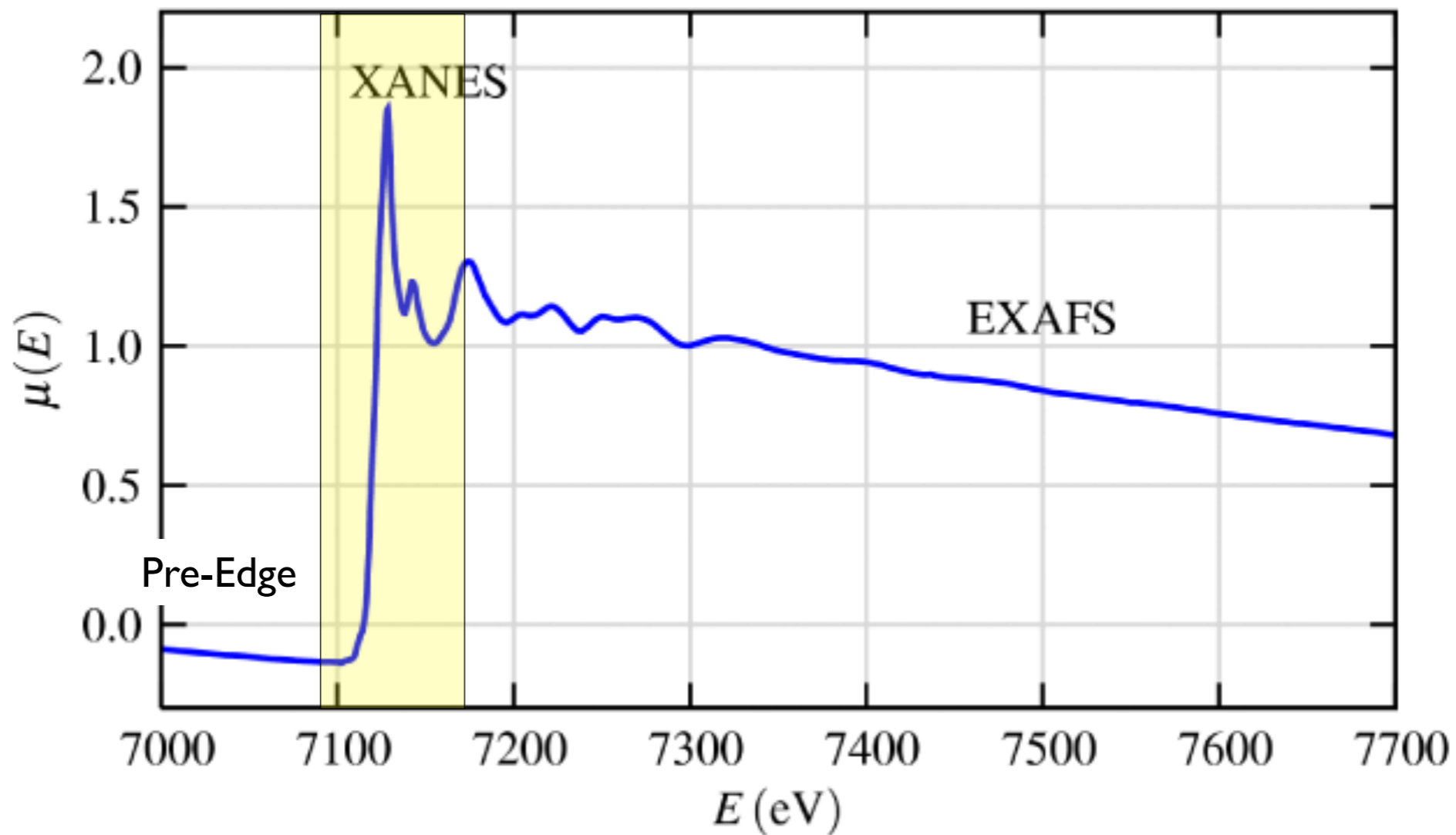


- 分析は、局所的な結晶構造が T_c までおよびそれを超えて菱面体晶のままであることを示した。

XAFSはローカルであり、回折は（より長い）範囲のプローブです

XAFS 例

Fe *K*-edge XAFS for FeO:

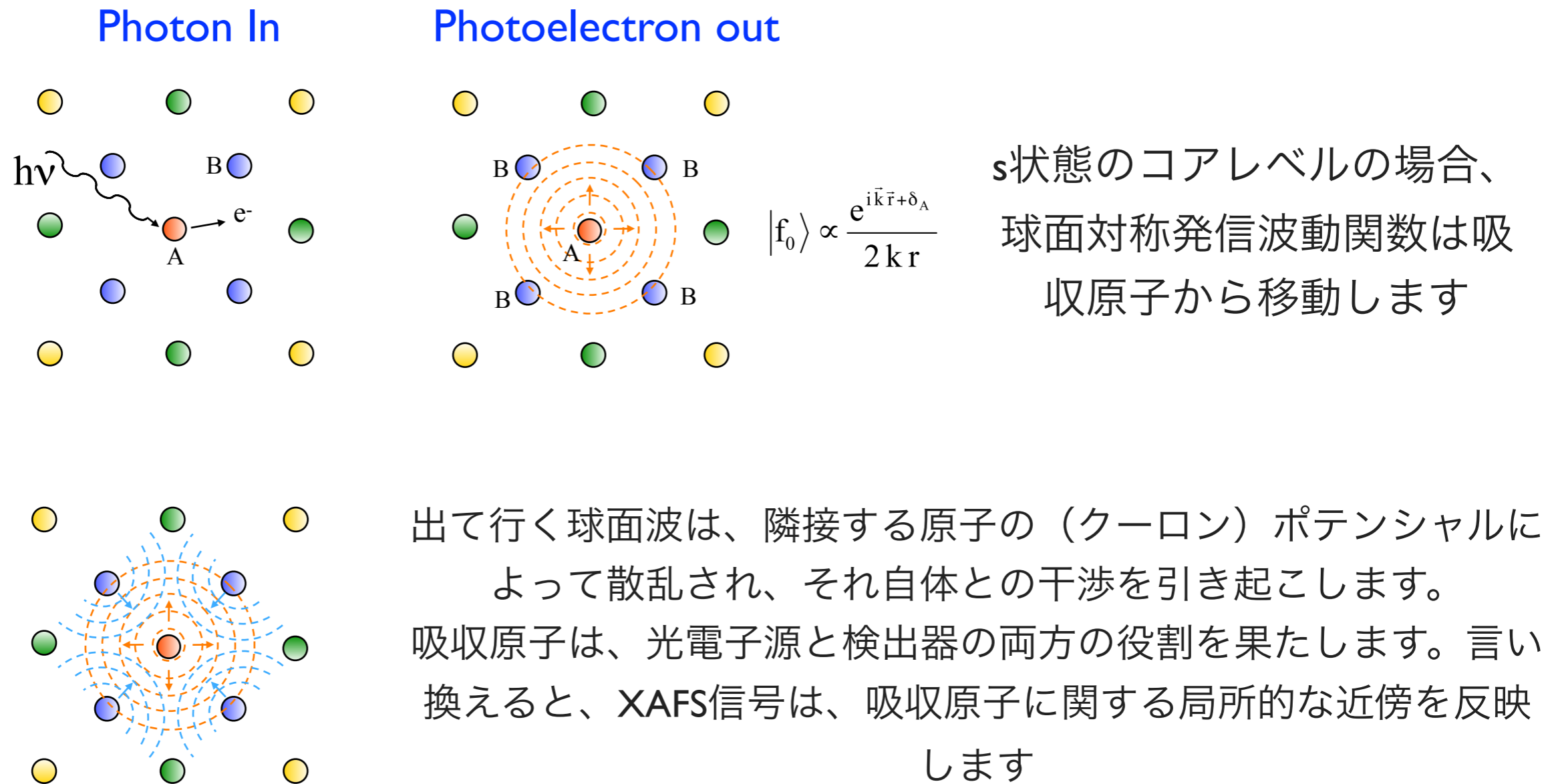


エッジ上のX線吸収の変調はXAFS信号を構成します

XANES vs. EXAFS

- **XANES** X線吸収端近傍分光法 (0-40 eV)
- **EXAFS** 拡張X線吸収分光法 (40-1000 eV)
- XANESとEXAFSは、同じスペクトルの2つの部分のラベルです。それらは、データの分析で使用される近似によって区別されます
- **XANES** 領域：光電子 (PE) のエネルギーは小さく、平均自由行程は長く (nm)、PE相互作用は強く、より時間のかかるクラスター計算が必要です。XANESは、コアから束縛状態への遷移です。
- **EXAFS**領域：PEエネルギーはより高く、散乱は、遭遇するEXAFS方程式によって十分に近似できる有限の一連の相互作用として扱うことができます。EXAFSはコアから連続状態への移行です

XAFSの視覚的解釈

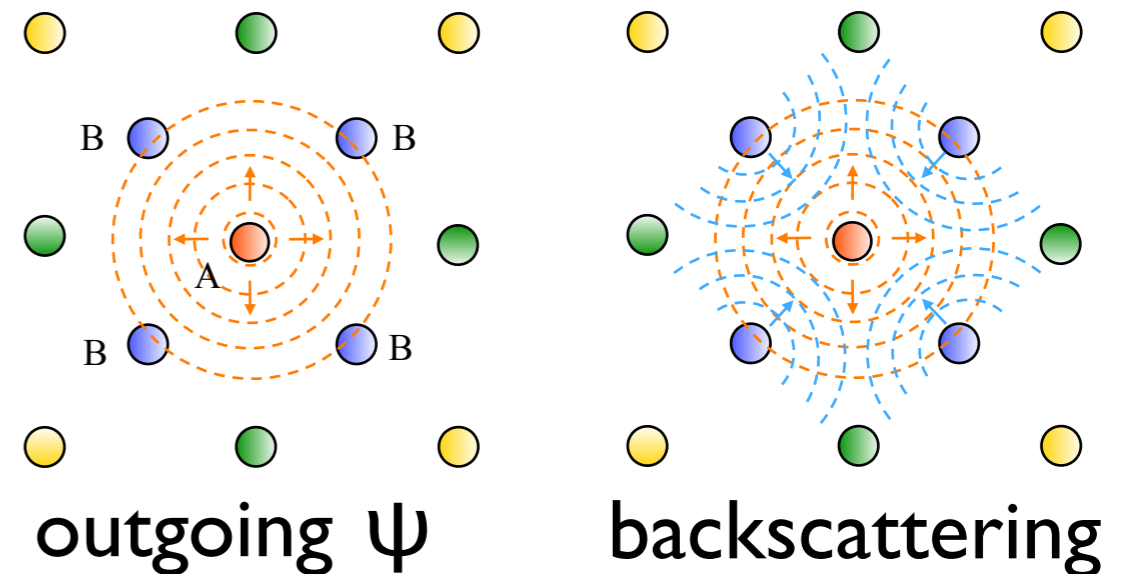


光電子は、移動距離と原子間ポテンシャルの両方に起因する位相シフトを経験することに注意してください（これにより、運動エネルギーが増加するにつれてドブロイ波長 λ が減少します）

EXAFS: A simple picture

If $\chi \sim \psi_{\text{scatt}}(0)$, we can understand by following the photoelectron ψ_p 's path

- ψ_p leaves the absorbing atom
- part of ψ_p scatters off a nearby atom
- returns to the absorbing atom



With a spherical wave e^{ikr}/kr for the outgoing photoelectron and a scattering atom at distance $r=R$,

$$\chi = \frac{e^{ikr}}{kr} [2kf(k)e^{i\delta}] \frac{e^{ikr}}{kr} + \text{C.C.}$$

where scattering from the neighboring atom gives rise to the amplitude $f(k)$ and phase shift $\delta(k)$ to the photoelectron

The EXAFS Equation

EXAFS方程式は次の形式を取ります：

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 f_i(k)}{k R_i^2} \sin(2k R_i + \delta_i(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)}$$

合計は、原子のすべての「シェル」または光電子の「散乱経路」に適用されます。ここでは、原子のガウス分布を想定していることに注意してください。これは、ガラスなどの無秩序な材料の合併症につながり、キュムラントの方正によって対処できる場合があります。

次の散乱特性がわかっている場合 $f_i(k)$ and $\delta(k)$ and $\lambda(k)$, 以下の数量を決定できます:

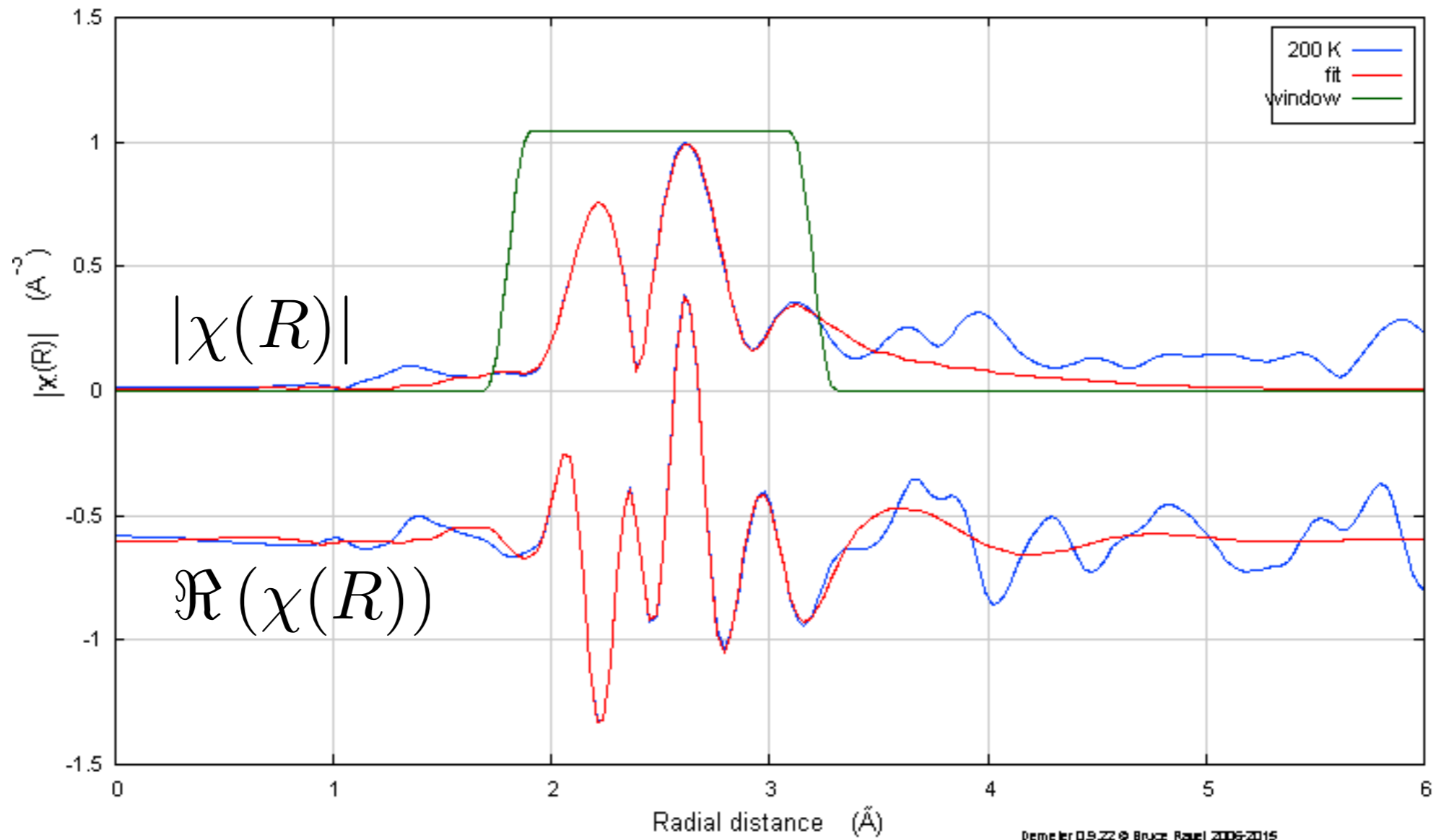
N 吸収原子に関する配位数

R 最も近い原子までの距離

σ^2 対応する隣接距離の二乗平均誤差

振幅 $f(k)$ と位相シフト $\delta(k)$ は原子番号に依存するため、XAFS は隣接する原子のZにも敏感です

GeTeフィット例



- 実空間フィット範囲 1.8 to 3.2 Å: r-factor = 0.00373
- 複素関数 χ の実数部と大きさを表示します