



HOKKAIDO
UNIVERSITY

X線吸収分光

北海道大学触媒科学研究所

朝倉清高

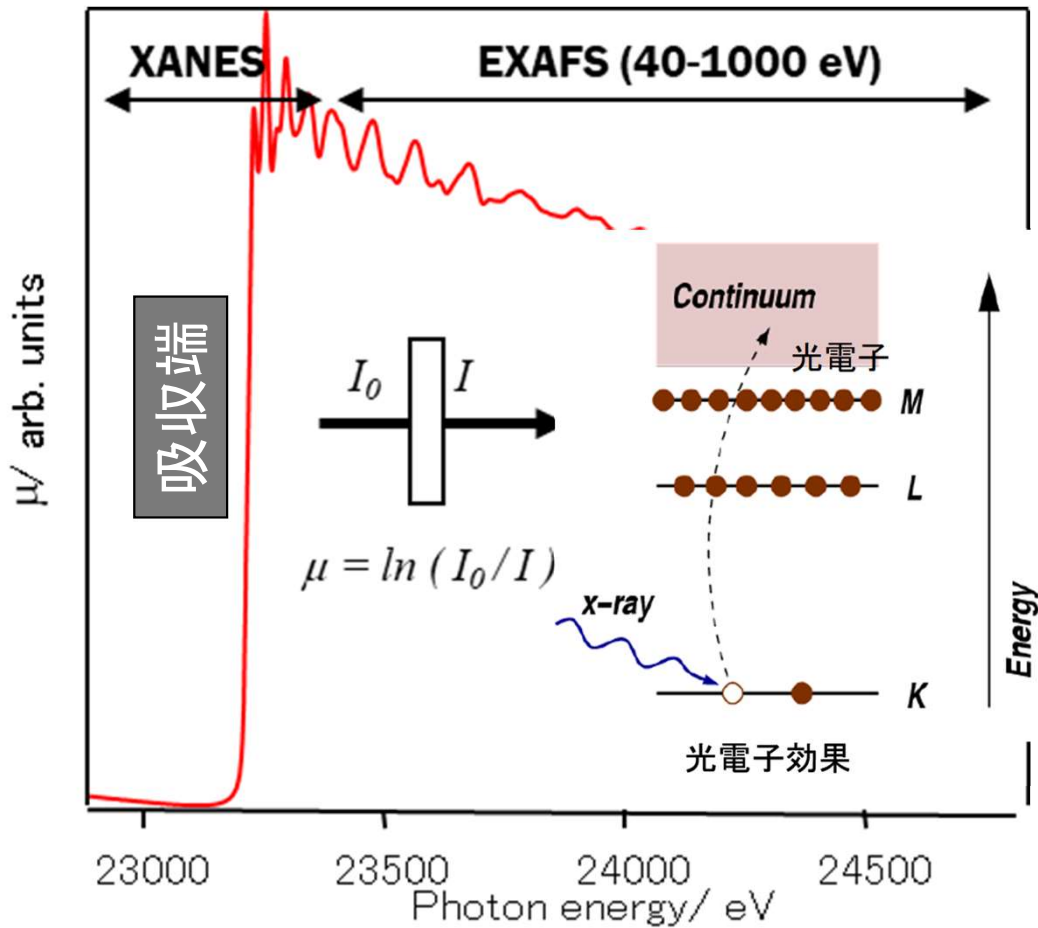
2023/9/19



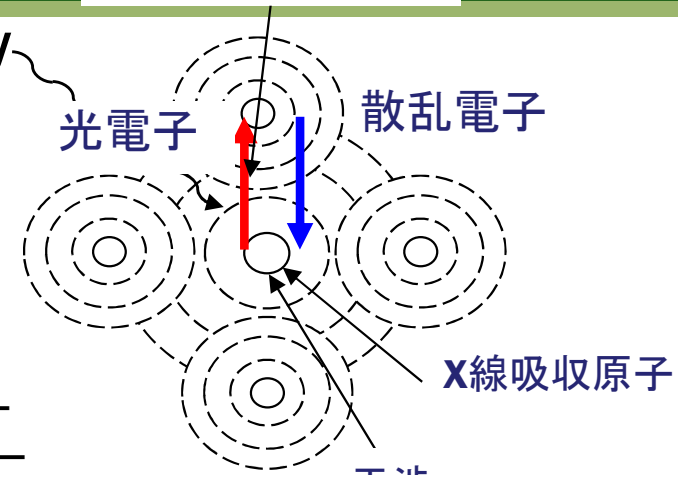
X-ray Absorption Fine Structure

X線吸収微細構造 (XAFS)

周辺原子
= 散乱原子



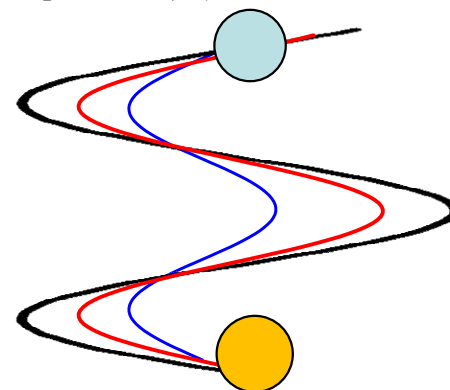
k : 波数ベクトル
 \hbar : Dirac定数
 E : 光子エネルギー
 E_0 : 束縛エネルギー



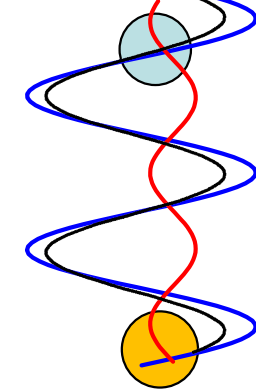
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

$\sin(2kr)$ で吸収が変化する
 r は結合距離

強めあう



弱めう。



XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)
 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
 From Chun Wang-Jae, XAFS勉強会2004



電子は波である。 波は干渉する

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) + V(x)\phi(x) = E_{kin}\phi(x)$$

$$V = 0(\text{自由電子})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(x) = E_{kin}\phi(x)$$

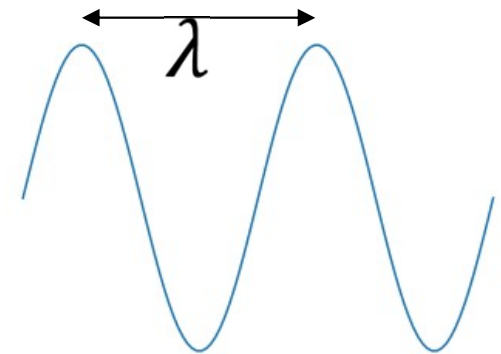
$$\phi(x) = A \exp(ikx)$$

$$A \exp(ikx) = \cos(kx) + i \sin(kx)$$

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

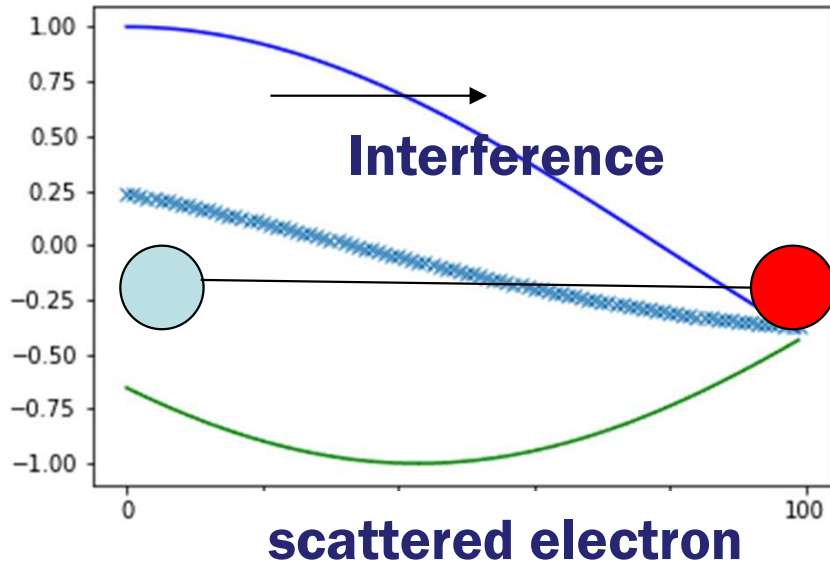
$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

波長は、X線のエネルギーとともに変わる

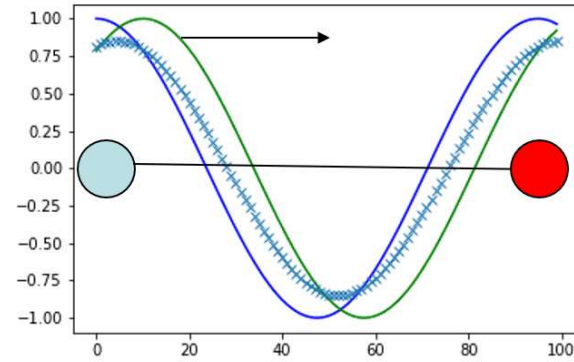
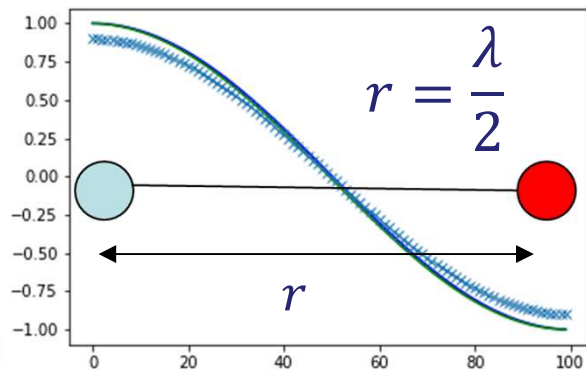


XAFSの干渉

Outgoing photoelectron

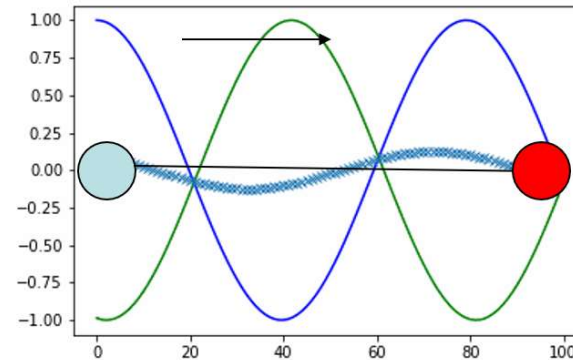


Enhanced



Enhanced

$r = \lambda$

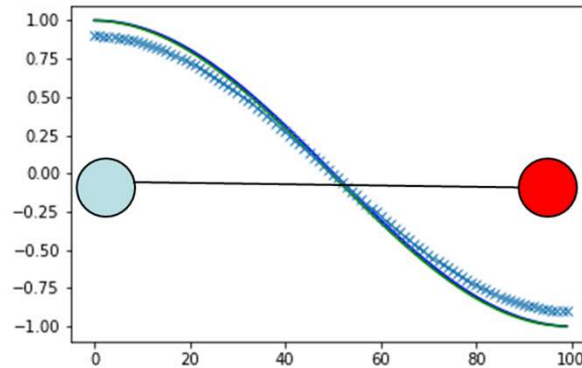


Depressed

$r = \left(1 + \frac{1}{4}\right)\lambda$

$$\chi(k) = \sin(2kr)$$

$$\frac{2r}{\lambda} = n$$



Enhanced

$$\chi = \exp\left(i \frac{2r}{\lambda} * (2\pi)\right)$$

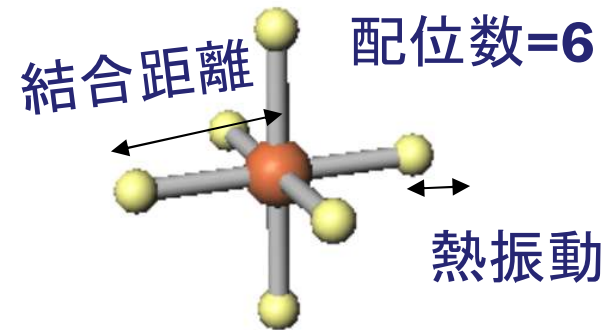
$$k = 2\pi/\lambda$$

$$\chi(k) = \exp(i2kr)$$

$$\chi(k) = \sin(2kr)$$

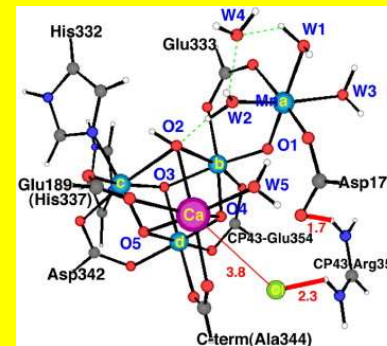
XAFSからわかること

配位数、結合距離、熱揺らぎ



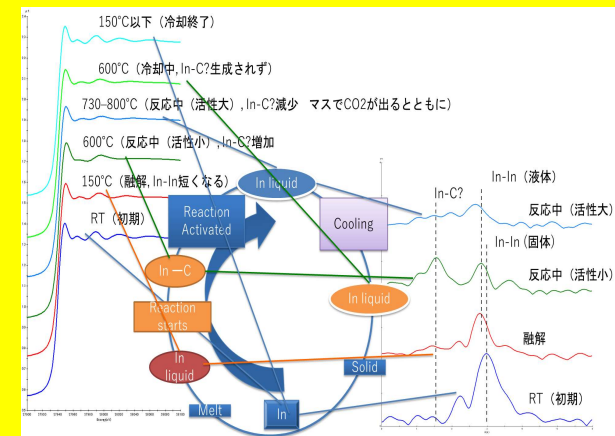
XAFS法の特徴

- 対象が結晶に限定されない。
- 測定雰囲気にはばられない。
- 高い時空間分解の測定ができる。
- 低濃度での測定ができる。



光合成活性中心

<https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.03.012>



<https://doi.org/10.1246/cl.190440>

メタンカップリング触媒

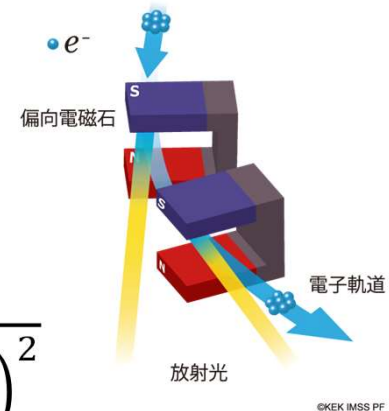


放射光

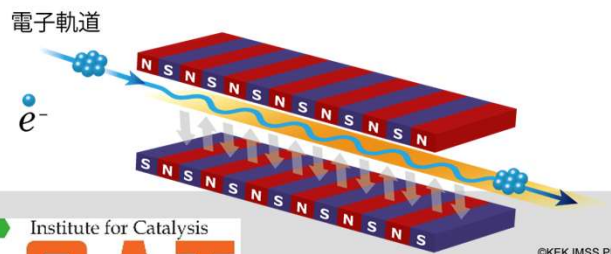
放射光とは **光速に近い**速度で運動する荷電粒子(電子)が**加速度運動**するとき
に放出される光

1. 幅広いエネルギースペクトルを持つ
マイクロ波からX線まで、
2. パルス性の光である。10-100psオーダー
3. 収束した光 $1/\gamma \sim 0.1\text{mrad}$ オーダー
4. 直線偏光を持つ
5. 強力な光である。

$$\gamma = 1/\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$



<https://www2.kek.jp/imss/pf/about/sr/pf1.html>



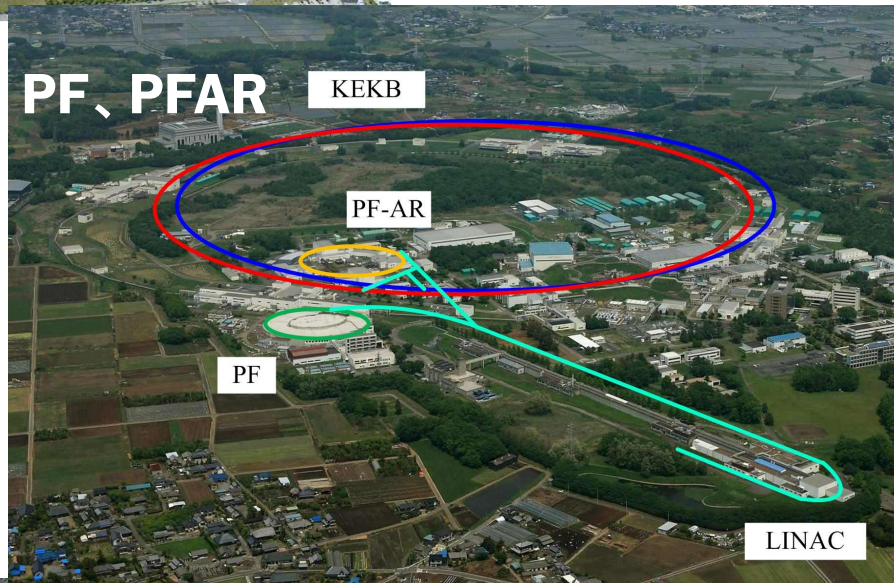
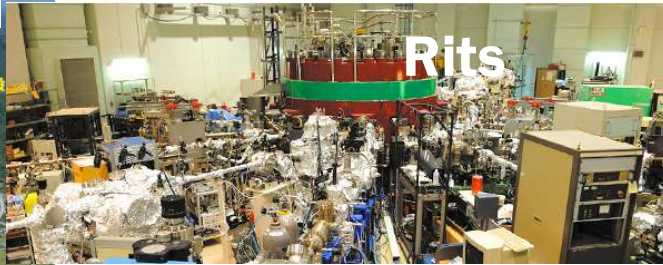
アンジュレーター

強力な準単色光

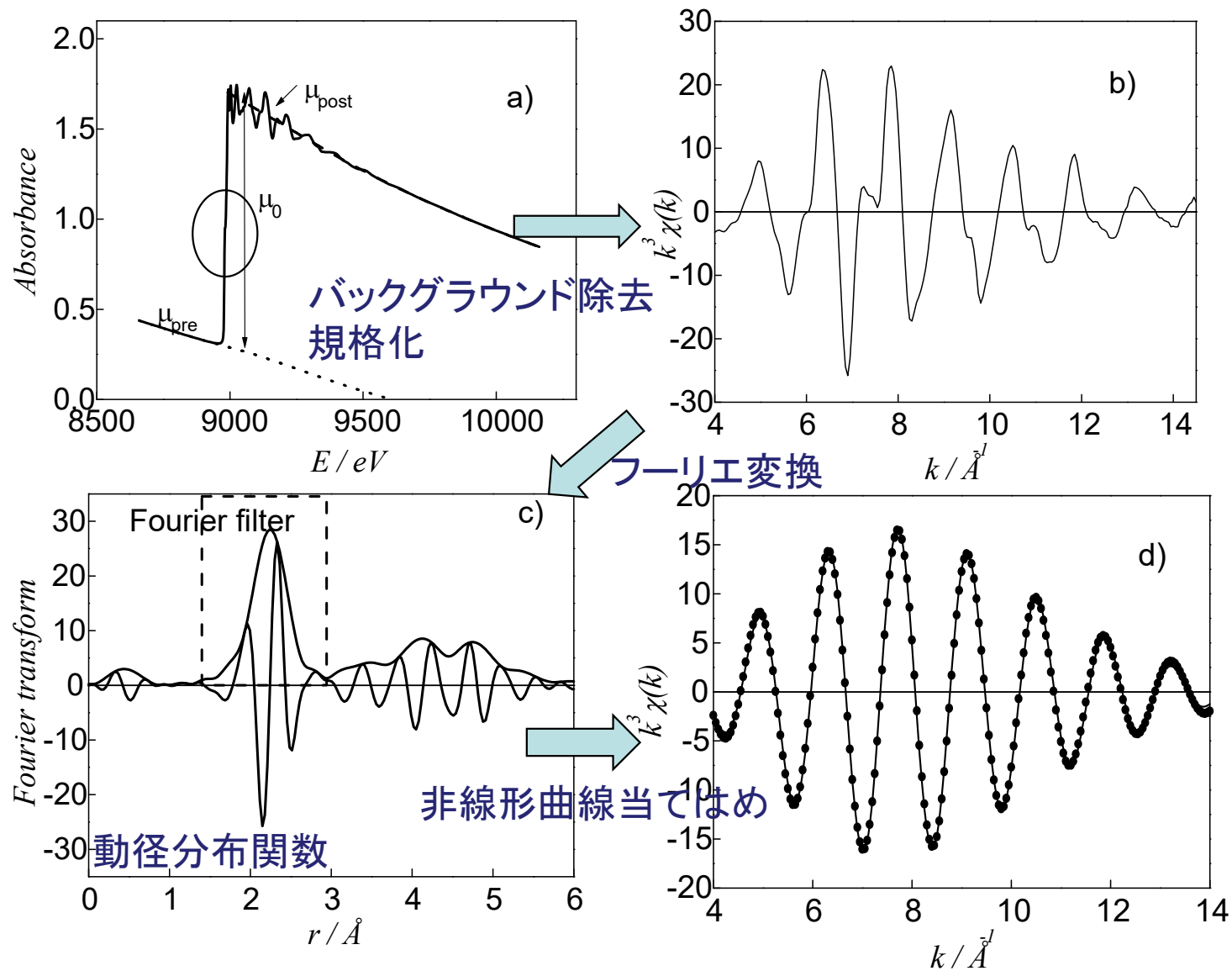
XFEL (X線自由電子レーザー)

強力な単色光、高いコヒーレンス、極短パルス

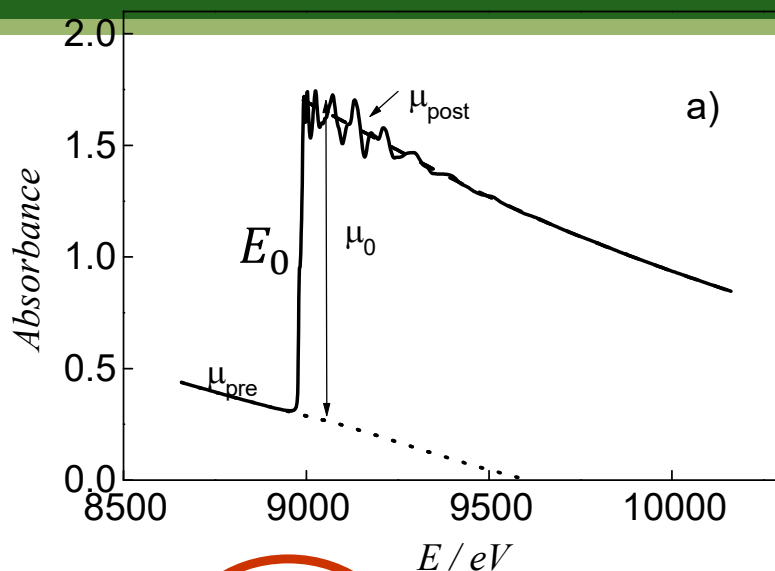
放射光施設



How to analyze the data (XAFSの解析 XAFS教科書よ り)



XAFS formula



N_i : 配位数
 r_i : 結合距離
 σ_i : Debye Waller 因子
 E_0 : 吸収端の位置

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_{\text{post}}(E)}{\mu_0(E)}$$

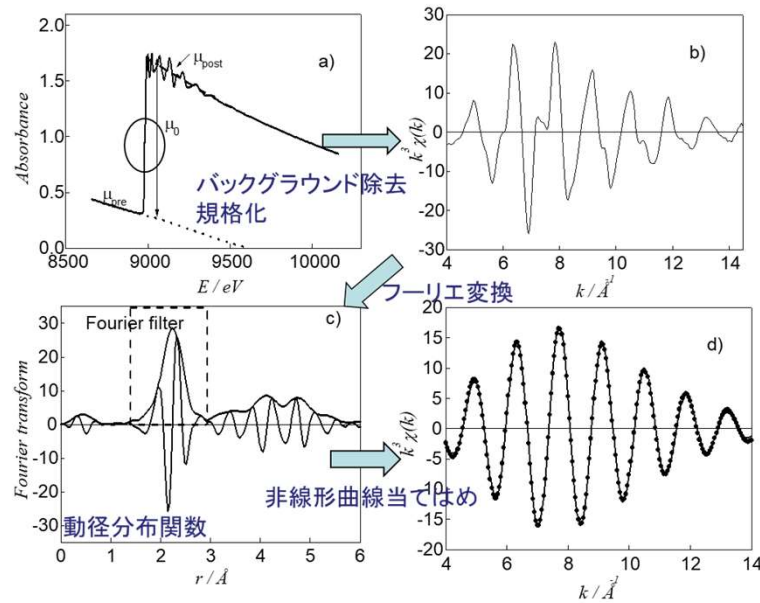
$$= \sum_i \frac{N_i F_i(k)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k(r_i + \varphi_i(k_i)))$$

後方散乱因子
位相シフト

$$k_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

最適化

解析 Curve fitting



$$M = \frac{2\Delta k \cdot \Delta r}{\pi} + m$$

EXAFSの持つ情報量 $m=2$

E. Stern, *Phys.Rev.B*, 1993, **48**, 9825.

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_s(E)}{\mu_0(E)} = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \varphi_i(k_i)]$$

$$k/\text{\AA}^{-1} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} = \sqrt{0.2625(E - E_0)/\text{eV}}$$

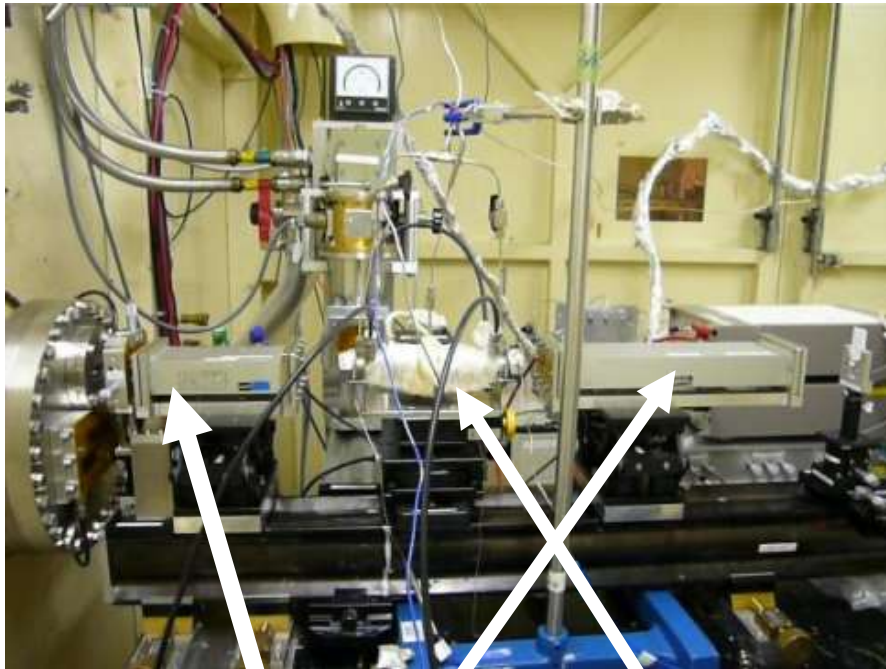
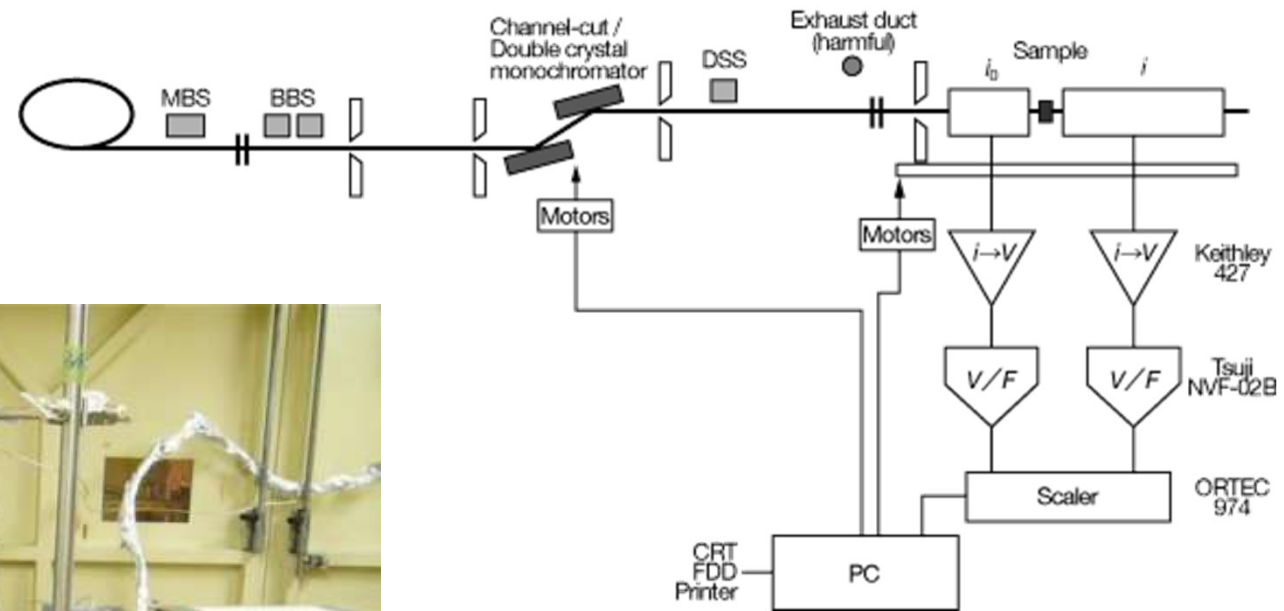
N, r, E_0, σ を最適化する。 > 複雑系では途端に M を超える。超えなくても信頼性が低い。

スパースモデリング、 **Constrained Thorough search**

<https://doi.org/10.1246/cl.220090> UNIVERSITY

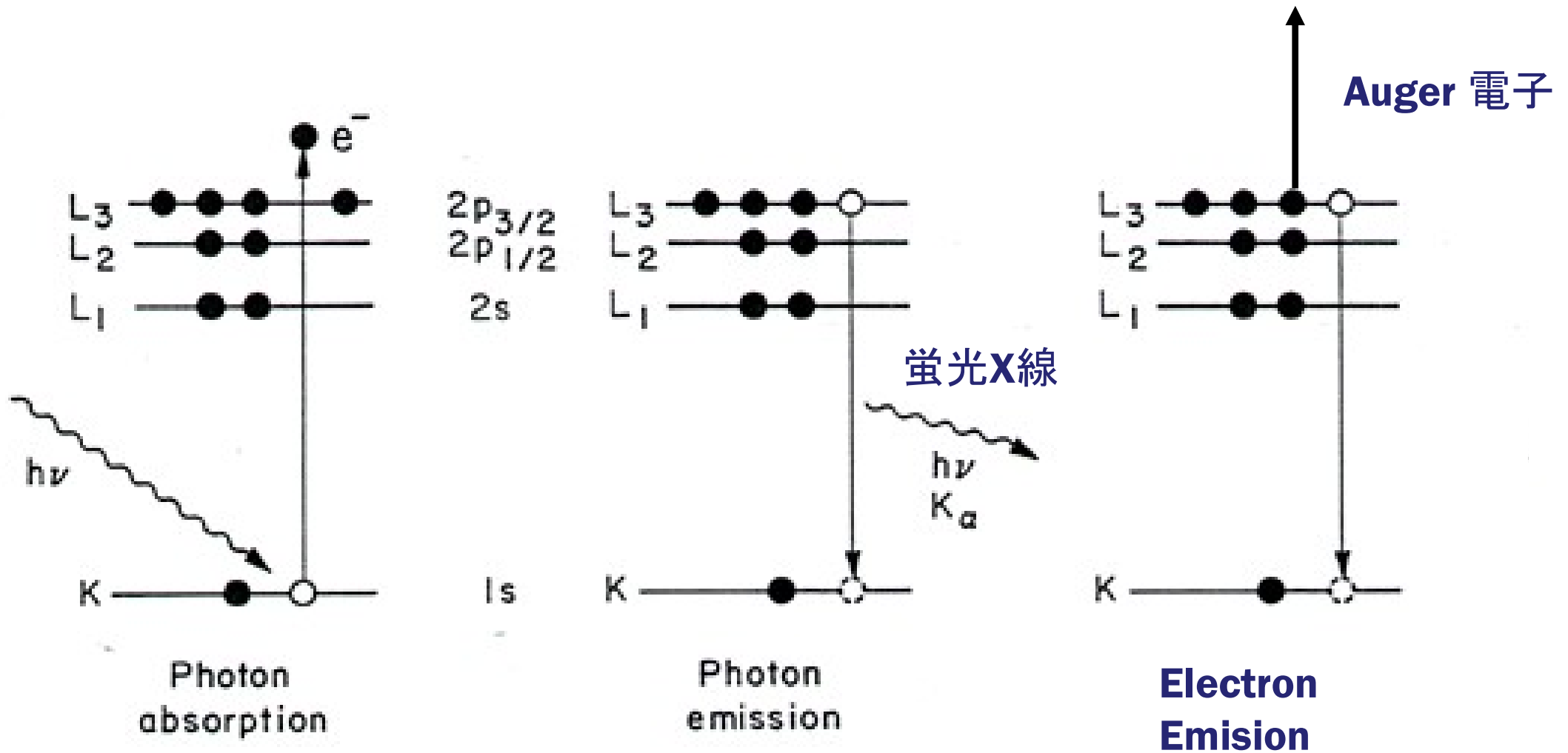
測定法

透過法:



電離箱 サンプル

蛍光法と電子収量法



4つの分解能

時間

Beyond Curve fitting

空間

**Database and Big Data
Simulation**

エネルギー

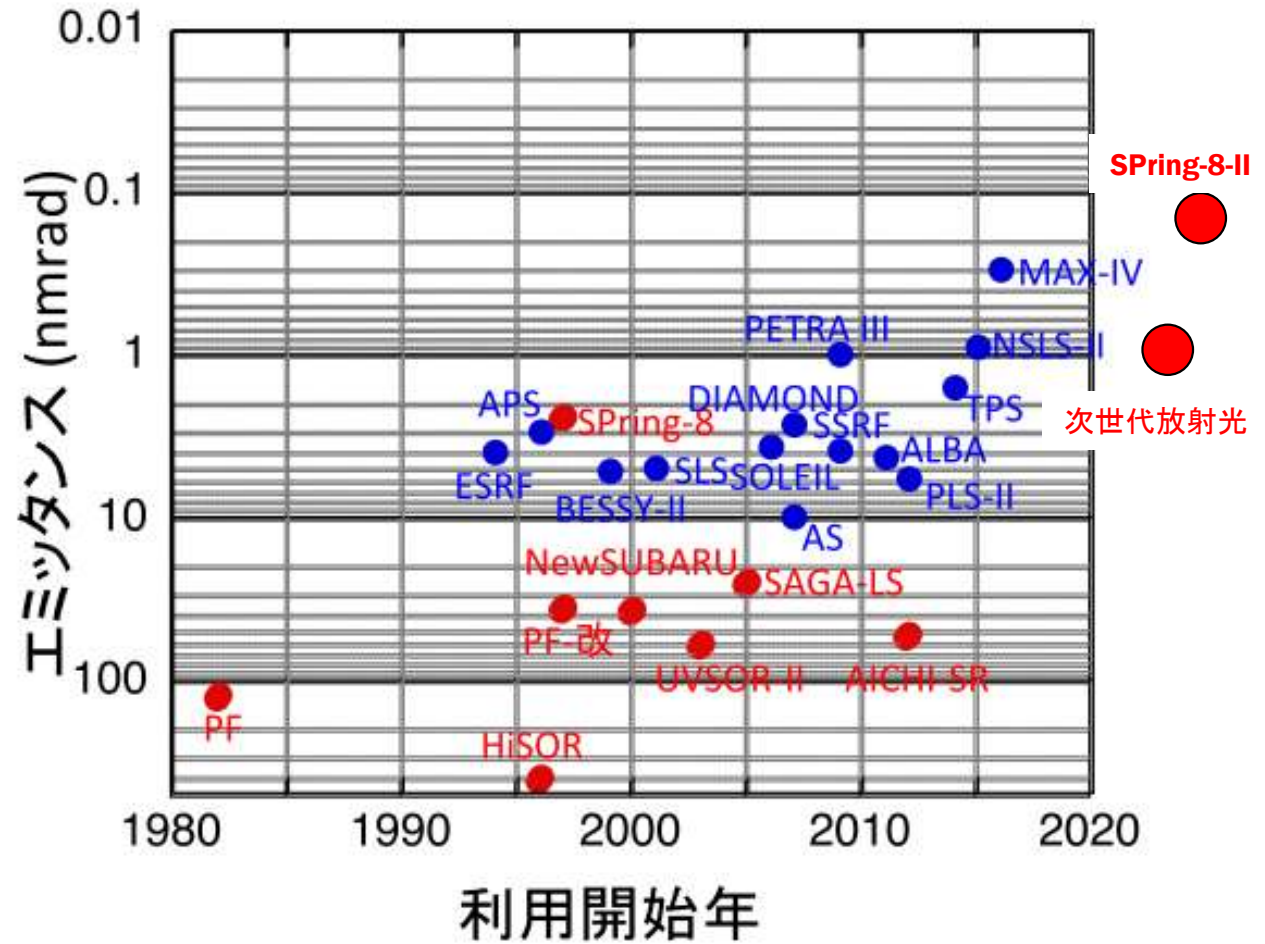
**Reverse Monte Carlo
Thorough Search
Theoretical analysis****Sparse modeling**

角度

明日の放射光



<https://japan-forward.com/japanese/109633/>



Two beam

$$1+1 > 2$$

One energy and another energy: Absorption simultaneous measurement.

Ni2P in operando analysis

Ni K and P K

まとめ

XAFS 局所構造解析手段:

4つの分解能をたかめる。

時間分解能 ms—マイクロs 特殊なこと fs

空間分解能 => 本日の講演

エネルギー分解能 => 本日の講演

角度分解能 立体構造

解析法の発展 => 本日の講演