

付録C 吸収強度見積もりのための Victoreen の式の係数の表^{***}(1)

波長 λ (Å) のX線に対する質量吸収係数 μ_M (μ/ρ) は以下の式で見積もられる。

$$\mu_M (= \mu/\rho) = C_i \lambda^3 - D_i \lambda^4$$

ここで、 C, D の添え字 i は適用範囲を示す。

$$i = 1 : \lambda < \lambda_{K,abs} (E_{K,abs} < E), i = 2 : \lambda_{K,abs} < \lambda < \lambda_{L_1,abs} (E_{L_1,abs} < E < E_{K,abs}), i = 3 : \lambda_{L_1,abs} < \lambda < \lambda_{L_2,abs} (E_{L_2,abs} < E < E_{L_1,abs}), i = 4 : \lambda_{L_2,abs} < \lambda < \lambda_{L_3,abs} (E_{L_3,abs} < E < E_{L_2,abs}), i = 5 : \lambda_{L_3,abs} < \lambda < \lambda_{M_1,abs} (E_{M_1,abs} < E < E_{L_3,abs})$$

詳しくは4.3節参照。

原子番号	元素	C_1	D_1	$\lambda_{K,abs}$	C_2	D_2	$\lambda_{L_1,abs}$
1	H	0.0127	0.466×10^{-5}				
2	He	0.0514	7.52×10^{-5}				
3	Li	0.150	4.94×10^{-4}				
4	Be	0.365	0.00213				
5	B	0.609	0.00451				
6	C	1.22	0.0142				
7	N	2.05	0.0317				
8	O	3.18	0.0654				
9	F	4.60	0.112				
10	Ne	6.51	0.206				
11	Na	8.67	0.330				
12	Mg	11.3	0.539	9.5117			
13	Al	14.4	0.803	7.9511			
14	Si	18.2	1.10	6.7446			
15	P	22.6	1.55	5.7886			
16	S	27.6	2.18	5.0182			
17	Cl	33.4	3.03	4.3969			
18	Ar	40.0	4.18	3.8707			
19	K	47.4	5.59	3.4364			
20	Ca	55.8	7.56	3.0702			
21	Sc	65.2	9.81	2.757			
22	Ti	75.6	12.3	2.497	5.15	0.153	
23	V	86.9	15.1	2.269	6.14	0.203	
24	Cr	99.0	18.2	2.070	7.24	0.268	

原子番号	元素	C_1	D_1	$\lambda_{K,abs}$	C_2	D_2	$\lambda_{L_{\alpha},abs}$
25	Mn	112	22.3	1.896	8.51	0.344	
26	Fe	126	27.2	1.743	9.95	0.433	
27	Co	141	33.2	1.608	11.6	0.535	
28	Ni	158	40.1	1.488	13.4	0.651	
29	Cu	176	48.3	1.380	15.6	0.779	
30	Zn	195	57.7	1.283	17.8	0.937	
31	Ga	216	68.6	1.196	20.2	1.13	
32	Ge	238	81.1	1.117	22.7	1.37	
33	As	262	95.4	1.045	25.3	1.67	
34	Se	287	112	0.980	28.0	2.02	
35	Br	314	130	0.920	30.9	2.43	
36	Kr	343	151	0.8655	33.9	2.92	
37	Rb	374	174	0.8155	37.1	3.48	
38	Sr	406	200	0.7697	40.5	4.14	
39	Y	441	229	0.7276	44.1	4.88	
40	Zr	477	261	0.6888	47.9	5.72	
41	Nb	515	296	0.6529	51.9	6.67	
42	Mo	555	336	0.6198	56.2	7.73	
43	Tc	597	379	0.5891	60.7	8.91	
44	Ru	641	427	0.560	65.5	10.1	
45	Rh	686	479	0.534	70.5	11.4	3.6259
46	Pd	734	537	0.509	75.8	12.8	3.4275
47	Ag	784	599	0.486	81.4	14.3	3.25
48	Cd	835	667	0.464	87.4	15.9	3.0845
49	In	889	741	0.444	93.6	17.7	2.9257
50	Sn	944	821	0.425	100	19.7	2.7771
51	Sb	1000	908	0.4066	107	21.8	2.6394
52	Te	1060	1000	0.3897	114	24.3	2.5105
53	I	1120	1100	0.3738	122	27.1	2.3887
54	Xe	1180	1210	0.3585	130	30.2	2.2737
55	Cs	1250	1330	0.3447	139	33.6	2.1672
56	Ba	1310	1460	0.3314	147	37.3	2.0677
57	La	1380	1590	0.3184	157	41.3	1.9729
58	Ce	1450	1740	0.3065	166	45.6	1.8894

*** *International Tables for X-ray Crystallography Vol. III*, p171.

付録C 吸収強度見積もりのための Victoreen係数の表(2)

原子番号	元素	C_2	D_2	$\lambda_{1,abs}$	C_3	D_3	$\lambda_{1,abs}$
51	Sb	107	21.8	2.6394	85.8	11.9	2.8297
52	Te	114	24.3	2.5105	92.5	14.3	2.6874
53	I	122	27.1	2.3887	99.6	16.6	2.5526
54	Xe	130	30.2	2.2737	107	19.0	2.429
55	Cs	139	33.6	2.1672	115	21.4	2.3138
56	Ba	147	37.3	2.0677	123	24.0	2.2044
57	La	157	41.3	1.9729	131	26.8	2.1031
58	Ce	166	45.6	1.8894	140	29.6	2.0108
59	Pr	176	50.2	1.8108	149	32.7	1.9240
60	Nd	187	55.1	1.7352	159	36	1.8428
61	Pm	198	60.3	1.664	169	39.7	1.770
62	Sm	210	65.8	1.5986	179	43.6	1.7025
63	Eu	222	71.6	1.5364	190	48	1.6241
64	Gd	234	77.7	1.4770	201	52.7	1.5612
65	Tb	247	84.1	1.4210	213	57.8	1.5011
66	Dy	261	90.8	1.365	225	63.4	1.438
67	Ho	275	98.0	1.3173	237	69.5	1.3897
68	Er	290	105	1.2680	250	76.1	1.3383
69	Tm	305	113	1.2221	264	83.3	1.2875
70	Yb	321	121	1.1818	277	91.1	1.2427
71	Lu	337	130	1.1401	292	99.5	1.1984
72	Hf	354	140	1.0996	307	109	1.1547
73	Ta	372	150	1.0609	322	118	1.1136
74	W	390	161	1.0245	338	129	1.0746
75	Re	409	173	0.9895	354	140	1.0368
76	Os	429	187	0.9557	371	152	1.0010
77	Ir	449	202	0.9230	389	165	0.96693
78	Pt	470	219	0.8932	407	179	0.93419
79	Au	492	240	0.8633	425	194	0.90254
80	Hg	514	265	0.8353	444	210	0.8721
81	Tl	540	295	0.8080	464	226	0.84335
82	Pb	570	333	0.7815	484	244	0.81507
83	Bi	605	382	0.7568	505	263	0.78869

原子番号	元素	C_4	D_4	$\lambda_{L_{\alpha},\text{abs}}$	C_5	D_5	$\lambda_{M_{\beta},\text{abs}}$
51	Sb						
52	Te	39.1	4.48	2.8544			
53	I	43.0	5.19	2.7194	12.4	0.761	
54	Xe	47.2	5.98	2.5924	14.7	1.06	
55	Cs	51.7	6.87	2.4739	17.0	1.38	
56	Ba	56.3	7.86	2.3628	19.2	1.72	
57	La	61.2	8.96	2.2582	21.5	2.07	
58	Ce	66.3	10.2	2.1639	23.8	2.44	
59	Pr	71.7	11.5	2.0770	26.1	2.83	
60	Nd	77.4	13.0	1.9947	28.4	3.24	
61	Pm	83.3	14.7	1.917	30.7	3.67	
62	Sm	89.6	16.5	1.8445	33.1	4.12	
63	Eu	96.1	18.5	1.7753	35.4	4.61	
64	Gd	103	20.7	1.7094	37.8	5.11	
65	Tb	110	23.1	1.6486	40.3	5.64	
66	Dy	118	25.7	1.579	42.8	6.20	
67	Ho	125	28.5	1.5353	45.4	6.79	
68	Er	133	31.6	1.4822	48.0	7.41	
69	Tm	142	34.8	1.4328	50.7	8.06	
70	Yb	151	38.4	1.3861	53.4	8.75	
71	Lu	160	42.2	1.3414	56.2	9.47	
72	Hf	169	46.2	1.2971	59.2	10.2	
73	Ta	179	50.5	1.2551	62.2	11.0	
74	W	190	55.2	1.2154	65.3	11.9	4.374
75	Re	200	60.1	1.1770	68.4	12.7	
76	Os	212	65.4	1.1404	71.8	13.6	4.045
77	Ir	223	70.9	1.1056	75.2	14.6	
78	Pt	235	76.8	1.0724	78.7	15.6	3.610
79	Au	247	83.0	1.0399	82.3	16.6	3.750
80	Hg	260	89.6	1.0090	86.1	17.7	
81	Tl	274	96.6	0.9793	90.0	18.9	
82	Pb	287	104	0.9503	94.1	20.0	3.226
83	Bi	302	112	0.9234	98.3	21.3	3.106

付録 D REX2000：FEFF 計算結果で カーブフィッティングする方法

ここでは、REX2000でFEFF計算を行い、カーブフィッティングに用いる方法を説明する。なお、FEFFはすでに設定されていることを前提とする。ここではFEFF 8.4を用いた。

大まかな流れとしては、(1)FEFFへの入力ファイル(feff.inp)をATOMSで作成する。(2)ATOMSよりFEFF入力ファイルを生成する。(3)FEFF計算を行い、計算結果から後方散乱振幅 $F(k)$ と位相シフト $\phi(k)$ を抽出する、である。

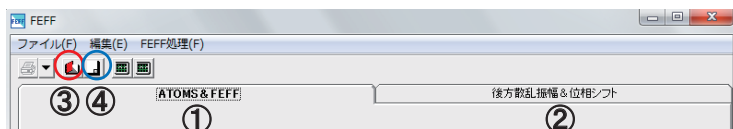
D.1 ATOMSによるATOMS入力ファイル(atoms.inp)の作成

REX2000起動メニューからFEFFを選ぶとFEFFメイン画面(図D.1)が現れる。



図 D.1 REX2000 起動メニュー

図D.2に示すFEFFメイン画面の「ATOMS&FEFF」のタブ(①)ではATOMSやFEFFを実行するためのダイアログが起動する。「後方散乱振幅&位相シフト」のタブ(②)ではFEFFで計算された後方散乱振幅と位相シフトを表示、出力(*.ampファイルを作成)するためのダイアログが起動する。FEFFメイン画面で「編集(E)」メニューから「ATOMSファイル作成(A)」を選ぶか、またはツールボタン③を押すと、ATOMSへの参照ファイル(atoms.inp)をウィザード形式で作成できる。



図D.2 FEFFメイン画面の「ATOMS&FEFF」と「後方散乱振幅&位相シフト」のタブ



図D.3 ATOMSファイル作成ウィザード

図D.3に示されるウィザードの指示に従い、XRDからの結晶構造の情報を、①「結晶系」→②「空間群」→③「シフト」→④「Lattice」→⑤「Atoms」→⑥「Core」→⑦「Edge」→⑧「Title」→⑨「編集」の順で適宜入力し、atoms.inpファイルを作成する。編集後は、「完了」ボタンをクリックし、内容を保存する。

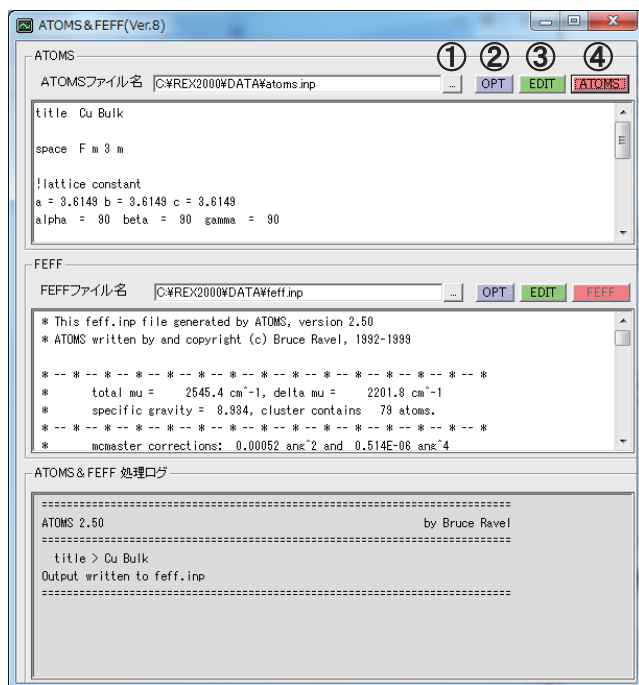
D.2 FEFF入力ファイルの生成

ATOMSダイアログ(図D.4)で入力ファイルを選択すると、その内容が表示される。必要に応じてOPTIONを選択した後、「ATOMS」ボタンをクリックすると、FEFF入力ファイル(feфф.inp)とATOMS実行ログが出力される。Errorが出る場合は、atoms.inpの内容を精査する。

FEFF計算の前に、FEFF入力ファイルに記載されている構造情報(図D.5)を可視化ソフトウェア(JMOL, VESTA, FACIO, RSMOLなど)で確認することを勧める¹。なお、エラーの多くは、格子定数やFractional indexの入力ミスが原因である²。

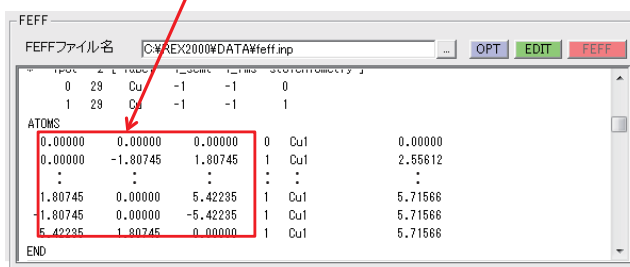
¹ 補足：構造座標はダイアログ画面でドラッグ+「Control+C」でコピーできる。メモ帳などで編集し、使用する可視化ソフトウェアのファイル形式で保存する(例: xyz形式)。

² 注意：変更点がなくても、「ATOMSオプション設定」を一度実行しないと、「ATOMS」ボタンはActiveにならない。



図D.4 ATOMS & FEFF ダイアログ

構造の直交座標(x, y, z)

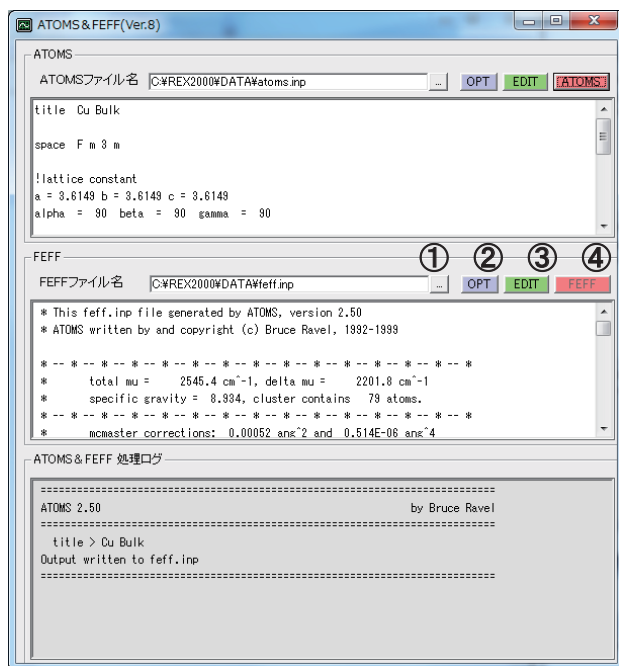


図D.5 ATOMS&FEFF ダイアログから抜粋したFEFF入力ファイルの詳細

D.3 FEFFの計算

図D.6に示すように、FEFFダイアログで①から入力ファイルを選択すると、その内容が表示される。②のOPTIONまたは③のEDITボタンをクリックして、FEFFのオプション項目を設定するか、入力ファイルを編集する³。「FEFFオプション設定」を一度実行しないと、④の「FEFF」ボタンはActiveにならない。

まず、図D.6に記されている「OPT」②を実行すると、図D.7のようなFEFFオプション設定の画面が現れる。そこで、PRINTのところを「effective」で、かつFF2CHIの



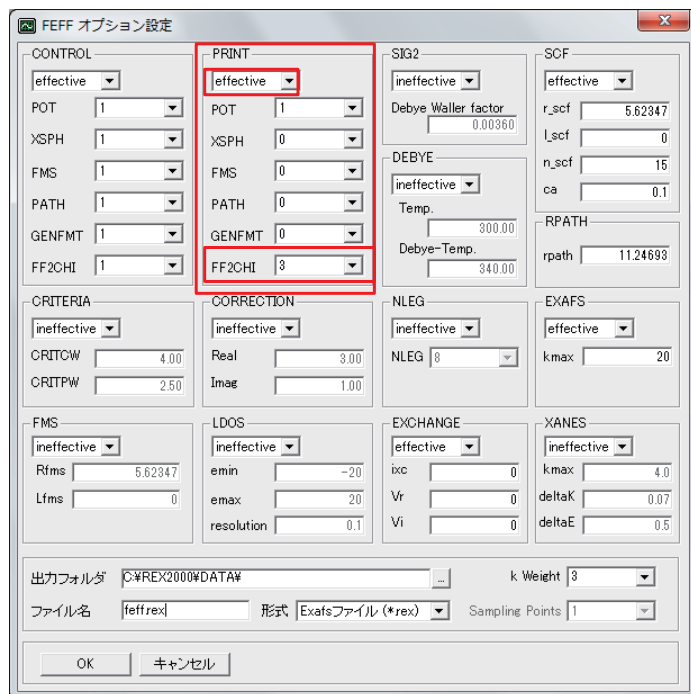
図D.6 FEFFダイアログ(計算実行中の画面)

³ 補足 (FEFFのオプションについて) : FEFFによる Curve fitは、①FEFFから計算される散乱パス (feffNNNN.dat) を用いる、②標準化合物試料と同様に、FEFFで計算されたEXAFS振動データからAMP/PHSを抽出する、の2通りの方法がある。REXではいずれも対応できるが、ここでは①について述べる。②については標準化合物の場合と同様な処理を行えばよい(フーリエ変換まで解析されたFEFFで計算されたEXAFSデータ(*.rexファイル)を読み込み、後方散乱振幅 $F(k)$ と位相シフト $\phi(k)$ を抽出する)。

補足(「EDIT」ボタンについて) : FEFF.inpを手入力で編集・保存できる。編集後はFEFFオプション設定はできない。Errorの主な要因は入力ミスや、スペースキーの代わりにTabキーを使った、などである。

設定を「3」にしてからFEFFを実行する。なお、その他の項目の詳細についてはFEFFのマニュアルを参照してほしい。

図D.7の画面下にある出力フォルダにはFEFFで作成されたファイルを保存するフォルダを指定する。REXファイルにはFEFFで計算された「xmu.dat」または「chi.dat」をEXAFS解析や標準試料解析で読み込めるフォーマット(*.rex)に変換したときの設定を保存できる⁴。k-weightにはFEFF計算後のEXAFS振動データ(xmu.datまたはchi.dat)を表示するときに、 $k^2\chi(k)$ に乘じる n の値を設定する(初期値 $n=3$)。



図D.7 FEFFオプション設定のダイアログ

⁴ 補足(既存のFEFF.inpファイルを用いてREXで計算を行う場合): まず, REXで設定されているFEFFのversionに対応する入力ファイルでなければ, エラーが発生する。そのほか, 入力ファイルの文字間のスペースをスペースキーの代わりにTabキーで入力した場合, エラーが発生しやすいことが知られている。外部から作成された入力ファイルにCONTROL CARDなどの変更を加えたい場合は, REXでのFEFFオプションは使えないので, EDITモードで直接入力すればよい。

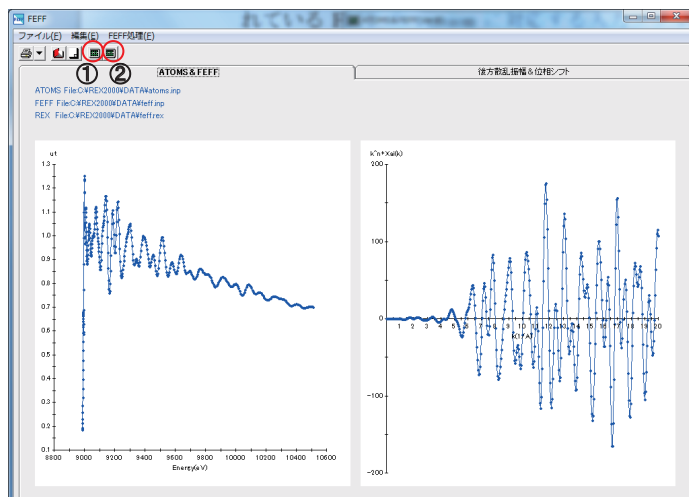
D.4 FEFF計算結果からのAMP/PHS抽出

FEFFが終了すると、FEFFメイン画面(図D.8)で「ATOMS&FEFF」のタブには、FEFF計算結果がプロットされる。

FEFFメニュー画面またはツールボタン(図D.8の②)を押すと、後方散乱振幅&位相シフトのタブがActiveになり、後方散乱振幅&位相シフトのダイアログ画面(図D.9)が表示される⁵。その後、FEFF計算から得られるfiles.datとfeffNNNN.datを精査し、カーブフィッティングに用いたいpathファイル(feffNNNN.dat)を読み込む⁶。

図D.9のダイアログにある「OPEN」ボタンで、目的のfeffNNNN.datから読み込み、後方散乱振幅&位相シフトのデータを抽出し、EXAFS解析で読み込めるファイル(*.amp)に変更を行う。ここではCu bulkの第一近接配位に相当するCu-Cuの散乱経路の結果が含まれているfeff00001.datを読み込むことにする⁷。

変換を行うファイルが読み込まれると、自動的にファイルの内容がテキスト表示エリアに表示され、後方散乱振幅&位相シフトのタブにもその結果が自動的にプロット

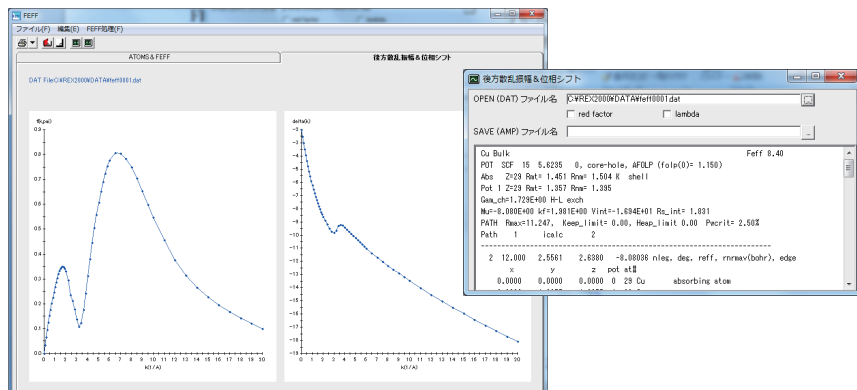


図D.8 ATOM&FEFFと後方散乱振幅&位相シフトのタブ

⁵ 補足：図D.8の①を押すとFEFF計算結果の画面に戻る。

⁶ 補足：files.datは計算結果が保存されているフォルダにある。MemopadやEditorなどで、必ず内容を確認することをお勧めする。

⁷ 補足：もし手元にfeffNNNN.datがある場合、同様な手順によりカーブフィッティングで使える*.ampファイルが作成できる。



図D.9 後方散乱振幅と位相シフトのタブとダイアログ

される。red factor (reduction factor), lambda (Mean-Free-Path:MF)のチェックボックスにチェックを入れると、それぞれの値を組み込んで、後方散乱振幅と位相シフトを計算する。すべてが終了したら、適宜ファイル名を付けて保存する(例: feff00001.dat_lambda_red_Cu-Cu_1st_shell.amp)。

D.5 FEFF計算結果から抽出したAMP/PHSによるカーブフィッティング

基本の流れは、標準試料から抽出したAMP/PHSでカーブフィッティングする要領と同じである。フーリエ変換まで処理された*.rexファイルを読み込んだ後、フーリエ変換ダイアログで「→CF」ボタンを押し、カーブフィッティングのタブとダイアログをアクティブにする。

図D.10に示すカーブフィッティングダイアログで、①の逆フーリエ変換のパラメータや窓関数を設定する。次に②のフィッティングパラメータを設定する。具体的には、AMP/PHS(後方散乱振幅と位相シフト)でReferenceを選び、FEFFの計算結果(feffNNNN.dat)から抽出したAMP/PHSファイル(*.amp)を選択する。カーブフィッティングパラメータでS. Atomが正しいかを確認した後、N, Rなどを直接手入力、または微調整ボタンで調整する。dEとDWはそれぞれ0.00, 0.06にする。MFはFEFFで計算したlambdaの値を組み込む場合、0で固定する(右側のボックスに赤いチェックを入れる)。必要に応じてC3およびC4も設定する(温度変化にともなうDW因子を評価する際に有効)。パラメータを固定してカーブフィッティングすることもできるので目的に合わせて適宜調整する。③にあるFit. Methodは“Back k-space”にする。



図D.10 カーブフィッティングのタブ(下)とダイアログ(左上). e.s.d.のダイアログ(右上)

Step, dR LimitなどはDefault値でも問題ない。適切なフィッティングパラメータをすべて設定した後、④にある「実行」ボタンを押すと、カーブフィッティングが自動的に実行され、カーブフィッティングのタブにカーブフィッティングの様子がプロットされる。カーブフィッティングの結果が収束するまで、数回「実行」ボタンを押す。カーブフィッティングの良否の尺度はカーブフィッティングダイアログの下部に表示されるR-factor(%)で判断する。さらに、コマンドボタンにある「e.s.d」(Estimated Standard Deviation)を押すとフィッティングの統計誤差が現れる。うまくカーブフィッティングが終わったら、e.s.d.ダイアログを閉じ、メインメニューで解析結果を保存した後、終了する。