

# ArtemisとFEFF(Ver.6)を 利用したカーブフィッティング

---

JASRI 大淵 博宣

# Artemis 立ち上げの前に

【注意事項】 **全角文字は避けてください！**

コンピュータのアカウント名に全角の文字（例：大淵、オオフチ）が入っているとAthenaからのデータインポートやフィッティングが実行できない可能性があります。OSのバージョンによっては、コンピュータ名が全角文字でもNGです。

\*Artemisは C:¥Users¥アカウント名¥Desktop のパスを経由して各フォルダにアクセスするようです。

その場合は、半角の名称で別のアカウントを作ってください。

データを格納するフォルダも半角の名称で作ってください。

Artemisには未知のバグが多数存在するため、こまめに保存することをおすすめします。

1. EXAFS解析の流れ
2. Artemisを使用した解析  
構造モデルの作成  
理論計算結果の比較  
カーブフィッティング

# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ (空間群、座標等)
- ③ EXAFSの理論計算 (FEFF)
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ 束縛条件下でのフィッティング
- ⑦ 解析結果の保存

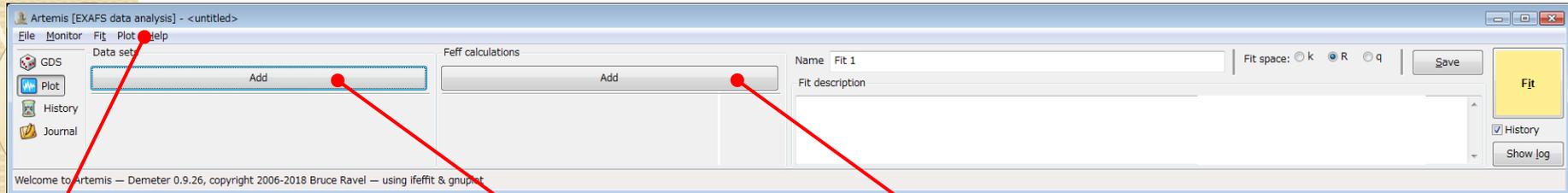
Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

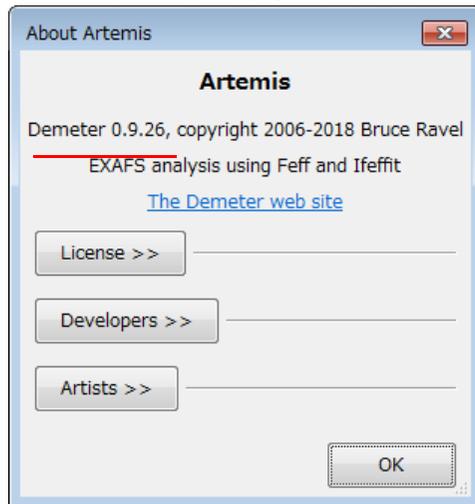
Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

# Artemis 立ち上げ



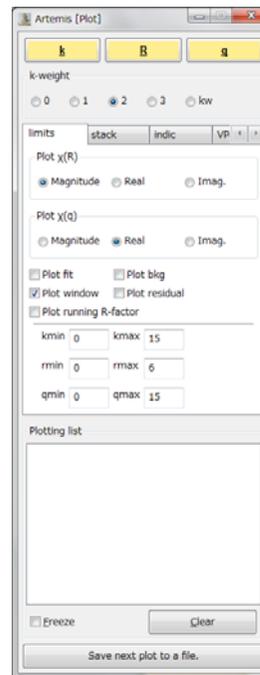
Help > About Artemis からバージョンを確認できる



\*最新版は 0.9.26 です  
(2018年8月1日現在)

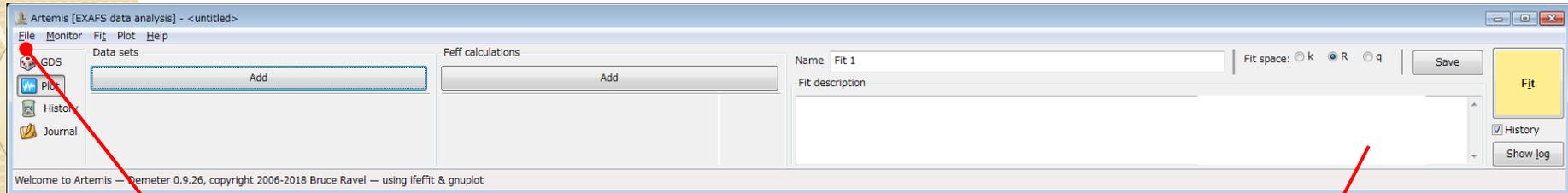
Data sets Addボタン  
Athenaデータ (実験データ) を読み込む

Feff calculations Addボタン  
.cif ファイルを読み込むのに使う  
(今回は使いません)



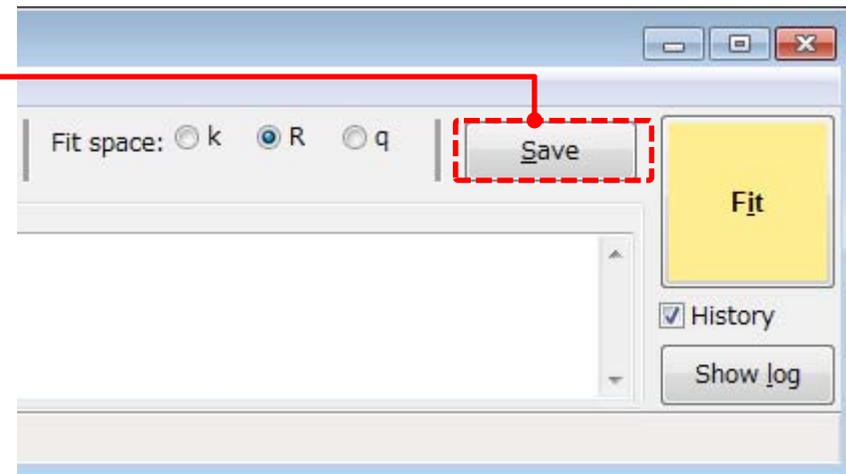
プロットオプションウィンドウ  
基本的な使い方は Athena と同じ

# Artemis 保存の方法



File > Save project as

Save ボタンでも  
保存できる



# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① **Athenaデータ読み込み**
- ② **構造モデルの作成(Atoms)**  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ（空間群、座標等）
- ③ **EXAFSの理論計算 (FEFF)**
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ **フィッティングパラメータの作成**
- ⑤ **フィッティング実行**
- ⑥ **モデル妥当性の検証**
- ⑦ **解析結果の保存**

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

# ① Athenaデータ読み込み

File > Open project or data

or

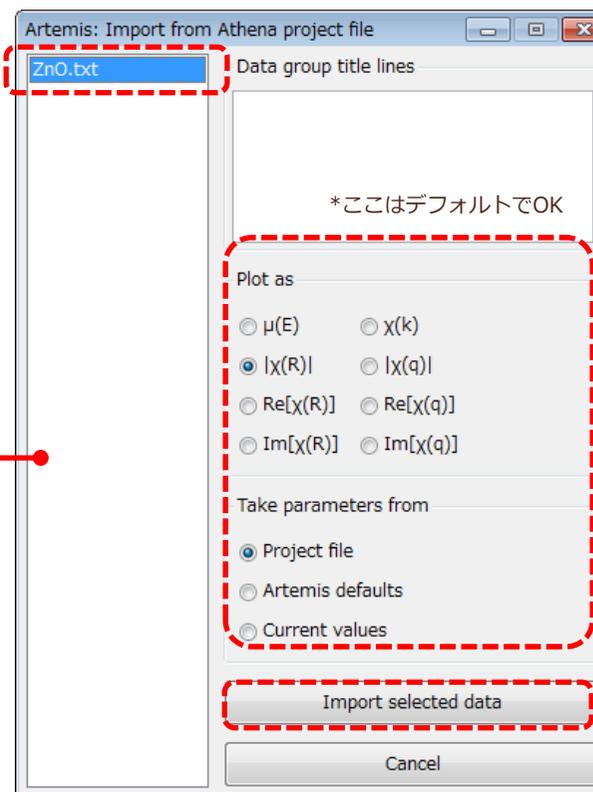
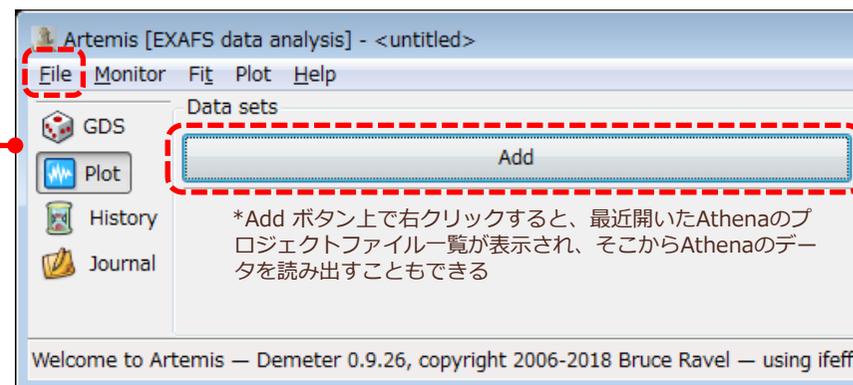
Ctrl + o

or

Data sets Add ボタン

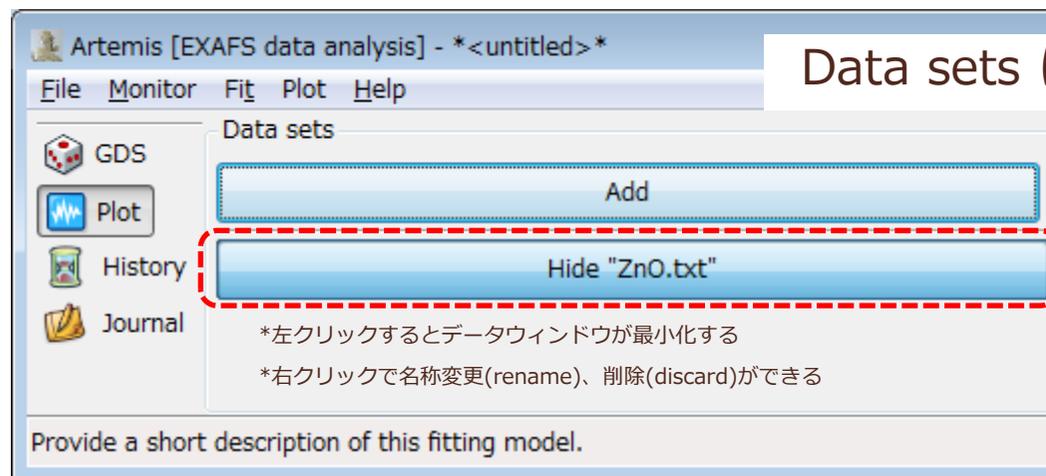
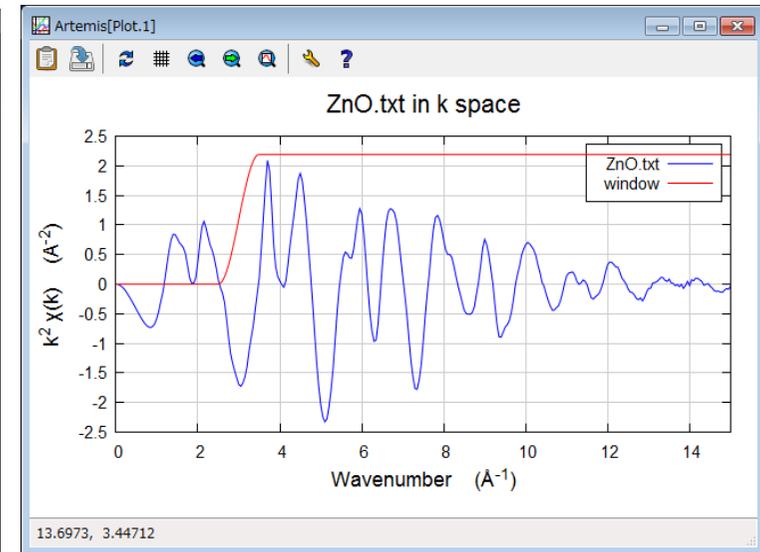
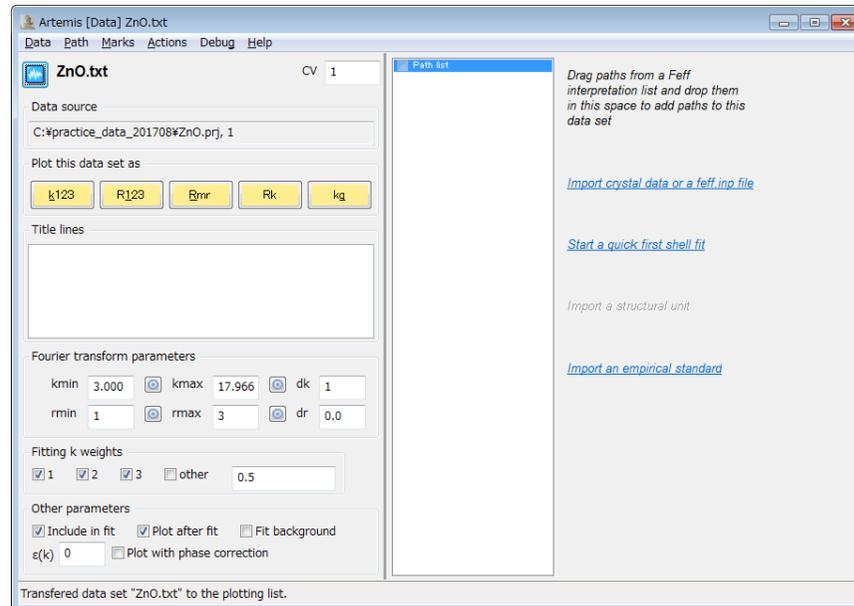
ZnO.prj を選択 > 開く

ZnO.txt を選択 > Import selected data



# ① Athenaデータ読み込み

データウィンドウとプロットウィンドウが新たに立ち上がる



Data sets に ZnO.txt が追加される

- \*左クリックするとデータウィンドウが最小化する
- \*右クリックで名称変更(rename)、削除(discard)ができる

# ① Athenaデータ読み込み

## データウィンドウ詳細

Artemis [Data] ZnO.txt

Data Path Marks Actions Debug Help

ZnO.txt CV 1 Path

Data source  
C:\practice\_data\_201708\ZnO.prj, 1

Plot this data set as

k123 R123 Rmr Rk kg

Title lines

Fourier transform parameters

kmin 3.000 kmax 14.5 dk 1

rmin 1 rmax 3 dr 0.0

Fitting k weights

1  2  3  other 0.5

Other parameters

Include in fit  Plot after fit  Fit background

Plot with phase correction

ε(k) 0

The number of independent points in this data set is 14.64

k123:  $k^n \cdot \chi(k)$  ( $n = 1, 2, 3$ )をプロット

R123: k123をフーリエ変換したものをプロット

Rmr: Rと虚数部をプロット

Rk: Rとkをプロット

kg: kとq(逆フーリエ変換)をプロット

Include in fit: ZnO.txtのデータをフィッティングする  
() or しない ()

Plot after fit: フィット後、プロットウィンドウに結果を表示する () or しない ()

Fit background:

Plot with phase correction:  
これら2つのオプションの詳細はDemeterのWebページを参照して下さい

通常はチェックを外しておく

フーリエ変換する範囲

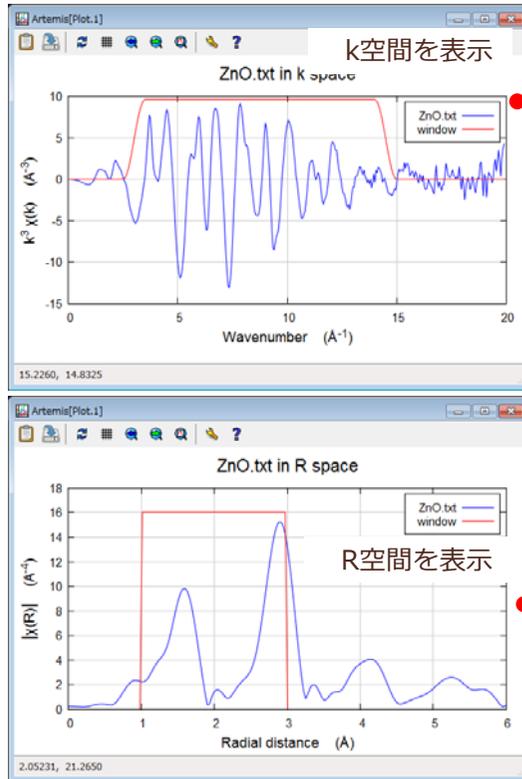
kmaxを14.5に変更

逆フーリエ変換(フィッティング)する範囲

$k^n \cdot \chi(k)$  ( $n = 1, 2, 3$ )のうち、どのデータをフィッティングするかを選択(複数選択可)

# ① Athenaデータ読み込み

## プロットウィンドウ



Artemis [Plot]

**k** **R** **q**

k-weight  
 0  1  2  3  kw

limits stack indic VP

Plot  $\chi(R)$   
 Magnitude  Real  Imag.

Plot  $\chi(q)$   
 Magnitude  Real  Imag.

Plot fit  Plot bkg  
 Plot window  Plot residual  
 Plot running R-factor

kmin 0 kmax 20  
rmin 0 rmax 6  
qmin 0 qmax 15

Plotting list  
 Data: ZnO.txt

Freeze

Save next plot to a file.

kの重み付けを指定  
**3**に変更

プロットするデータの  
種類を指定

横軸のスケールを指定  
**kmaxを20**に変更

プロットするデータを選択  
複数選択可)

右クリックでdiscardを選ぶと  
listから削除

Clear: Plotting listを  
クリアする

Save next plot to a file:

このボタンを押して、上部にある  
k,R,qのボタンを押すと保存先を指  
定するウィンドウが出現し、該当す  
るプロットが.txtで保存できる

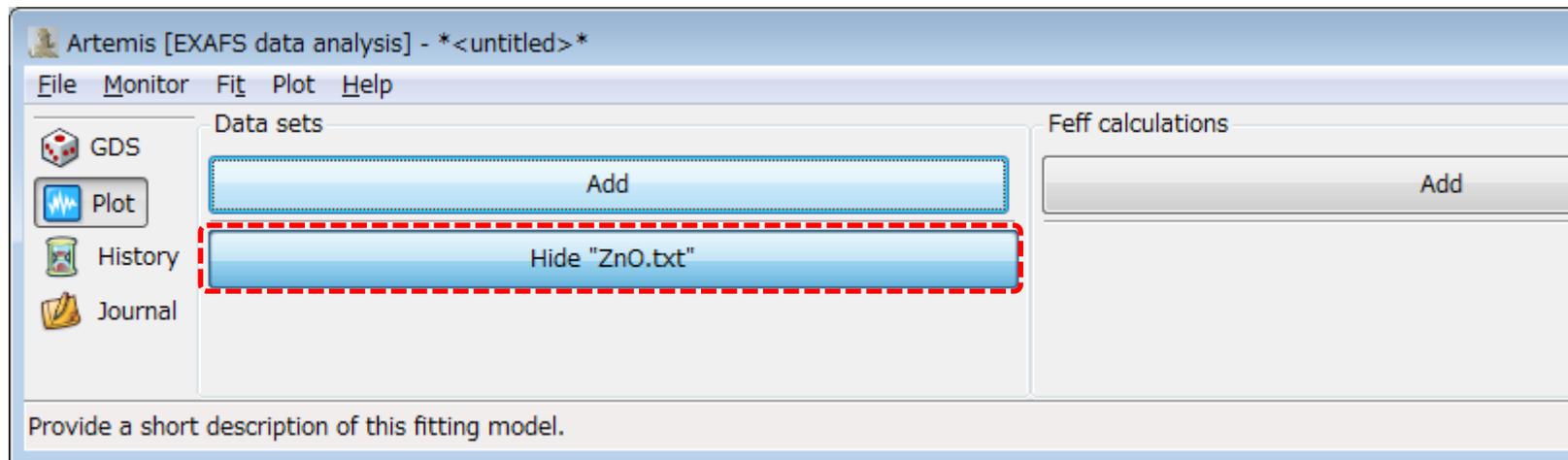
# ① Athenaデータ読み込み

よくやってしまう操作ミス

- (A) データウィンドウを × で消してしまった
- (B) プロットウィンドウを × で消してしまった
- (C) Plotting list からデータを消してしまった
- (D) Clear ボタンを押して、Plotting list が真っ白になった

安心してください！ 復旧できますよ！

(A) データウィンドウを × で消しても、最小化されているだけなので、Showボタンから復帰できます



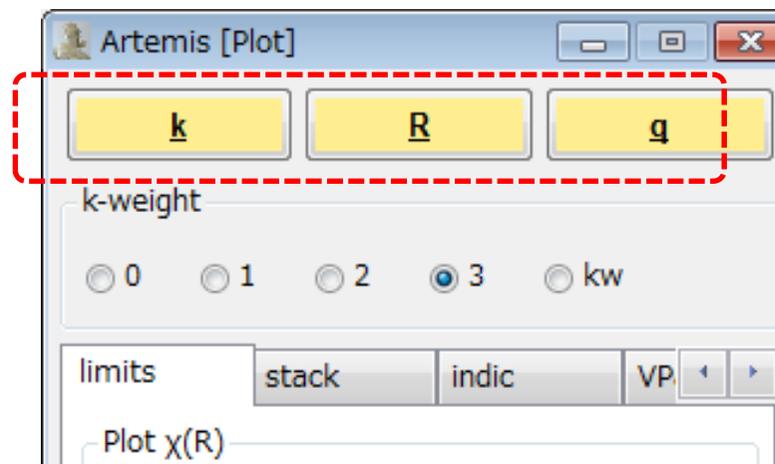
# ① Athenaデータ読み込み

よくやってしまう操作ミス

- (A) データウィンドウを × で消してしまった
- (B) プロットウィンドウを × で消してしまった
- (C) Plotting list からデータを消してしまった
- (D) Clear ボタンを押して、Plotting list が真っ白になった

安心してください！ 復旧できますよ！

(B) プロットオプションウィンドウのk, R, qのいずれかを押しとプロットウィンドウが復活します



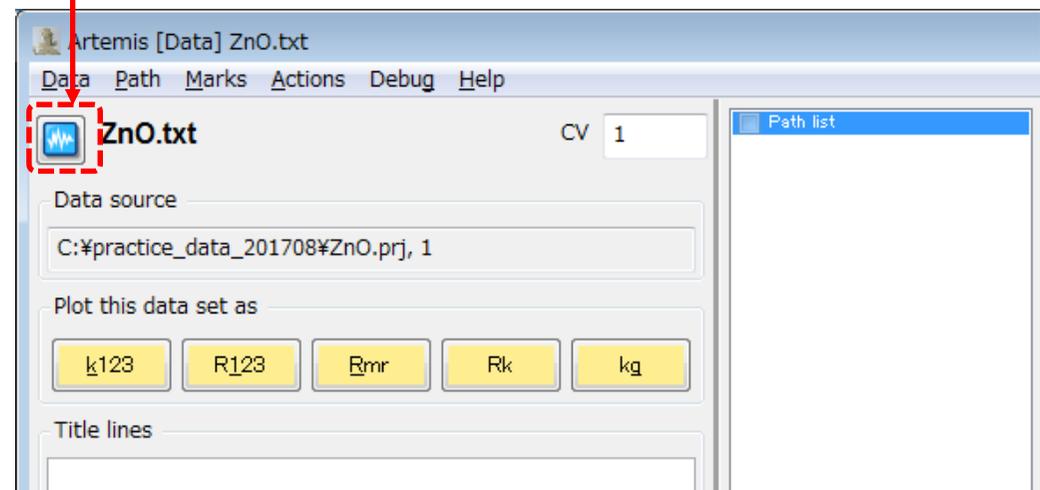
# ① Athenaデータ読み込み

よくやってしまう操作ミス

- (A) データウィンドウを × で消してしまった
- (B) プロットウィンドウを × で消してしまった
- (C) Plotting list からデータを消してしまった
- (D) Clear ボタンを押して、Plotting list が真っ白になった

安心してください！ 復旧できますよ！

(C,D) データウィンドウのこのボタンを押すと、該当するデータが Plotting listに追加されます



# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② **構造モデルの作成(Atoms)**  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ（空間群、座標等）
- ③ EXAFSの理論計算（FEFF）
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ モデル妥当性の検証
- ⑦ 解析結果の保存

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

## ② 構造モデルの作成

Feff calculations Addボタン

右クリック

[---] Open a blank Atoms window

を選択 > OK

Feff calculations

Add

\*.cif ファイルを持っている場合は、左クリックから、該当する .cif ファイルを選択して読み込ませる。

Recent Feff or crystal data file

Start a new Atoms input or select a recent Feff input file, Atoms

[-----] Open a blank Atoms window

Atoms のウィンドウが立ち上がる

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

## ② 構造モデルの作成

### Atomsウィンドウ詳細

.cif ファイルを持っていれば、  
ここから読み込むことも可能

結晶構造情報を入力する

ZnOの結晶構造情報

空間群 P63mc (186)

原子座標

Zn: 1/3, 2/3, 0

O: 1/3, 2/3, 0.3917

格子定数

$a = 3.2501 \text{ \AA}$

$b = 3.2501 \text{ \AA}$

$c = 5.2071 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 120^\circ$

Artemis [Feff] Atoms and Feff

Rename Discard Feff in Demeter Feff doc

Atoms Feff Paths Path-like Console

Open file Save data Export Clear all Run Atoms Aggregate

Titles

\*2つ以上のサイトを同じ元素が占有している構造に対して用いると、平均のEXAFSを計算する。  
例：3種類のTiサイトを有するBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>など

Name new

Space Group

Edge K Style Feff6 - elem

Self-consistency Rscf 5.0

Aggregate degeneracy margins  
Margin: 0.03 Beta: 3

Polarization vector  
0 0 0

Lattice constants  
A B C  
a β γ

Radial distances  
Cluster size 0 Longest path 5.0

Shift vector  
0 0 0 insert

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

Add a site

Welcome to Atoms - Demeter 0.9.24, copyright 2006-2015 Bruce Ravel - using ifeffit & gnuplot

## ② 構造モデルの作成

入力例 : ZnO

名称 (実質何でもよい) 186 でもよい

Name

Space Group

Edge  Style

Self-consistency Rscf

Annerate degeneracy margins Beta:

Polarization vector

Lattice constants

A  B  C

$\alpha$    $\beta$    $\gamma$

Radial distances

Cluster size  Longest path

Shift vector

	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Zn	1/3	2/3	0	Zn
2	<input type="checkbox"/>	O	1/3	2/3	0.3917	O
3	<input type="checkbox"/>					
4	<input type="checkbox"/>					
5	<input type="checkbox"/>					
6	<input type="checkbox"/>					
7	<input type="checkbox"/>					

\*部分置換モデルには、今のところ対応していない。  
置換量が微量の場合は、ちょっとした工夫で対応が可能。  
(例 : GaNに添加した微量EuのEu L<sub>III</sub>-edge EXAFS)

XAFSのデータは、ZnのK-edge

FEFFで計算するモデルの大きさ (Znを原点とする球の直径)

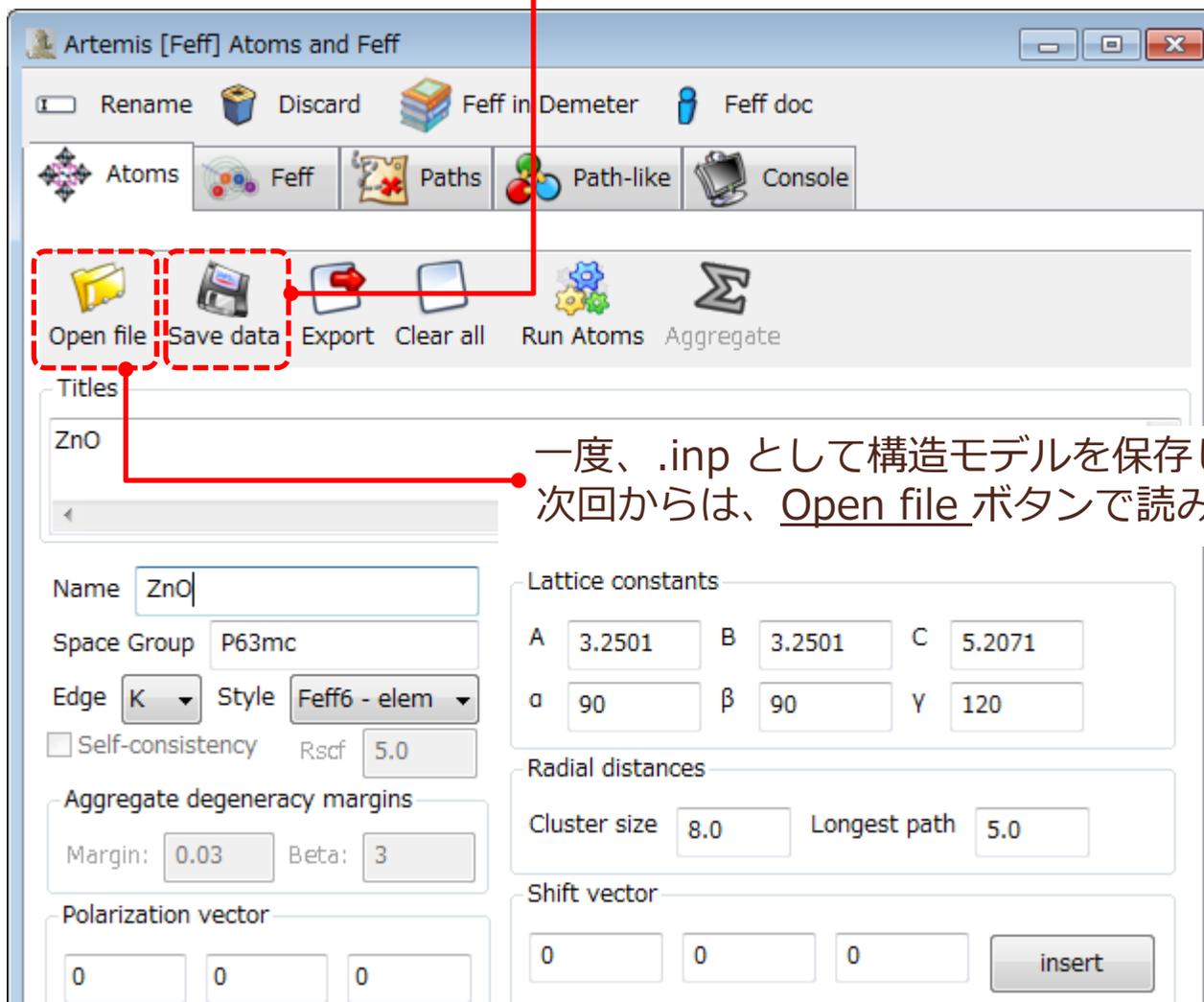
光電子が散乱される最大の距離

(=最長の結合距離)

入力値より長い距離は計算しない

## ② 構造モデルの保存

入力後、保存ボタン（フロッピーのマーク）で、この構造モデルを保存してください。  
保存名：ZnO.inp



一度、.inp として構造モデルを保存しておけば、  
次回からは、Open file ボタンで読み出すことができる。

# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ (空間群、座標等)
- ③ **EXAFSの理論計算 (FEFF)**
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ 束縛条件下でのフィッティング
- ⑦ 解析結果の保存

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

# ③ EXAFSの理論計算

**Run Atoms**

FEFFに読み込ませるためのファイルを作成する  
左クリックで実行

Name

Space Group

Edge  Style

Self-consistency Rscf

Aggregate degeneracy margins  
Margin:  Beta:

Polarization vector

Lattice constants  
A  B  C   
α  β  γ

Radial distances  
Cluster size  Longest path

Shift vector

	Core	El.	x	y	z	Tag
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Zn	1/3	2/3	0	Zn
2	<input type="checkbox"/>	O	1/3	2/3	0.3917	O
3	<input type="checkbox"/>					
4	<input type="checkbox"/>					
5	<input type="checkbox"/>					
6	<input type="checkbox"/>					
7	<input type="checkbox"/>					

**Run Feff**

FEFFによるEXAFSの理論計算を実行する（左クリック）

Margin:  Beta:  nlegs:

Feff input file

```

* This feff6 file was written by
* Demeter written by
* --*--*--*--*--*--*
* total m#x=1: 8.
* specific gravity:
* --*--*--*--*--*--*
* normalization cor
* --*--*--*--*--*--*
    
```

吸収端を指定する 5 eV, 2006-2016

K: HOLE 1  
L<sub>I</sub>: HOLE 2 : 10.208 microns  
L<sub>II</sub>: HOLE 3  
L<sub>III</sub>: HOLE 4

TITLE ZnO

HOLE 1 1.0 \* FYI: (Zn K edge @ 9659 eV, second number is S0^2)

\* mphase,mphase,mpath,mfeff,mchi

CONTROL PRINT 1 0 0 0

RMAX 5.0

\*POLARIZATION 0.0 0.0 0.0

POTENTIALS

* ipot	Z	tag	吸収原子	散乱原子
0	30	Zn		
1	30	Zn		
2	8	0		

\* this list contains 177 atoms

x	y	z	ipot	tag	distance
0.00000	0.00000	0.00000	0	Zn	0.00000
1.87643	0.00003	-0.56393	2	0.1	1.95934
-0.93824	-1.62502	-0.56393	2	0.1	1.95934
-0.93824	1.62508	-0.56393	2	0.1	1.95939
0.00000	0.00000	2.03962	2	0.2	2.03962
0.00000	0.00000	-3.16744	2	0.3	3.16748
1.87643	0.00003	2.60355	1	Zn.1	3.20928
-0.93824	-1.62502	2.60355	1	Zn.1	3.20928

座標      元素種      中心からの距離

タブがFeffに切り替わり、Feff input file が作成される



# ③ EXAFSの理論計算

## EXAFS 計算結果の見方

Artemis [Feff] Atoms and Feff

Name of this Feff calculation: ZnO

Description

```

# TITLE ZnO
# This paths.dat file was written by Demeter 0.9.25
# The central atom is denoted by this token: @
# Cluster size = 5.00 Å, containing 176 atoms
# 36 paths were found within 5.000 Å
# Forward scattering cutoff 20.00
# Distance fuzz = 0.030 Å
    
```

Degen	Reff	Scattering path	Rank	L	Type
1	3.00	@ 0.1 @	100.00	2	single scattering
2	1.00	@ 0.2 @	30.38	2	single scattering
3	1.00	@ 0.3 @	6.32	2	single scattering
4	6.00	@ Zn.1 @	60.73	2	single scattering
5	6.00	@ Zn.2 @	58.92	2	single scattering
6	6.00	@ 0.1 0.1 @	9.65	2	obtuse triangle
7	12.00	@ 0.1 Zn.2 @	19.87	2	obtuse triangle
8	6.00	@ 0.1 0.2 @	7.30	2	other double scatter
9	12.00	@ 0.1 Zn.1 @	15.80	2	other double scatter
10	3.00	@ 0.4 @	19.20	2	single scattering
11	6.00	@ 0.5 @	37.27	2	single scattering
12	3.00	@ 0.1 @ 0.1 @	5.35	4	rattle
14	6.00	@ 0.1 Zn.2 0.1 @	3.51	4	dog-leg
18	6.00	@ 0.1 0.3 @	4.37	2	other double scatter
21	24.00	@ 0.1 Zn.2 @	4.64	2	other double scatter
22	24.00	@ 0.1 0.4 @	15.79	2	other double scatter
23	24.00	@ Zn.2 0.4 @	12.21	2	other double scatter
24	6.00	@ 0.6 @	23.41	2	single scattering
28	12.00	@ 0.2 0.5 @	7.32	2	other double scatter

**Degen**  
多重度 (= 配位数)  
@が吸収元素

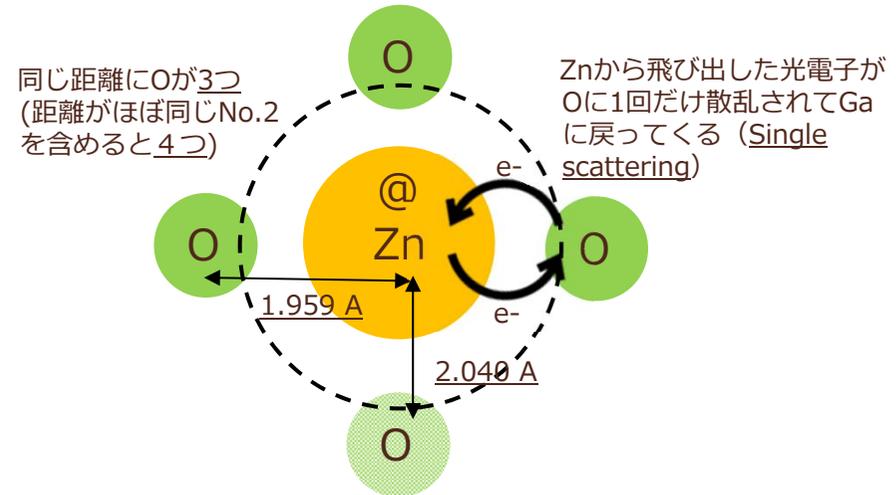
**Reff**  
結合距離

**Rank**  
EXAFS振動への寄与  
(最も強いpathを100としている)

**Type**  
光電子の散乱過程、散乱回数  
Single scattering: 単散乱

Scattering path  
光電子の散乱過程を表示する

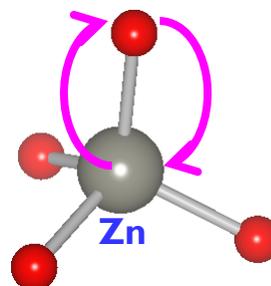
Scatteing path No.1 を平面図にすると...



# ③ EXAFSの理論計算

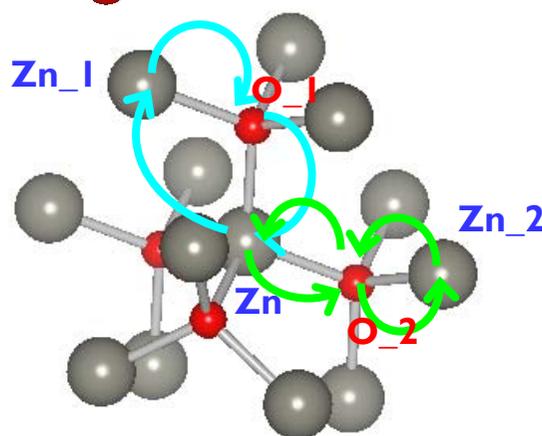
[補足]他の散乱パスはどのように記述されているのか？

一回散乱  
(single scattering path)



二行程  
(2 legs)

二回散乱  
(double scattering path)



三行程  
(3 legs)

三回散乱  
(triple scattering path)

四行程  
(4 legs)

Artemisで計算されるR (距離) = 光電子が散乱された距離の 1/2

1回散乱の R = 結合距離

2回以上の散乱過程のRは、もはや結合距離ではないことに注意

# ③ EXAFSの理論計算

## EXAFS 計算結果をグラフに表示する

Name of this Feff calculation: ZnO

Description

```
## TITLE ZnO
## This paths.dat file was written by Demeter 0.9.25
## The central atom is denoted by this token: @
## Cluster size = 5.00 A, containing 178 atoms
## 36 paths were found within 5.000 A
## Forward scattering cutoff 20.00
## Distance fuzz = 0.030 A
```

Degen	Reff	Scattering path	Rank	L	Type
1	3.00	1.959 @ 0.1 @	100.00	2	single scattering
2	1.00	2.040 @ 0.2 @	30.38	2	single scattering
3	1.00	3.167 @ 0.3 @	10.32	2	single scattering
4	6.00	3.209 @ Zn.1 @	60.73	2	single scattering
5	6.00	3.250 @ Zn.2 @	58.92	2	single scattering
6	6.00	3.584 @ 0.1 0.1 @	9.65	2	obtuse triangle
7	12.00	3.584 @ 0.1 Zn.2 @	19.87	2	obtuse triangle
8	6.00	3.604 @ 0.1 0.2 @	7.30	2	other double scatter
9	12.00	3.604 @ 0.1 Zn.1 @	15.80	2	other double scatter
21	24.00	4.503 @ 0.1 Zn.2 @	4.64	2	other double scatter
22	24.00	4.503 @ 0.1 0.4 @	15.79	2	other double scatter
23	24.00	4.503 @ Zn.2 0.4 @	12.21	2	other double scatter
24	6.00	4.538 @ 0.6 @	23.41	2	single scattering
28	12.00	4.563 @ 0.2 0.5 @	7.32	2	other double scatter

表示したい散乱パス(No.1-7)を選択  
(複数選択はCtrlを押しながら)

表示したい散乱パスを  
左クリックで選択

このボタンを押すと、該当する  
データがPlotting listに追加

Reff=1.959, nleg=2, degen=3

N 3

S0<sup>2</sup> 1

ΔE0

ΔR

σ<sup>2</sup>

Ei

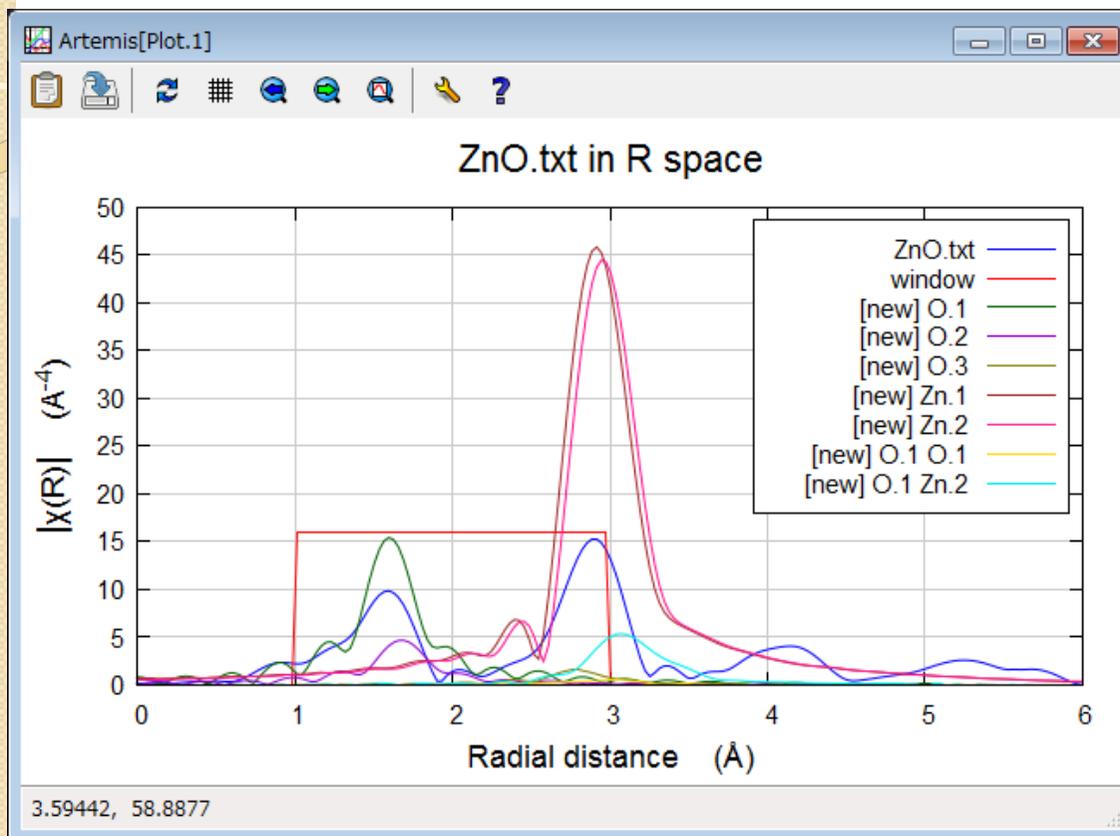
3rd

4th

データウィンドウの  
Path list 内に ドラッグ&ドロップ

# ③ EXAFSの理論計算

EXAFS 計算結果をグラフに表示する



それぞれの散乱パスを足し合わせたEXAFSを表示したい場合は？

Artemis [Plot] control panel showing settings for the plot. The plot is currently set to **R** space. The **k-weight** is set to 3. The **limits** are set to **stack** mode. The **Plot  $\chi(R)$**  options are **Magnitude**, **Real**, and **Imag.**. The **Plot  $\chi(q)$**  options are **Magnitude**, **Real**, and **Imag.**. The **Plotting list** includes the following items:

- Data: ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.3 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 Zn.2 from ZnO.txt

The text **追加を確認!** (Check for additions!) is displayed below the plotting list. The **Freeze** checkbox is checked, and the **Clear** button is visible. The **Save next plot to a file.** button is at the bottom.

# ③ EXAFSの理論計算

それぞれの散乱パスを足し合わせたEXAFSを表示する

The screenshot shows the Artemis software interface for EXAFS fitting. The main window is titled "Artemis [Data] ZnO.txt". The left panel shows the "ZnO.txt" data source and various fitting parameters. The right panel shows the selected paths for fitting, with a red dashed box highlighting the paths to be summed. A red arrow points from the text "足し合わせたいパスに☑を入れる" to the checked box next to "[ZnO] 0.1 Zn.2".

**Fourier transform parameters**

kmin	3.000	kmax	14.5	dk	1
rmin	1	rmax	3	dr	0.0

**Fitting k weights**

1	2	3	other	0.5
---	---	---	-------	-----

**Other parameters**

Include in fit	Plot after fit	Fit background
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\epsilon(k)$	Plot with phase correction	
0	<input type="checkbox"/>	

**Selected paths (checked):**

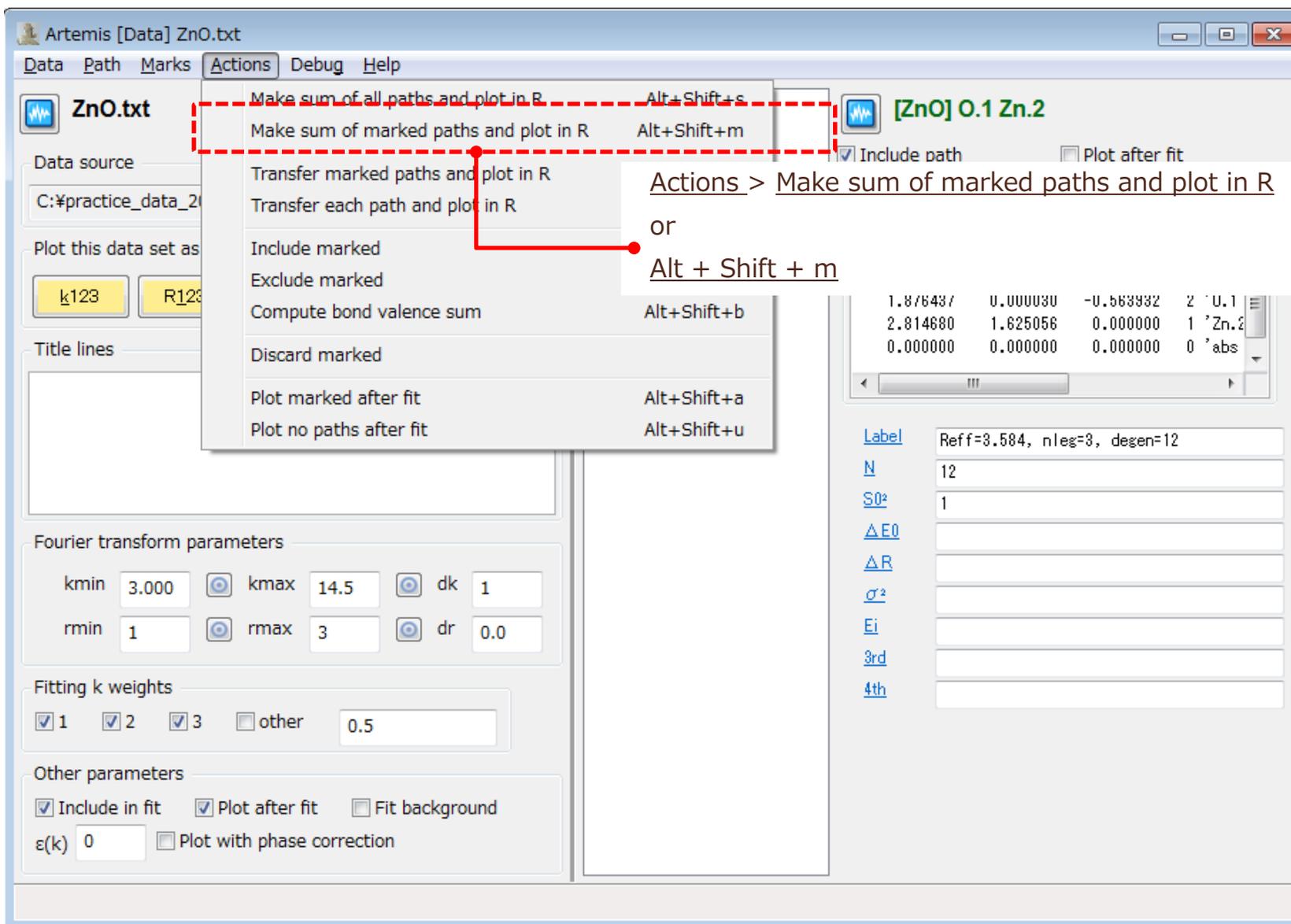
- [ZnO] 0.1
- [ZnO] 0.2
- [ZnO] 0.3
- [ZnO] Zn.1
- [ZnO] Zn.2
- [ZnO] 0.1 0.1
- [ZnO] 0.1 Zn.2

**Fit parameters:**

Label	Reff=3.584, nleg=3, degen=12
N	12
SQ*	1
$\Delta E_0$	
$\Delta R$	
$\sigma^2$	
Ei	
3rd	
4th	

# ③ EXAFSの理論計算

それぞれの散乱パスを足し合わせたEXAFSを表示する

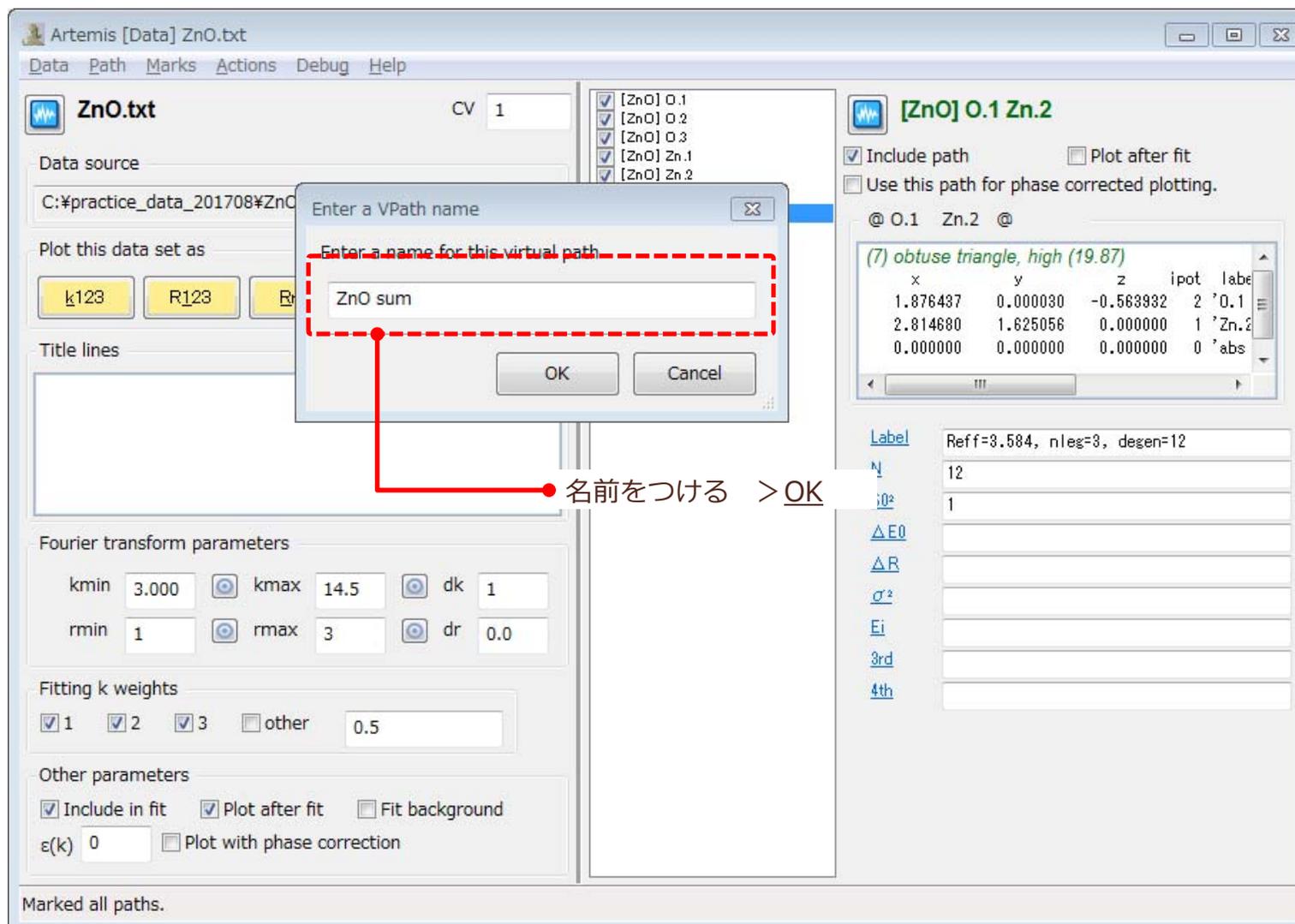


The screenshot shows the Artemis software interface for EXAFS analysis. The 'Actions' menu is open, highlighting the option 'Make sum of marked paths and plot in R' with the keyboard shortcut 'Alt+Shift+m'. A red dashed box highlights this menu item and the 'ZnO.txt' data source in the left panel. A red arrow points from the menu item to the 'ZnO.txt' data source. Below the menu, the text 'Actions > Make sum of marked paths and plot in R' and 'or Alt + Shift + m' is displayed. The right panel shows the EXAFS data table for '[ZnO] 0.1 Zn.2'.

Label	Reff=3.584, nleg=3, degen=12
N	12
S0 <sup>2</sup>	1
$\Delta E0$	
$\Delta R$	
$\sigma^2$	
E <sub>i</sub>	
3rd	
4th	

# ③ EXAFSの理論計算

それぞれの散乱パスを足し合わせたEXAFSを表示する



Artemis [Data] ZnO.txt

Data Path Marks Actions Debug Help

**ZnO.txt** CV 1

- [ZnO] 0.1
- [ZnO] 0.2
- [ZnO] 0.3
- [ZnO] Zn.1
- [ZnO] Zn.2

Data source: C:\practice\_data\_201708\ZnO.txt

Plot this data set as:

Title lines:

Fourier transform parameters:

kmin: 3.000 kmax: 14.5 dk: 1

rmin: 1 rmax: 3 dr: 0.0

Fitting k weights:

1  2  3  other: 0.5

Other parameters:

Include in fit  Plot after fit  Fit background

$\epsilon(k)$ : 0  Plot with phase correction

Marked all paths.

**[ZnO] 0.1 Zn.2**

Include path  Plot after fit

Use this path for phase corrected plotting.

@ 0.1 Zn.2 @

(7) obtuse triangle, high (19.87)

x	y	z	ipot	label
1.876437	0.000030	-0.563932	2	'0.1
2.814680	1.625056	0.000000	1	'Zn.2
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label: Reff=3.584, nleg=3, degen=12

N: 12

i0: 1

$\Delta E0$

$\Delta R$

$\sigma^2$

Ei

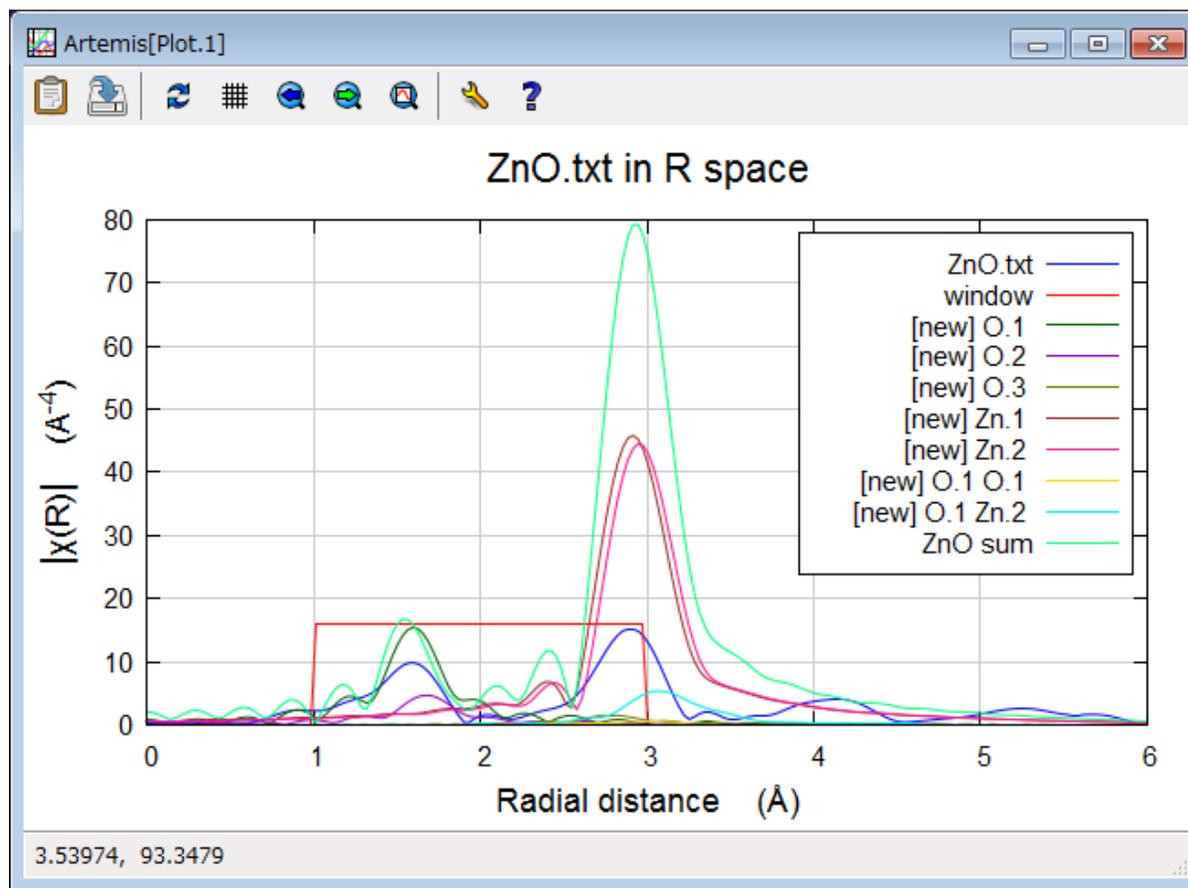
3rd

4th

名前をつける > OK

# ③ EXAFSの理論計算

それぞれの散乱パスを足し合わせたEXAFSを表示する



Artemis [Plot]

k R g

k-weight  
 0  1  2  3  kw

stack indic VPaths

Virtual Paths

ZnO sum

タブが自動的にVpathsに移動するが、<>ボタン & 他のタブをクリックすれば移動できる

Transfer all

Plotting list

- Data: ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.3 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 Zn.2 from ZnO.txt
- VPath: ZnO sum

Freeze 追加を確認!

Save next plot to a file.

散乱パス足し合わせの注意点

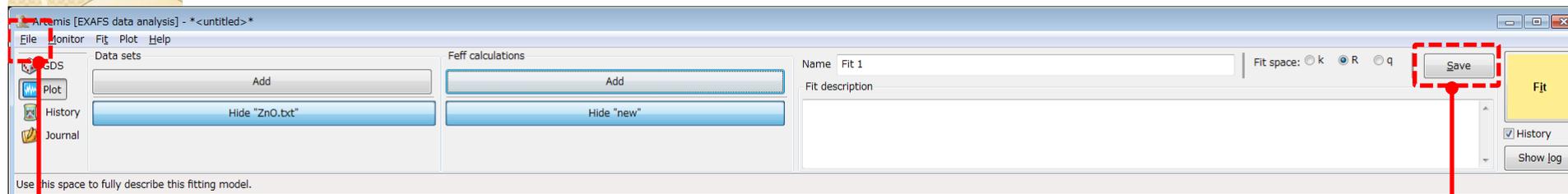
$$F.T.(\chi_{Zn-O}(k)) + F.T.(\chi_{Zn-Zn}(k)) \neq F.T.(\chi_{Zn-O}(k) + \chi_{Zn-Zn}(k))$$

それぞれのEXAFS振動をF.T.してから足す (間違い)

それぞれのEXAFS振動を足してからF.T.する (こちらが正しい)

# ③ EXAFSの理論計算

これまでのデータを保存する



File > Save project as

or

Ctrl + s

or

Save ボタン

→ Artemis-ZnO.fpj

Artemisには、未知のバグが多数存在するのでこまめに上書き保存することをおすすめします。動作がおかしくなったら、保存してArtemisを再立ち上げしてください。使い続けると突然クラッシュします。

これまでに出会ったバグ（おそらくまだ修正されていない）

- フィッティングを一度も実行せずに保存し、Artemisを立ち下げると、二度と立ち上がらなくなる。
- Data sets に実験データをインポートした後、削除し、もう一度同じ実験データをインポートするとフィッティングする際にエラーを起こす。

\*バグの出方はOSにも依存します。

# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ (空間群、座標等)
- ③ EXAFSの理論計算 (FEFF)
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ **フィッティングパラメータの作成**
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ 束縛条件下でのフィッティング
- ⑦ 解析結果の保存

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

# ④ フィットティングパラメータの作成 SPring 8

<EXAFSの基本式>

EXAFS振動

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k_j) \exp(-2k_j^2 \sigma_j^2)}{k_j r_j^2} \sin(2k_j r_j + \phi_j(k))$$

$k_j = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 - E_{j0})} = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_{j0}}$

振幅 正弦波

FEFFによる理論計算で求める  
パラメータ

$F_j(k)$  (後方散乱因子)

$\phi_j(k)$  (位相因子)

フィッティングで求めるパラメータ

$S_0^2$  (多体効果 (定数))

$r_j$  (距離)

$\sigma_j$  (デバイワラー因子)

$\Delta E_0$  ( $k$ の原点)

※  $N_j$  (配位数) は固定

## ④ フィットティングパラメータの作成 SPring 8

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

Artemis上での変数を定義する

$S_0^2$  (多体効果 (定数)) → **amp**

$r_j$  (距離) → **delr** (\*FEFFで計算したRからの変位のみを計算)

$\sigma_j$  (デバイワラー因子) → **ss**

$\Delta E_0$  ( $k$ の原点) → **enot**

※ $N_j$  (配位数) は固定 → **N=4**

変数に使う文字は何でもよい (a,b,c,a1,b2...) が、プラス (+)、ハイフン (-)、アスタリスク (\*)、スラッシュ (/) を入れてしまうと、演算の意味になってしまうので、変数には使わないようにしてください。

$$\chi(k) = \frac{\text{amp} \sum_j N_j F_j(k_j) \exp(-2k_j^2 \text{ss} \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2k_j r_j + \phi_j(k_j))$$

$$r_j = R_j + \text{delr} \Delta r_j$$

$$k_j = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\eta^2} (E_0 - E_{j0})} = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\eta^2} \text{enot} \Delta E_{j0}}$$

# ④ フィットtingパラメータの作成 SPring 8

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

## Artemisに変数を登録する

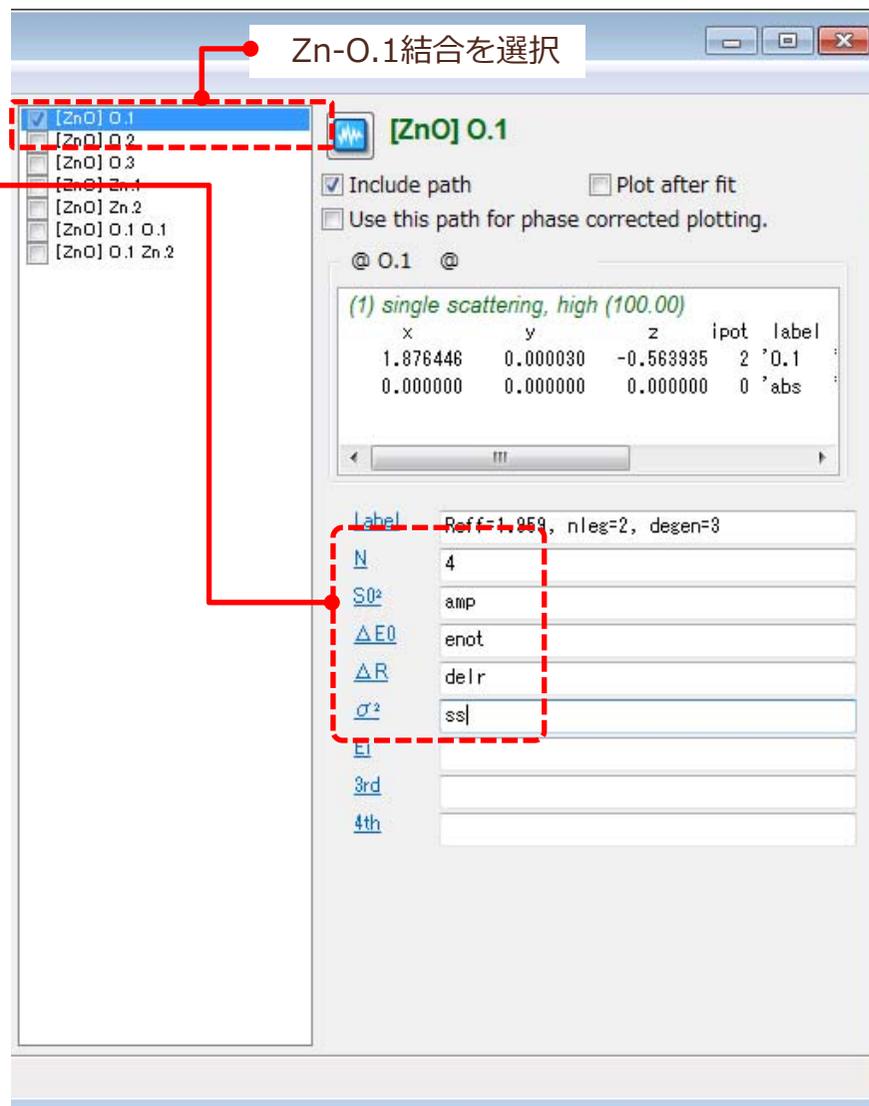
$S_0^2$  (多体効果) → **amp**

$r_j$  (距離) → **delr**

$\sigma_j$  (デバイワラー因子) → **ss**

$\Delta E_0$  ( $k$ の原点) → **enot**

※ $N_j$  (配位数) は固定 → **N=4**  
(No.1とN.2は距離が近いから)



Zn-O.1結合を選択

[ZnO] 0.1  
[ZnO] 0.2  
[ZnO] 0.3  
[ZnO] Zn.1  
[ZnO] Zn.2  
[ZnO] 0.1 0.1  
[ZnO] 0.1 Zn.2

[ZnO] 0.1

Include path  Plot after fit  
 Use this path for phase corrected plotting.

@ 0.1 @

(1) single scattering, high (100.00)

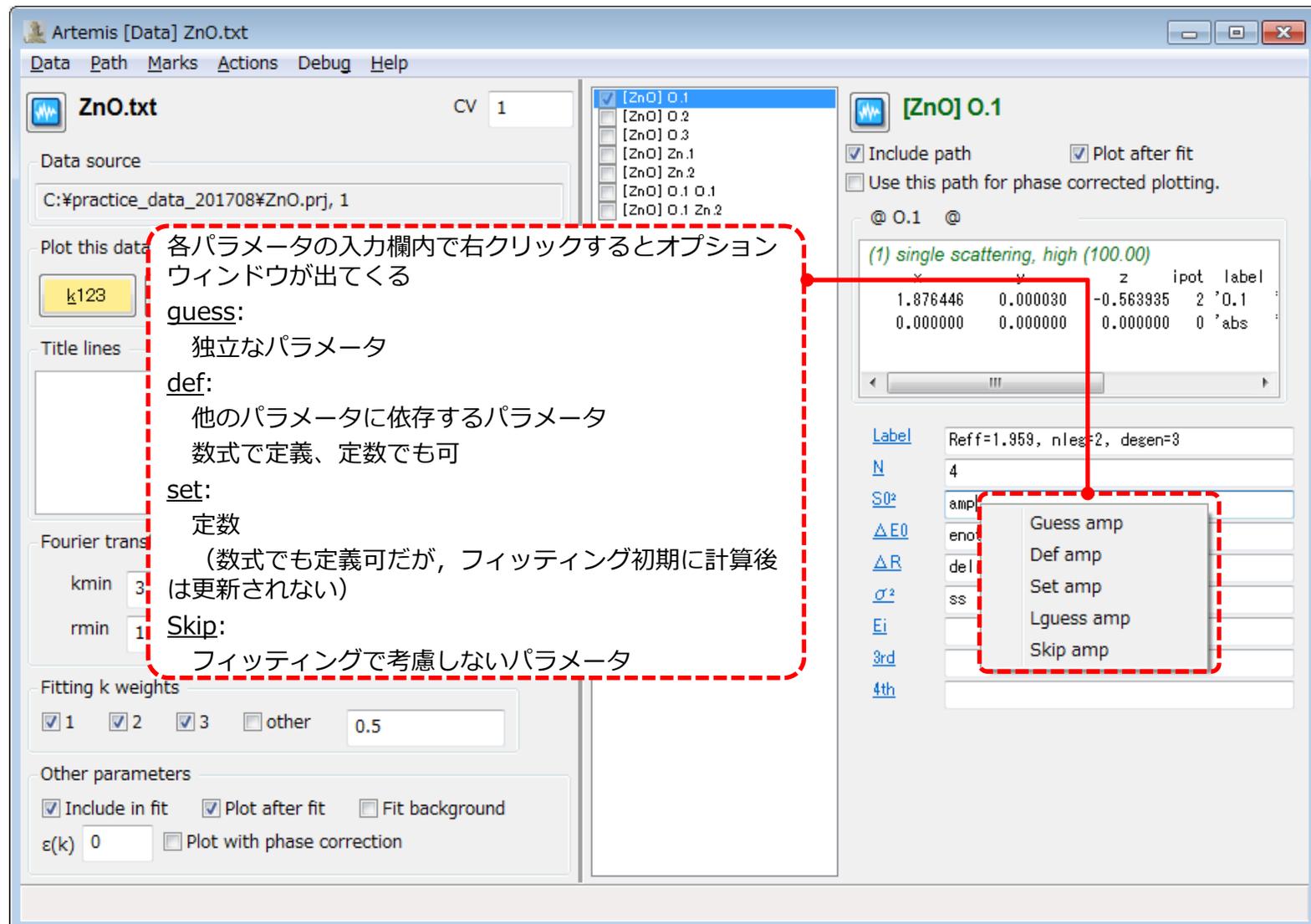
x	y	z	ipot	label
1.876446	0.000030	-0.563935	2	'0.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label: Ref: 1.359, nleg=2, degen=3

N	4
$S_0^2$	amp
$\Delta E_0$	enot
$\Delta R$	delr
$\sigma^2$	ss
E1	
3rd	
4th	

# ④ フィットティングパラメータの作成 SPring 8

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる



各パラメータの入力欄内で右クリックするとオプションウィンドウが出てくる

guess:  
独立なパラメータ

def:  
他のパラメータに依存するパラメータ  
数式で定義、定数でも可

set:  
定数  
(数式でも定義可だが、フィッティング初期に計算後は更新されない)

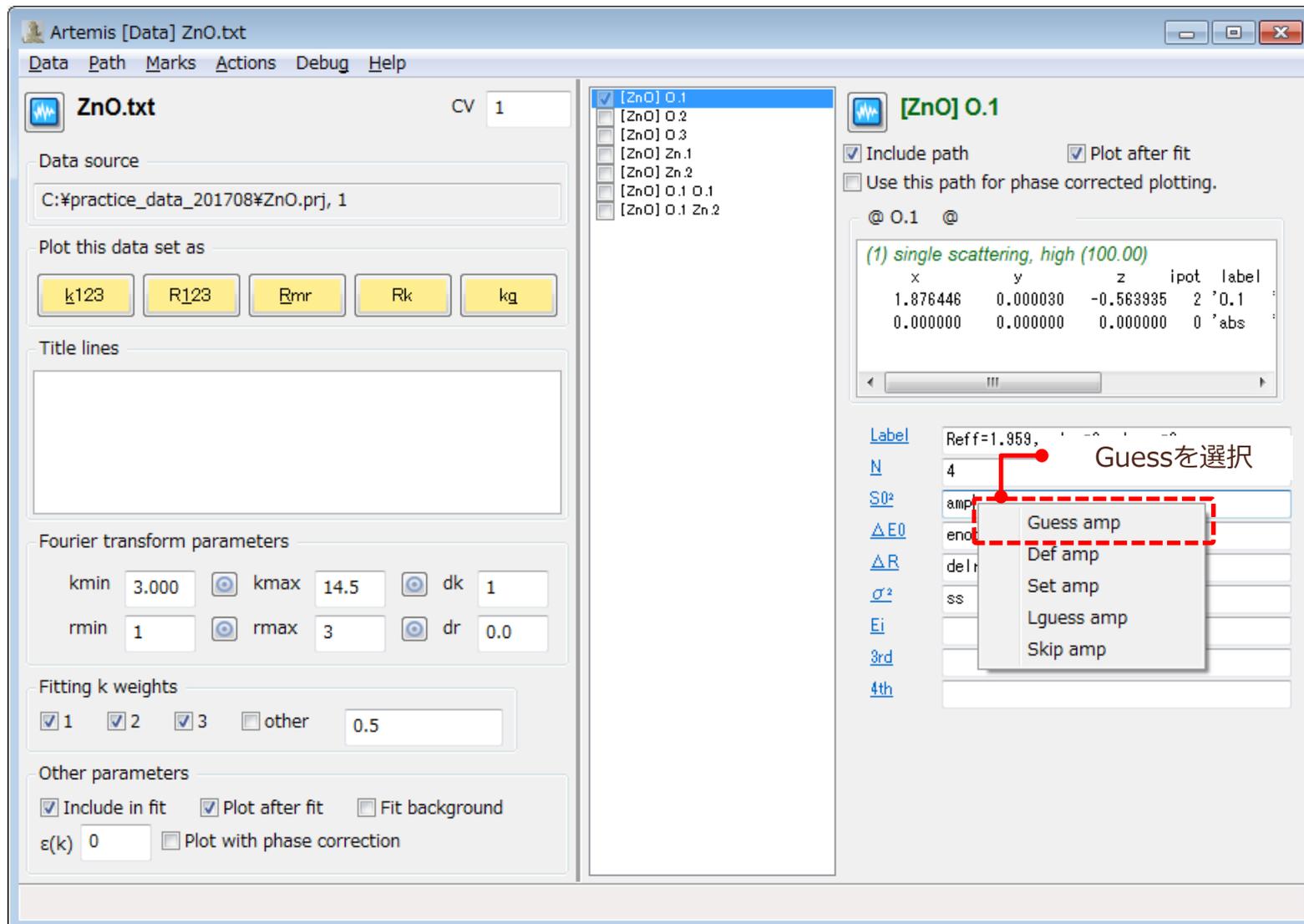
Skip:  
フィッティングで考慮しないパラメータ

x	y	z	ipot	label
1.876446	0.000030	-0.563935	2	'0.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Guess amp  
Def amp  
Set amp  
Lguess amp  
Skip amp

# ④ フィットティングパラメータの作成 SPring 8

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる



The screenshot shows the Artemis software interface for fitting data. The window title is "Artemis [Data] ZnO.txt". The left panel shows the data source "ZnO.txt" and various fitting options. The right panel shows the selected fit "[ZnO] 0.1" with a table of fit parameters and a context menu for selecting a guess value.

**Data source:** C:\practice\_data\_201708\ZnO.prj, 1

**Plot this data set as:** k123, R123, Rmr, Rk, kg

**Title lines:**

**Fourier transform parameters:**

kmin	3.000	kmax	14.5	dk	1
rmin	1	rmax	3	dr	0.0

**Fitting k weights:**  1  2  3  other 0.5

**Other parameters:**  Include in fit  Plot after fit  Fit background  $\epsilon(k)$  0  Plot with phase correction

**[ZnO] 0.1 fit parameters:**

x	y	z	ipot	label
1.876446	0.000030	-0.563935	2	'0.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

**Context menu options:** Guess amp, Def amp, Set amp, Lguess amp, Skip amp

# ④ フィットティングパラメータの作成 SPring 8

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

パラメータウィンドウが出てきて、登録が完了する

Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess amp	1.00000	
2	guess		
3	guess	変数	初期値 or 数式入力欄
4	guess		
5	guess		
6	guess		
7	guess		
8	guess		
9	guess	パラメータの種類を選択	
10	guess		
11	guess		

Highlighted parameters matching /%Aamp%z/.

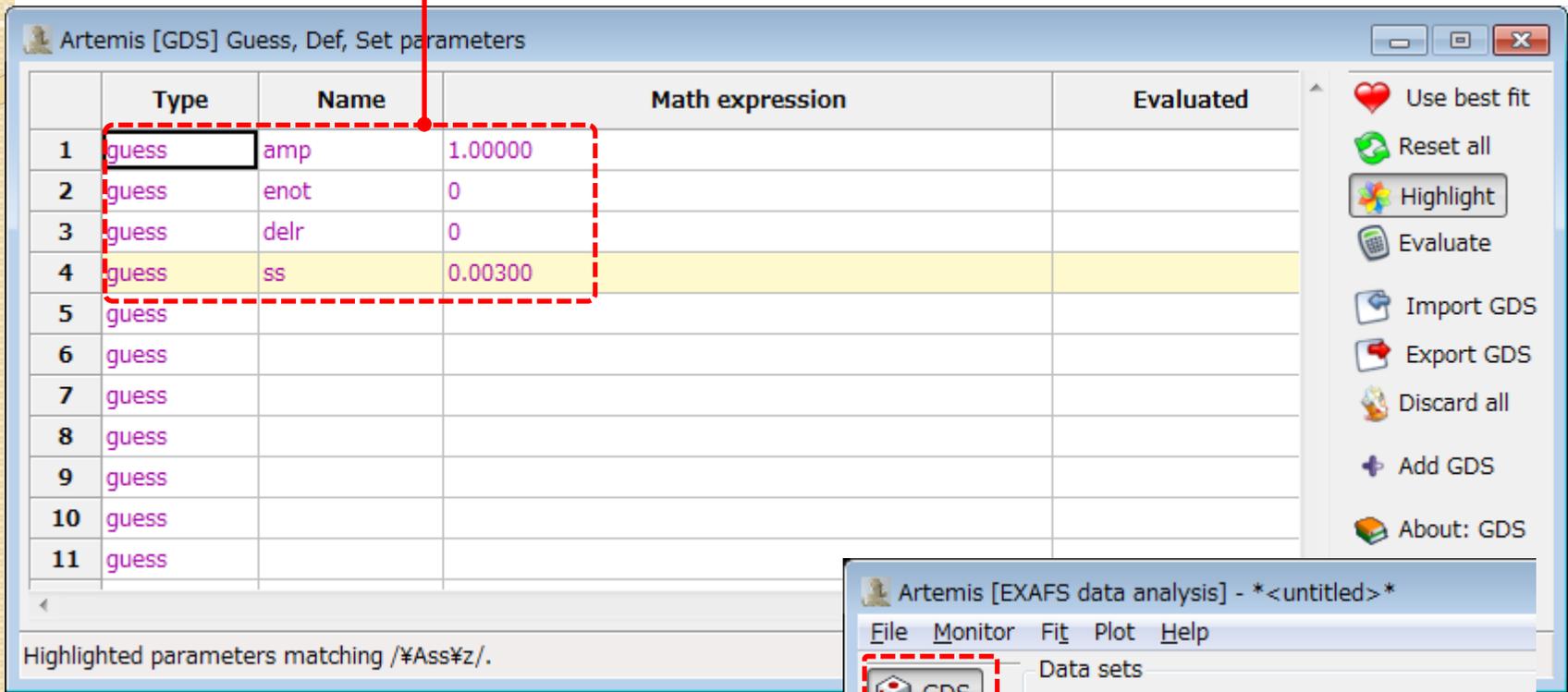
Guessを選択

- Guess amp
- Def amp
- Set amp
- Lguess amp
- Skip amp

# ④ フィットティングパラメータの作成

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

全てのパラメータを登録する

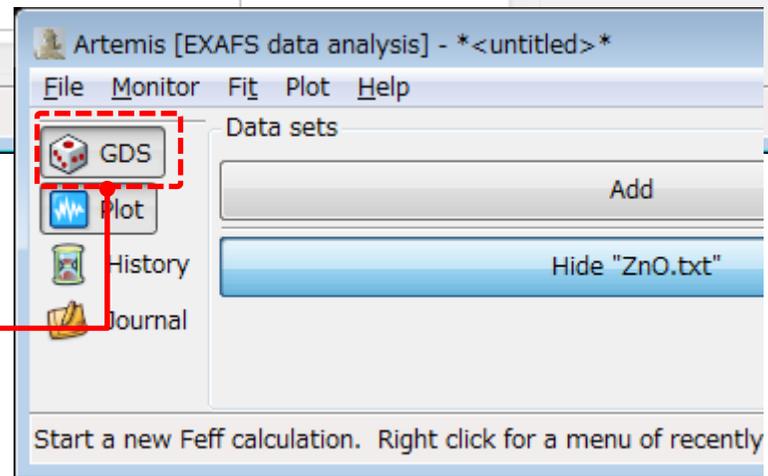


	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	
2	guess	enot	0	
3	guess	delr	0	
4	guess	ss	0.00300	
5	guess			
6	guess			
7	guess			
8	guess			
9	guess			
10	guess			
11	guess			

Highlighted parameters matching /%Ass%z/.

× で消してしまっても ここを左クリックで復活します

これでフィッティングパラメータの作成は完了！！



Artemis [EXAFS data analysis] - \* <untitled> \*

File Monitor Fit Plot Help

Data sets

Add

Hide "ZnO.txt"

Start a new Feff calculation. Right click for a menu of recently

# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・吸収元素の種類、吸収端
  - ・結晶構造パラメータ（空間群、座標等）
- ③ EXAFSの理論計算（FEFF）
  - ・Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ **フィッティング実行**
- ⑥ 束縛条件下でのフィッティング
- ⑦ 解析結果の保存

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

# ⑤ フィットting実行

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

Zn-O.1結合を選択

Include path, Plot after fit (こ☑)

Zn-O結合のみを切り出す (フィッティングの範囲)  
rmaxを2に変更

Fourier transform parameters

kmin	3.000	kmax	14.5	dk	1
rmin	1	rmax	2	dr	0.0

Fitting k weights

1  2  3  other 0.5

Other parameters

Include in fit  Plot after fit  Fit background

Include path  Plot after fit

Use this path for phase corrected plotting.

@ 0.1 @

(1) single scattering, high (100.00)

x	y	z	ipot	label
1.876446	0.000030	-0.563935	2	'0.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label Reff=1.959, nleg=2, degen=3

N 4

S0² amp

ΔE0 enot

ΔR del r

σ² ss

Ei

3rd

Include in fit, Plot after fit (こ☑)

The number of independent points in this data set is 7.32

フィッティングに用いる k の範囲を指定

# ⑤ フィットting実行

まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

Zn-O.2結合を選択

Include path, Plot after fitのチェックを外す (フィッティングから除外)

以後の結合も同様に、include path, Plot after fitのチェックを外す (結合表記が三重括弧になっていることを確認)

Label	Reff=2.040, nleg=2, degen=1
N	1
S0 <sup>2</sup>	1
ΔE0	
ΔR	
σ <sup>2</sup>	
Ei	
3rd	
4th	

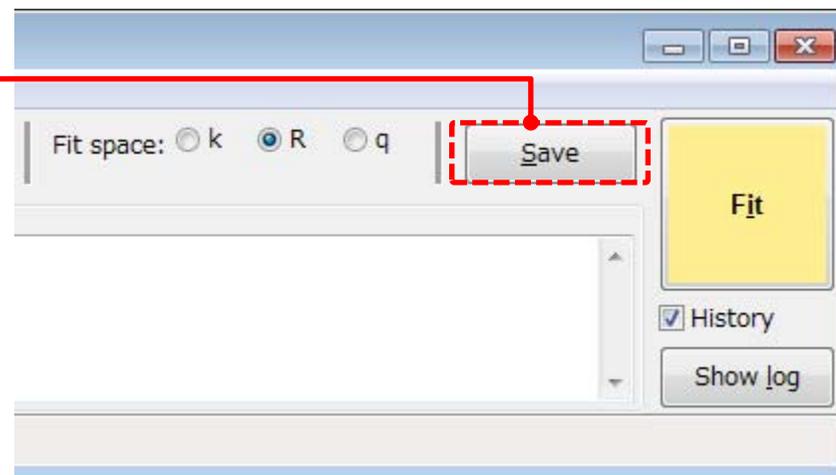
The number of independent points in this data set is 7.32

## ⑤ フィットTING実行

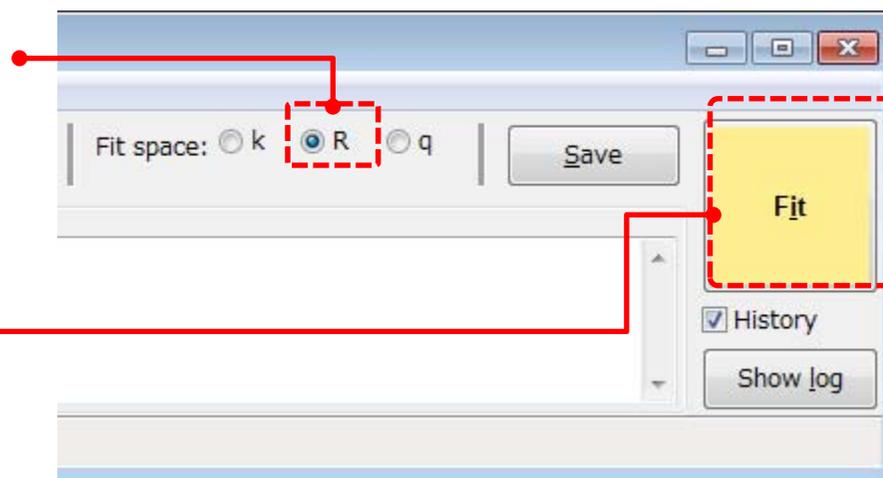
まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

いよいよフィッティング！

その前に、保存！！



R を選択



フィッティングを実行

# ⑤ フィットニング実行

フィットニングが終了すると結果ウィンドウが出てくる

Artemis [Log] Fit 1

Name : Fit 1 (etgea)  
 Description : fit to ZnO.txt  
 Figure of merit : 1  
 Time of fit : 2017-06-30T15:21:15  
 Environment : Demeter 0.9.25 with perl 5.022001 and using Ife  
 Interface : Artemis (Wx 0.9928)  
 Prepared by :  
 Contact :

色=フィットニングの良し悪し (緑>黄>赤 とフィットニング結果が悪くなるにつれて連続的に色が変化する)

Independent points : 7.1562500  
 Number of variables : 4  
 Chi-square : 49.0948439  
 Reduced chi-square : 15.5548020  
 R-factor : 0.0015120  
 Number of data sets : 1

$$R = \sum_i \frac{[\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{theory}}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i) - \chi_{\text{theory}}(R_i))]^2}{[\text{Im}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{\text{data}}(R_i))]^2}$$

guess parameters:

amp	= 0.94714077	# +/- 0.03783005	[1.00000]
enot	= 4.61845760	# +/- 0.55779407	[0]
delr	= 0.01314213	# +/- 0.00281441	[0]
ss	= 0.00472437	# +/- 0.00032059	[0.00300]

Correlations between variables:

ss & amp	--> 0.8236
delr & enot	--> 0.8211

Save About Close

Artemis [Log] Fit 1

ss & amp --> 0.8236  
 delr & enot --> 0.8211  
 All other correlations below 0.4

==== Data set >>====

**フィットニング結果**

: Athena project  
 : name = ZnO.txt  
 : k-range = 3.000 - 14.5  
 : dk = 1  
 : k-window = Hann ng  
 : k-weight = 3  
 : R-range = 1 -  
 : dR = 0.0  
 : R-window = Hann ng  
 : fitting space = r  
 : background function = no  
 : phase correction = no  
 : background removal = E0: 664.702219, Rbkg: 1.0, range: [0.000:19.966], clamps:  
 epsilon\_k by k-weight = 1.62e-004  
 epsilon\_r by k-weight = 1.92e-001  
 R-factor by k-weight = 1 -> 0.00632, 2 -> 0.00299, 3 -> 0.00151

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[ZnO] 0.1	4.000	0.947	0.00472	4.618	0.01314	1.95940	1.97254

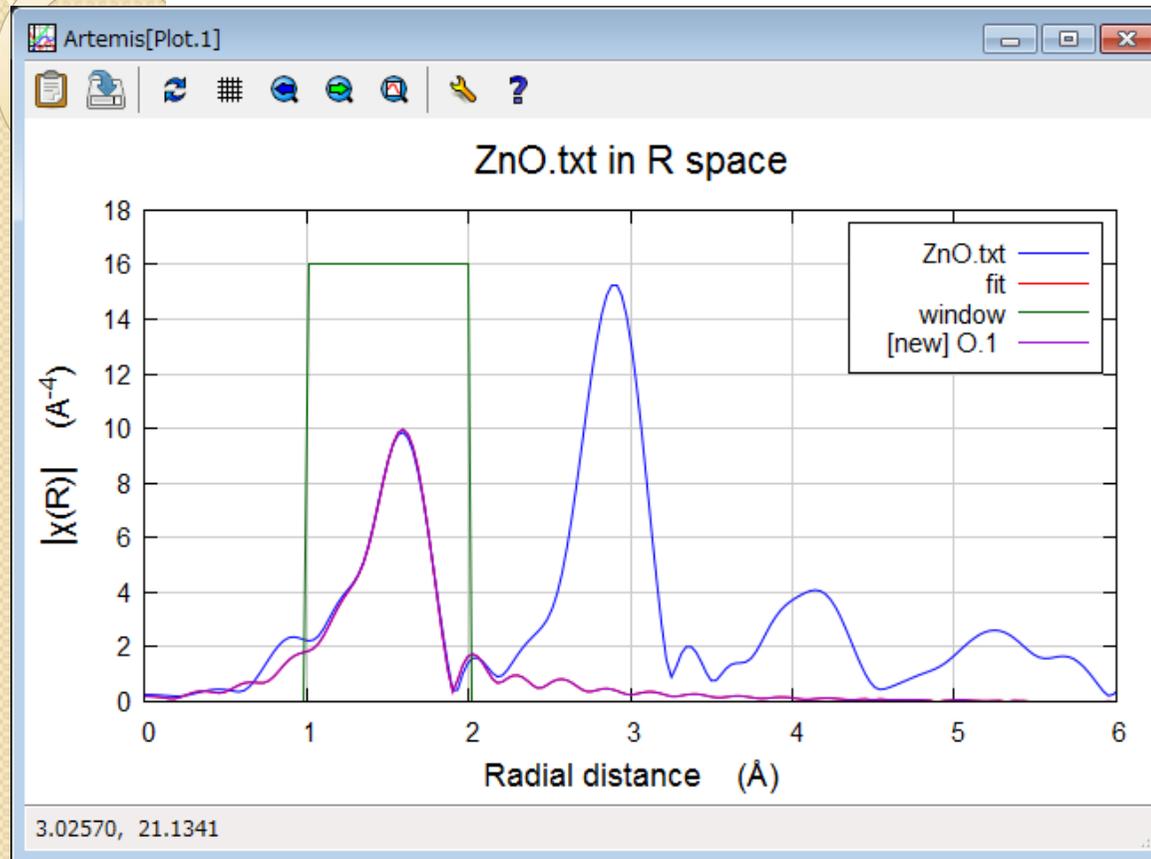
name	ei	third	fourth
[ZnO] 0.1	0.00000	0.000	

\*数値の目安  
 amp (S0<sup>2</sup>): 0.70 - 1.10  
 enot (ΔE, e0): < 10 eV  
 ss (σ<sup>2</sup>) : 0.003 - 0.020 Å<sup>2</sup>

Save About Close

# ⑤ フィットティング実行

フィッティングの結果をグラフ上で見る



Artemis [Plot]

Buttons: k, **R**, q

k-weight: 0, 1, 2, 3, kw

limits: stack, indic, VP

Plot  $\chi(R)$ : Magnitude, Real, Imag.

Plot fit  Plot bkg

Plot window  Plot residual

Plot running R-factor

kmin: 0, kmax: 20

rmin: 0, rmax: 6

qmin: 0, qmax: 15

Plotting list:

- Data: ZnO.txt
- Path: [new] O.1 from ZnO.txt

Freeze

フィッティング結果をプロット

# ⑤ フィットting実行

第二配位圏のZn-Zn結合も考慮したフィッティングをかけてみる

Zn-Zn.1結合を選択

Zn-Zn結合に関する変数を新たに作成・登録

Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000
2	guess	enot	0
3	guess	delr	0
4	guess	ss	0.00300
5	guess	enot_2	0
6	guess	delr_2	0
7	guess	ss_2	0.00300
8	guess		
9	guess		
10	guess		
11	guess		
12	guess		

Fit parameters:

- N: 12
- S0<sup>2</sup>: amp
- ΔE0: enot\_2
- ΔR: delr\_2
- σ<sup>2</sup>: ss\_2
- Ei:
- 3rd:
- 4th:

Fit model: (( [ZnO] Zn.1 ))

Fit results:

x	y	z	ipot	label
1.876436	0.000030	2.603558	1	Zn.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

# ⑤ フィットting実行

第二配位圏のZn-Zn結合も考慮したフィッティングをかけてみる

The screenshot shows the Artemis software interface for fitting data. The main window is titled "Artemis [Data] ZnO.txt". The "Fourier transform parameters" section is highlighted with a red dashed box, showing  $r_{min}$  set to 1 and  $r_{max}$  set to 3.6. A red line connects this  $r_{max}$  value to a plot window titled "Artemis[Plot.1] ZnO.txt in R space". The plot shows the magnitude of the Fourier transform  $|X(R)|$  (in  $\text{\AA}^{-4}$ ) versus the radial distance  $R$  (in  $\text{\AA}$ ). The plot shows a blue curve representing the data and a red vertical line indicating the fit window. The fit window is centered around  $R \approx 3.6$ . The plot also shows a legend for "ZnO.txt" and "window".

Include path, Plot after fit (checked)

Zn-Zn結合を含むようにフィッティングの範囲を拡大する  
 $R_{max}$ を**3.6**に変更

x	y	z	ipot	label
1.876436	0.000030	2.603558	1	Zn.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	abs

Label: Reff=3.209, nleg=2, degen=6  
N: 12  
S0<sup>2</sup>: ...

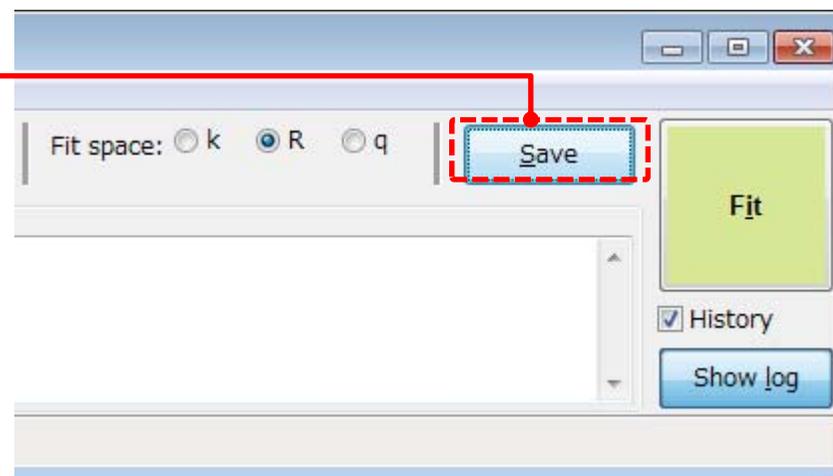
The upper bound in R-space for the fit and the backwards Fourier transform.

## ⑤ フィットTING実行

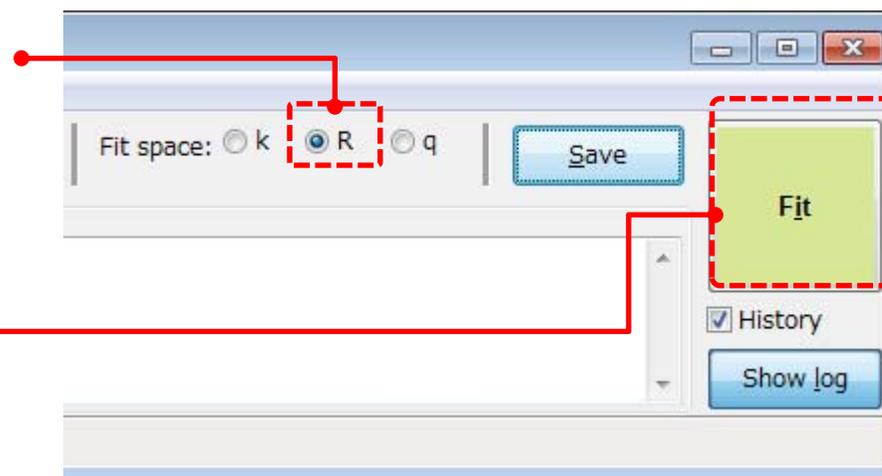
第二配位圏のZn-Zn結合も考慮したフィッティングをかけてみる

いよいよフィッティング！

その前に、保存！！



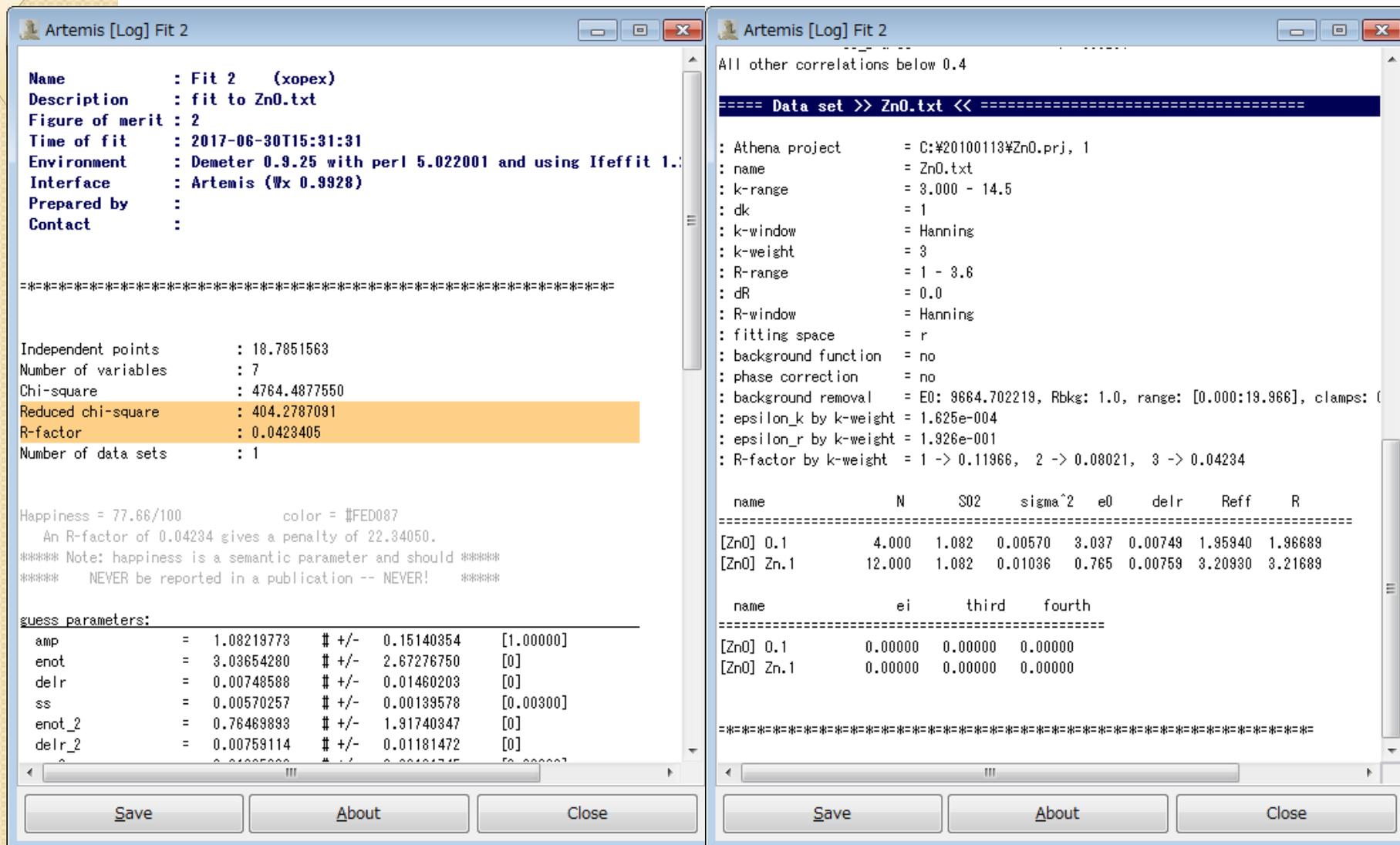
R を選択



フィッティングを実行

# ⑤ フィットティング実行

フィットングが終了すると結果ウィンドウが出てくる



The image shows two side-by-side screenshots of the Artemis software interface, both titled "Artemis [Log] Fit 2".

The left screenshot displays the fit summary and parameters:

```
Name : Fit 2 (xopex)
Description : fit to Zn0.txt
Figure of merit : 2
Time of fit : 2017-06-30T15:31:31
Environment : Demeter 0.9.25 with perl 5.022001 and using Iffffit 1.
Interface : Artemis (Wx 0.9928)
Prepared by :
Contact :
```

---

```
Independent points : 18.7851563
Number of variables : 7
Chi-square : 4764.4877550
Reduced chi-square : 404.2787091
R-factor : 0.0423405
Number of data sets : 1
```

Happiness = 77.66/100 color = #FED087  
An R-factor of 0.04234 gives a penalty of 22.34050.  
\*\*\*\*\* Note: happiness is a semantic parameter and should \*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\* NEVER be reported in a publication -- NEVER! \*\*\*\*\*

guess parameters:

parameter	value	unit	error	bound
amp	1.08219773	# +/-	0.15140354	[1.00000]
enot	3.03654280	# +/-	2.67276750	[0]
delr	0.00748588	# +/-	0.01460203	[0]
ss	0.00570257	# +/-	0.00139578	[0.00300]
enot_2	0.78469893	# +/-	1.91740347	[0]
delr_2	0.00759114	# +/-	0.01181472	[0]

The right screenshot displays the fit parameters and data set information:

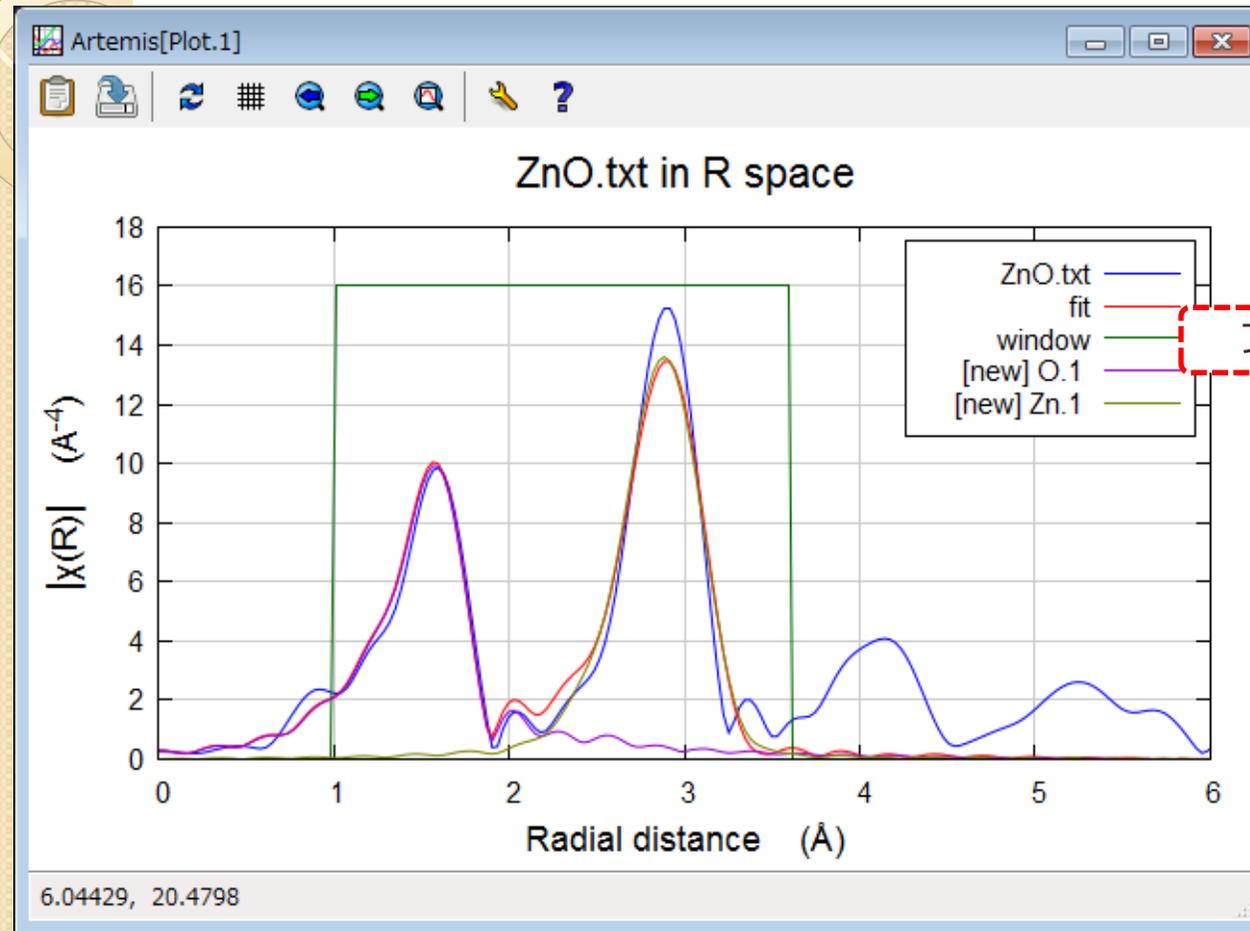
```
All other correlations below 0.4
==== Data set >> Zn0.txt << =====
: Athena project = C:\#20100113\Zn0.prj, 1
: name = Zn0.txt
: k-range = 3.000 - 14.5
: dk = 1
: k-window = Hanning
: k-weight = 3
: R-range = 1 - 3.6
: dR = 0.0
: R-window = Hanning
: fitting space = r
: background function = no
: phase correction = no
: background removal = E0: 9664.702219, Rbkg: 1.0, range: [0.000:19.966], clamps: (
: epsilon_k by k-weight = 1.625e-004
: epsilon_r by k-weight = 1.926e-001
: R-factor by k-weight = 1 -> 0.11966, 2 -> 0.08021, 3 -> 0.04234
```

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[Zn0] 0.1	4.000	1.082	0.00570	3.037	0.00749	1.95940	1.96689
[Zn0] Zn.1	12.000	1.082	0.01036	0.765	0.00759	3.20930	3.21689

name	ei	third	fourth
[Zn0] 0.1	0.00000	0.00000	0.00000
[Zn0] Zn.1	0.00000	0.00000	0.00000

# ⑤ フィットティング実行

フィッティングの結果をグラフ上で見る



Artemis [Plot]

k R q

k-weight: 0 1 2 3 kw

limits: stack indic VP

Plot  $\chi(R)$ : Magnitude Real Imag.

**フィッティング結果をプロット**

Plot fit  Plot bkg

Plot window  Plot residual

Plot running R-factor

kmin 0 kmax 20

rmin 0 rmax 6

qmin 0 qmax 15

Plotting list:

- Data: ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.3 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 Zn.2 from ZnO.txt
- VPath: ZnO\_sum

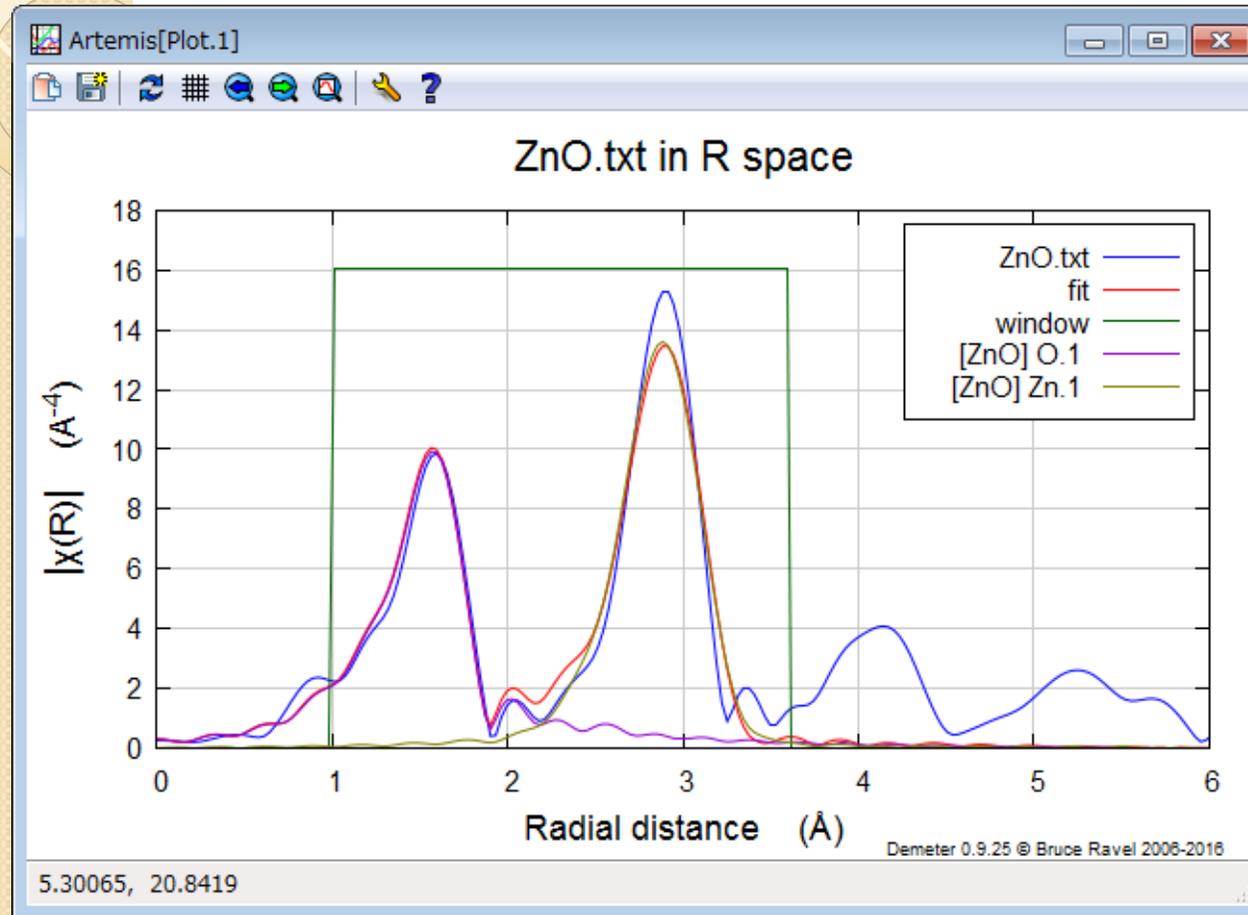
Freeze

Save next plot to a file.

この結果を .txt で保存したい時は？

# ⑤ フィットティング実行

フィッティングの結果を .txt で保存する



Artemis [Plot]

k R q

k-weight  
 0  1  2  3  kw

limits stack indic VP

Plot  $\chi(R)$   
 Magnitude  Real  Imag.

保存したいプロットを選択

Plot fit  Plot bkg  
 Plot window  Plot residual  
 Plot running R-factor

kmin 0 kmax 20  
 rmin 0 rmax 6  
 qmin 0 qmax 15

Plotting list

- Data: ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.3 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 O.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] O.1 Zn.2 from ZnO.txt
- VPath: ZnO\_sum

Freeze

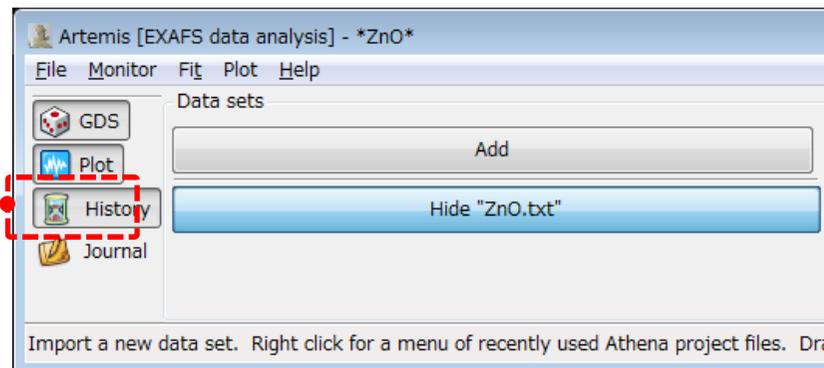
Save next plot to a file.

Save next plot to a file  
 を左クリックしてから

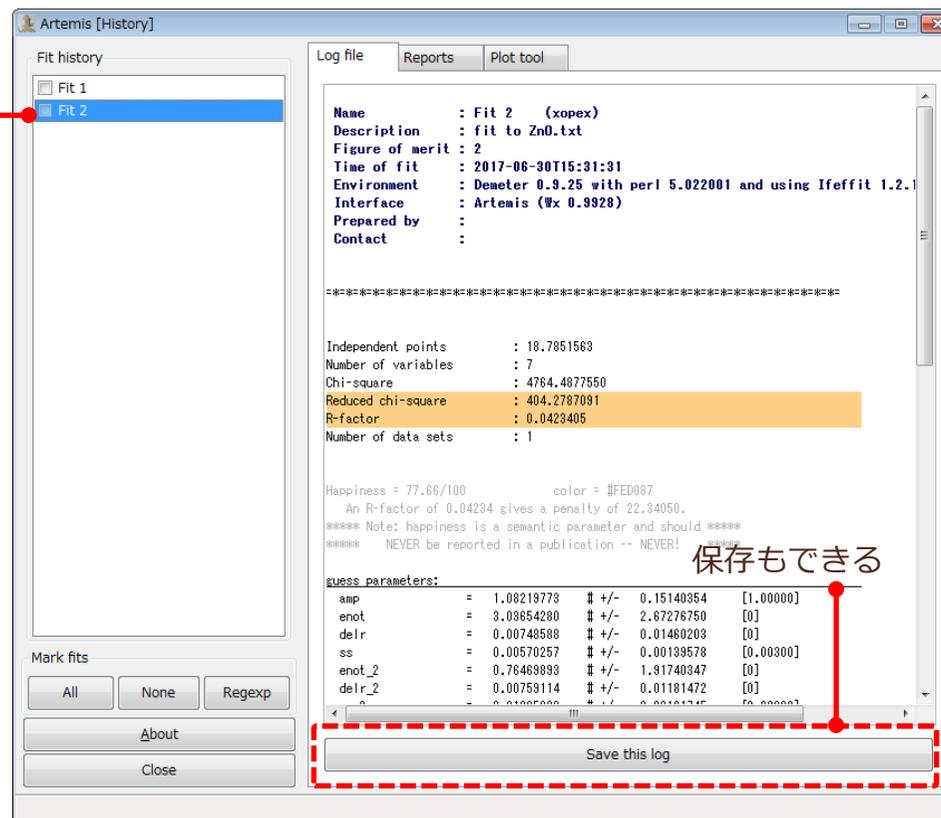
# ⑤ フィットニング実行

過去のフィッティングの結果を見る

History を左クリック



過去のフィッティング結果を選択



# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ (空間群、座標等)
- ③ EXAFSの理論計算 (FEFF)
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ **束縛条件下でのフィッティング**
- ⑦ 解析結果の保存

Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

## ⑥ 束縛条件下でのフィッティング

変数に制限をかけてフィッティングをかけてみる

(case 1) Zn-O結合、Zn-Zn結合の距離を格子定数から算出し、定数として扱う

- ・ FEFFでは、格子定数から距離 R を計算
- ・ フィッティングでは R からの変位  $\Delta r$  のみを最適化

$\Delta r (= \text{delr})$  を guess から set パラメータに変更し、“0” として扱えばよい

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	1.08220 +/- 0.15140
2	guess	enot	0	3.03654 +/- 2.67277
3	set	delr	0	0.00749 +/- 0.01460
4	guess	ss	0.00300	0.00570 +/- 0.00140
5	guess	enot_2	0	0.76470 +/- 1.91740
6	set	delr_2	0	0.00759 +/- 0.01181
7	guess	ss_2	0.00300	0.01036 +/- 0.00102
8	guess			
9	guess			
10	guess			
11	guess			
12	guess			

delr\_2: 0.00759114 +/- 0.01181472

## ⑥ 束縛条件下でのフィッティング

変数に制限をかけてフィッティングをかけてみる

(case 2) 結晶構造 (対称性) から、Zn-Zn結合は、Zn-O結合の1.633倍長い

- ・ FEFFでは、格子定数から距離 R を計算
- ・ フィッティングでは R からの変位  $\Delta r$  のみを最適化

$$R(\text{Zn-Zn}) = 1.633 * R(\text{Zn-O})$$

$$R(\text{Zn-Zn}) + \Delta r (\text{Zn-Zn}) = 1.633 * R(\text{Zn-O}) + 1.633 * \Delta r (\text{Zn-O})$$

$$\rightarrow \Delta r (\text{Zn-Zn}) = 1.633 * \Delta r (\text{Zn-O})$$

delr\_2 を guess から def パラメータに変更し、"1.633\*delr" とすればよい

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	1.08220 +/- 0.15140
2	guess	enot	0	3.03654 +/- 2.67277
3	guess	delr	0	0.00749 +/- 0.01460
4	guess	ss	0.00300	0.00570 +/- 0.00140
5	guess	enot_2	0	0.76470 +/- 1.91740
6	def	delr_2	1.633*delr	0.00759 +/- 0.01181
7	guess	ss_2	0.00300	0.01036 +/- 0.00102
8	guess			
9	guess			
10	guess			
11	guess			
12	guess			

delr\_2: 0.00759114 +/- 0.01181472

## ⑥ 束縛条件下でのフィッティング

変数に制限をかけてフィッティングをかけてみる

(case 3) amp を 0.8~1.0 の間に収まるようにフィッティングする。

Amp 上で右クリック→Build restraint from amp を選択

The screenshot shows the Artemis [GDS] software interface. The main window displays a table with columns for Type, Name, Math expression, and Evaluated. The 'amp' parameter is highlighted in blue. A context menu is open over the 'amp' row, with 'Build restraint from amp' selected. A red dashed box highlights this menu item, and a red arrow points from the text above to it. The right sidebar contains various utility icons like 'Use best fit', 'Reset all', 'Highlight', 'Evaluate', 'Import GDS', 'Export GDS', 'Discard all', 'Add GDS', and 'About: GDS'.

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	1.08220 +/- 0.15140
2	guess	enot	Copy amp	3.03654 +/- 2.67277
3	guess	delr	Cut amp	0.00749 +/- 0.01460
4	guess	ss	Paste below amp	0.00570 +/- 0.00140
5	guess	enot_2	Insert blank line above amp	0.76470 +/- 1.91740
6	guess	delr_2	Insert blank line below amp	0.00759 +/- 0.01181
7	guess	ss_2	Change amp to	0.01036 +/- 0.00102
8	guess		Grab best fit for amp	
9	guess		Build restraint from amp	
10	guess		Annotate amp	
11	guess		Find where amp is used	
12	guess		Rename amp globally	
			Explain	

## ⑥ 束縛条件下でのフィッティング

変数に制限をかけてフィッティングをかけてみる

(case 3) amp を 0.8~1.0 の間に収まるようにフィッティングする。

Artemis: Build a restraint...  
Create a restraint for the parameter amp  
Scale by 1000  
Lower bound 0.8  
Upper bound 1.0  
Make restraint  
Cancel

数値の制限を指定するウィンドウが出てくる

Scale by : 1000 デフォルトのまま OK

Lower bound : 数値の下限

Upper bound : 数値の上限

Make restraint で確定する

制限パラメータ restrain が追加される

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	1.08220 +/- 0.15140
2	guess	enot	0	3.03654 +/- 2.67277
3	guess	delr	0	0.00749 +/- 0.01460
4	guess	ss	0.00300	0.00570 +/- 0.00140
5	guess	enot_2	0	0.76470 +/- 1.91740
6	guess	delr_2	0	0.00759 +/- 0.01181
7	guess	ss_2	0.00300	0.01036 +/- 0.00102
8	restrain	res_amp	1000*penalty(amp, 0.8, 1.0)	
9	guess			
10	guess			
11	guess			
12	guess			
13				

Set restraint res\_amp = 1000\*penalty(amp, 0.8, 1.0)

# EXAFS解析の流れ

## Artemis立ち上げ

- ① Athenaデータ読み込み
- ② 構造モデルの作成(Atoms)  
モデル作成に必要な情報
  - ・ 吸収元素の種類、吸収端
  - ・ 結晶構造パラメータ (空間群、座標等)
- ③ EXAFSの理論計算 (FEFF)
  - ・ Artemisに予め組み込まれている
- ④ フィッティングパラメータの作成
- ⑤ フィッティング実行
- ⑥ モデル妥当性の検証
- ⑦ 解析結果の保存

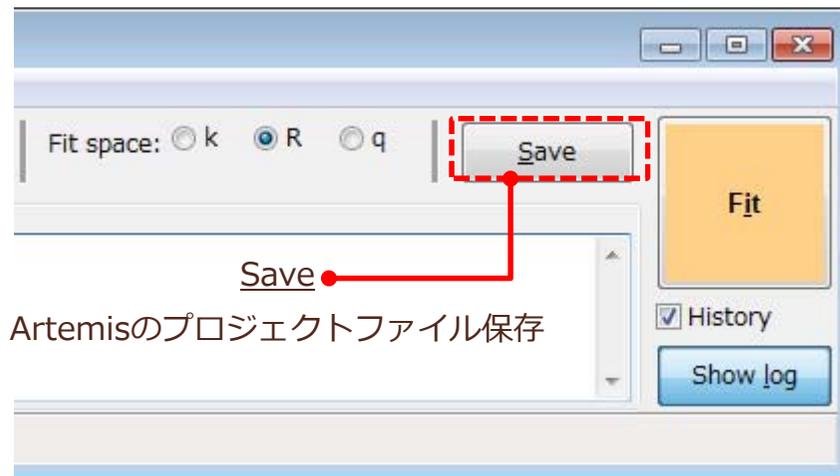
Athenaでデータ処理しておく！

- ・ Background、Baselineの処理
- ・  $\chi(k)$ (EXAFS振動)の抽出
- ・  $\chi(k)$ をFT-EXAFSに変換

Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム  
.cif ファイルを入手しておく  
モデル作成の手間が幾分省ける

FEFF: 光電子の散乱過程と散乱強度を計算するためのプログラム

## ⑦ 解析結果の保存



こまめに保存することをおすすめします

# QFS (Quick-First-Shell Fit)

第 1 配位圏のみを解析するのに便利  
Athenaからデータインポートするまでは同じ

The screenshot shows the Artemis software interface for processing data from 'ZnO.txt'. The window title is 'Artemis [Data] ZnO.txt'. The interface is divided into several sections:

- Data source:** C:\practice\_data\_201708\ZnO.prj, 1
- Plot this data set as:** Buttons for k123, R123, Rmr, Rk, and kg.
- Title lines:** An empty text area for entering titles.
- Fourier transform parameters:** Input fields for kmin (3.000), kmax (17.966), dk (1), rmin (1), rmax (3), and dr (0.0).
- Fitting k weights:** Checkboxes for 1, 2, 3, and other, with a value of 0.5.
- Other parameters:** Checkboxes for 'Include in fit', 'Plot after fit', and 'Fit background', and a checkbox for 'Plot with phase correction'.

On the right side, there is a 'Path list' area and a large text area with instructions: 'Drag paths from a Feff interpretation list and drop them in this space to add paths to this data set'. Below this are three links: 'Import crystal data or a feff.inp file', 'Start a quick first shell fit' (highlighted with a red dashed box), and 'Import a structural unit'. At the bottom, there is a link for 'Import an empirical standard'. A status bar at the bottom of the window reads: 'Transferred data set "ZnO.txt" to the plotting list.'

# QFS (Quick-First-Shell Fit)

第 1 配位圏のみを解析するのに便利

Athenaからのデータインポートするまでは同じ



The screenshot shows the Artemis software interface with a dialog box titled "Artemis: Set up a quick first shell path". The dialog box contains the following fields and options:

- Absorber: Zn
- Scatterer: 0
- Edge: K
- Distance: 2.1
- Auto-generate guess parameters
- OK
- Documentation: QFS
- Cancel

Annotations in the image include:

- "Ga K-edge のデータ" (Data for Ga K-edge) pointing to the Edge field.
- "第 1 配位圏は、Ga-N結合なので N に変える" (The 1st coordination sphere is Ga-N bond, so change N) pointing to the Scatterer field.
- "フィッティングパラメータを自動的に作成し、登録する" (Automatically create and register fitting parameters) pointing to the "Auto-generate guess parameters" checkbox.
- "予想される結合距離に変更する Zn-O の場合は、2.0" (Change to the expected bond distance. In the case of Zn-O, it is 2.0) pointing to the Distance field.

At the bottom of the main window, a status bar reads: "Canceled quick first shell model creation."

# QFS (Quick-First-Shell Fit)

Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	aa_zn_o_1	1.00000	
2	guess	ee_zn_o_1	0	
3	guess	dr_zn_o_1	0	
4	guess	ss_zn_o_1	0.00300	
5	guess			
6	guess			
7	guess			
8	guess			
9	guess			
10	guess			
11	guess			
12	guess			
13	guess			

Cut parameter

パラメータを自動生成・登録  
N (配位数) は自分で変える

Artemis [Data] ZnO.txt

Data Path Marks Actions Debug Help

**ZnO.txt** CV 1

Data source  
C:\practice\_data\_201708\ZnO.prj, 1

Plot this data set as  
k123 R123 Rmr Rk kg

Title lines

Fourier transform parameters  
kmin 3.000 kmax 17.966 dk 1  
rmin 1 rmax 3 dr 0.0

Fitting k weights  
 1  2  3  other 0.5

Other parameters  
 Include in fit  Plot after fit  Fit background  
 $\epsilon(k)$  0  Plot with phase correction

Zn(K)-O

Include path  Plot after fit  
 Use this path for phase corrected plotting.

@ O @

(0) quick first shell path, high

x	y	z	ipot	label
2.000000	0.000000	0.000000	2	'0
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label Zn-O path at 2.0000

N	1
S0*	aa_zn_o_1
$\Delta E0$	ee_zn_o_1
$\Delta B$	dr_zn_o_1
$\sigma^2$	ss_zn_o_1
E <sub>1</sub>	
3rd	
4th	

# 付録1：マニュアル・参考情報

Html版マニュアル

<https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>

各種参考情報

<http://xafs.org/Tutorials>

特にShelly D. Kelly 氏(Argonne Natl. Lab.) のAthenaとArtemisに関するtutorial

<http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Basics of XAFS to chi.pdf>

<http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Basics of XAFS analysis.pdf>

Iffefitのメーリングリスト (Iffefit, Athena, Artemisの開発者から回答してもらえる)

<http://millenia.cars.aps.anl.gov/mailman/listinfo/iffefit/>

メーリングリストのアーカイブ (過去に同様な質問がされていないかどうか確認しておく)

<http://millenia.cars.aps.anl.gov/pipermail/iffefit/>

# 付録 2 : 結晶構造データベース

- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

<http://icsd.ill.eu/icsd/index.php>

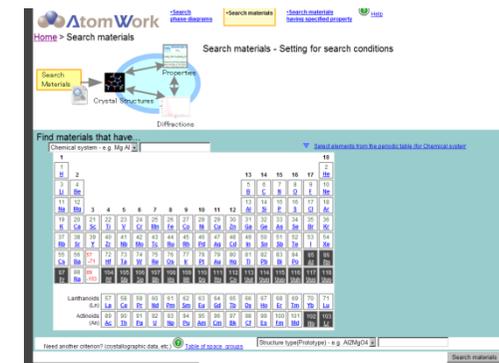
無機化合物の結晶学データ等を収録  
有料



- NIMS物質・材料データベース

<http://mits.nims.go.jp/>

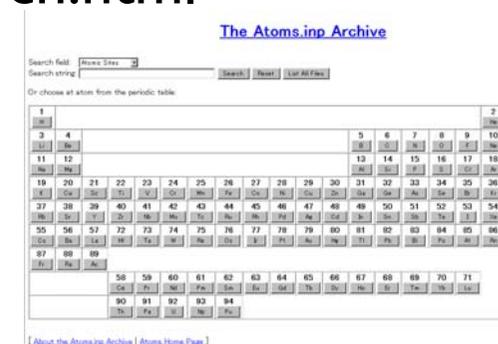
ユーザー登録が必要(無料)



- The Atoms.inp Archive

<http://cars9.uchicago.edu/~newville/adb/search.html>

WebAtomsとリンクし、feff.inpファイルの取得が可能



# 付録3 atoms.inpをインターネット上で作成

WebAtoms

<http://millenia.cars.aps.anl.gov/webatoms/>

The screenshot shows the WebAtoms website interface. The top navigation bar includes 'ファイル(E)', '編集(E)', '表示(V)', 'お気に入り(A)', 'ツール(T)', and 'ヘルプ(H)'. The main heading is 'WebAtoms' with the subtitle 'Convert crystallographic data into a Feff input file'. There are two main sections: 'Use an atoms.inp or CIF file on your computer' and 'Use an atoms.inp or CIF file from the web'. The 'Use an atoms.inp or CIF file from the web' section has a text input field for a URL. Below this are several input fields: 'Space group' (empty), 'Output' (set to 'feff.inp'), 'Edge' (set to 'K'), and 'iprot style' (set to 'Feff8 / tags'). There are also input fields for 'A', 'B', 'C', 'a', 'b', and 'c' (all set to 0 or 90), 'Cluster size' (8.0), 'Longest path' (5.0), 'SCF radius' (5.0), and 'Shift vector' (0, 0, 0). At the bottom, there is a table with columns 'Abs.', 'Element', 'x', 'y', 'z', and 'tag'. The first row is selected with a radio button. Below the table are 'Compute', 'Reset', and 'Add a site' buttons. The footer text reads 'WebAtoms v1 was made by Bruce Ravel and is powered by Dancer 1.3202 and Demeter 0.9.26.'.

文献などから既知の結晶構造を入力  
cifファイルの読み込みも可能

The Atoms.inp Archive  
からの入力も可能

Listing files with atom **Zn** 14 matches found  
Get Atoms.inp Run WebAtoms  
Choose one of the following files:

- Adamite.inp : Adamite
- Zn.inp : zinc
- Zn2SiO4.inp : Willemite
- Zn4Si2O7\_OH\_2.inp : hemimorphite
- Zn5OH6\_CO3\_2.inp : hydrozincite
- ZnCO3.inp : Zinc Carbonate (smithsonite) (calcite structure)
- ZnF2.inp : ZnF\_2 (cassiterite like structure)
- ZnFe2O4.inp : franklinite
- ZnO.inp : zincite ZnO
- ZnS-alter.inp : ZnS zinc sulfide (zincite structure, hexagonal)
- ZnS.inp : sphalerite ZnS (cubic zinc sulfide structure)
- ZnSO4.inp : zinc sulfate
- ZnSe.inp : ZnSe (cubic zinc sulfide structure)
- ZnTe.inp : ZnTe (cubic zinc sulfide structure)

Get Atoms.inp Run WebAtoms

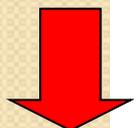
[ [Search again](#) | [About The Atoms.inp Archive](#) ]

# 付録4：モデルの三次元可視化による確認 (可視化プログラム利用)

ここでは可視化プログラムの一つとして**VESTA**を利用する。  
(<http://jp-minerals.org/vesta/jp/>)



プログラム起動



メニューから **File - Open** を選択

