

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

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

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

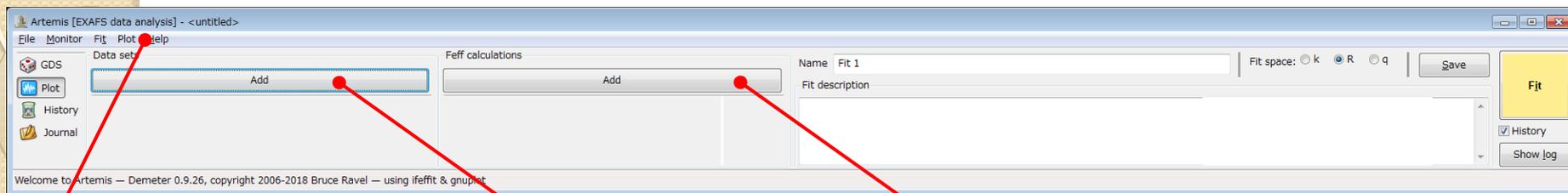
Athenaでデータ処理しておく！

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

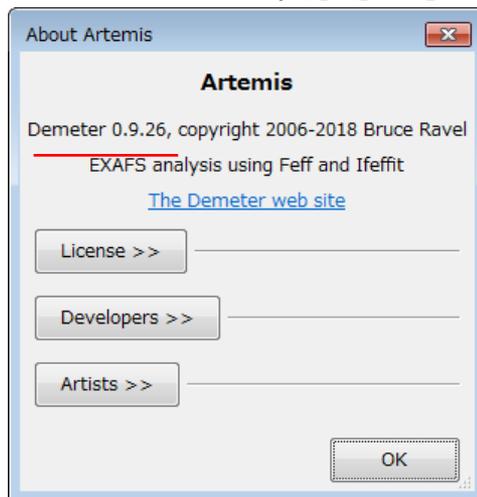
Atoms: FEFFの実行ファイルを作成するためのプログラム
.cif ファイルを入手しておく
モデル作成の手間が幾分省ける

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



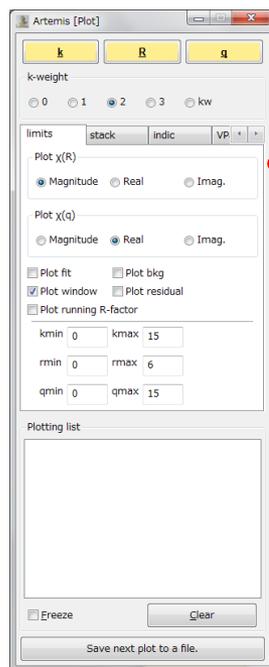
Help > About Artemis からバージョンを確認できる



*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)



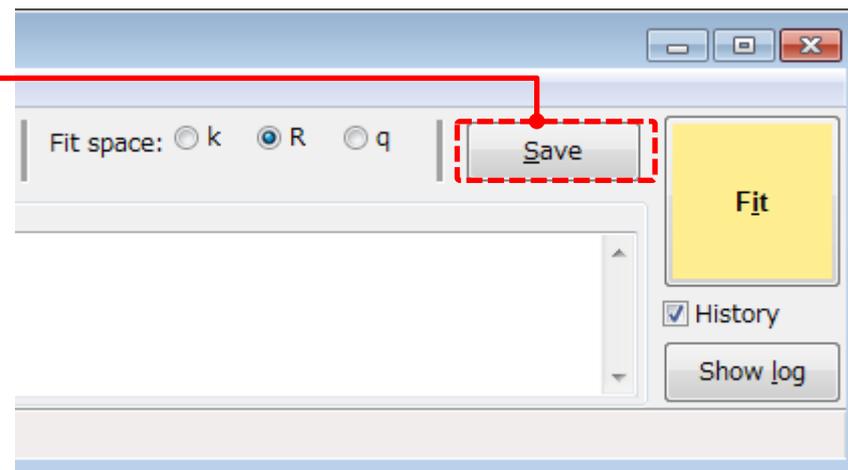
プロットオプションウィンドウ
基本的な使い方は Athena と同じ

Artemis 保存の方法



File > Save project as

Save ボタンでも
保存できる



Artemis立ち上げ

① Athenaデータ読み込み

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

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）

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

③ EXAFSの理論計算 (FEFF)

- ・ Artemisに予め組み込まれている

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

① Athenaデータ読み込み

File > Open project or data

or

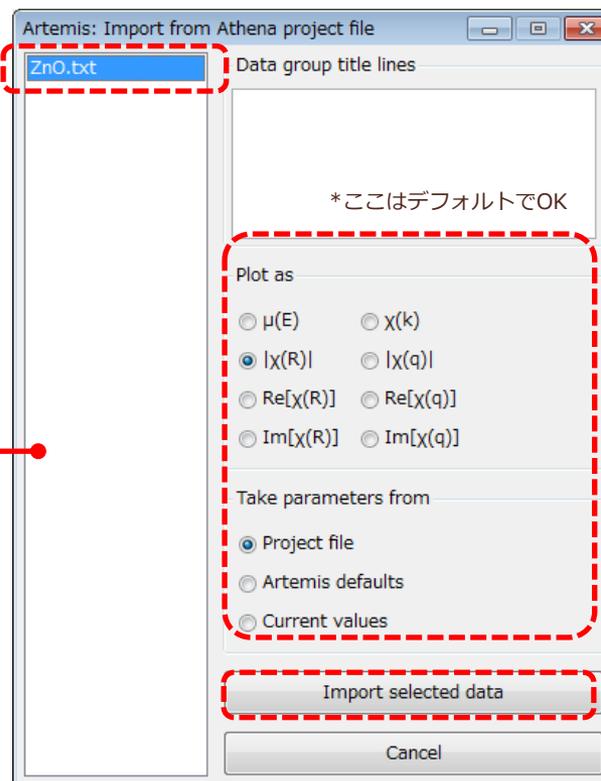
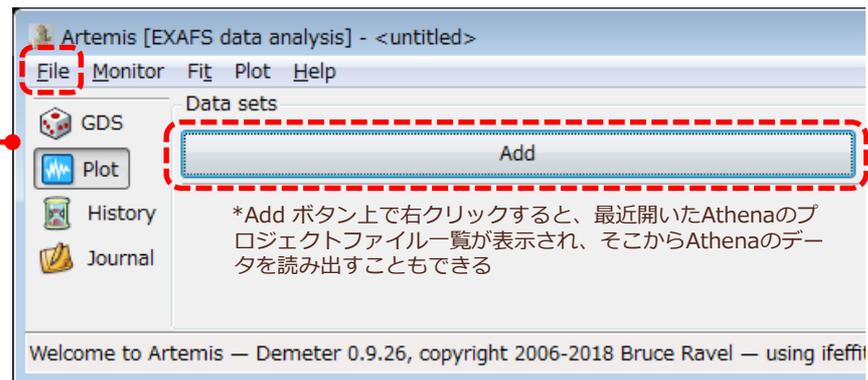
Ctrl + o

or

Data sets Add ボタン

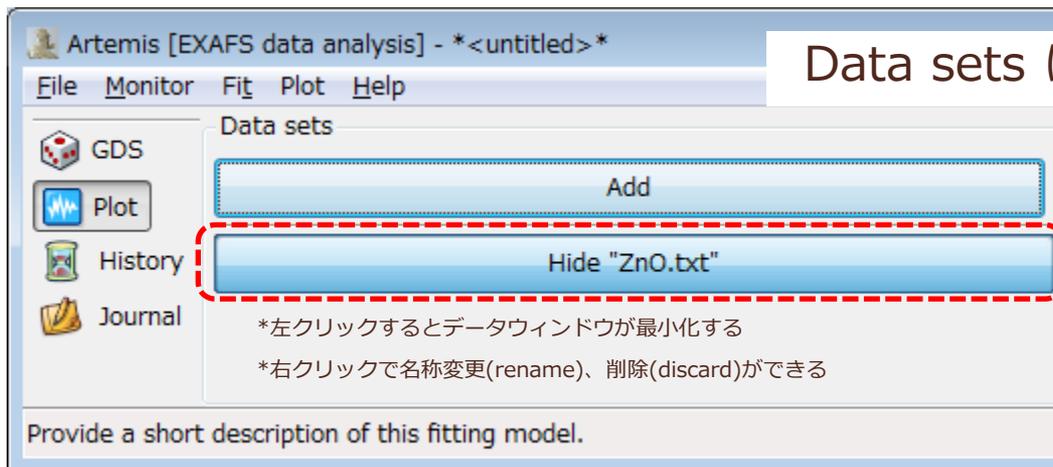
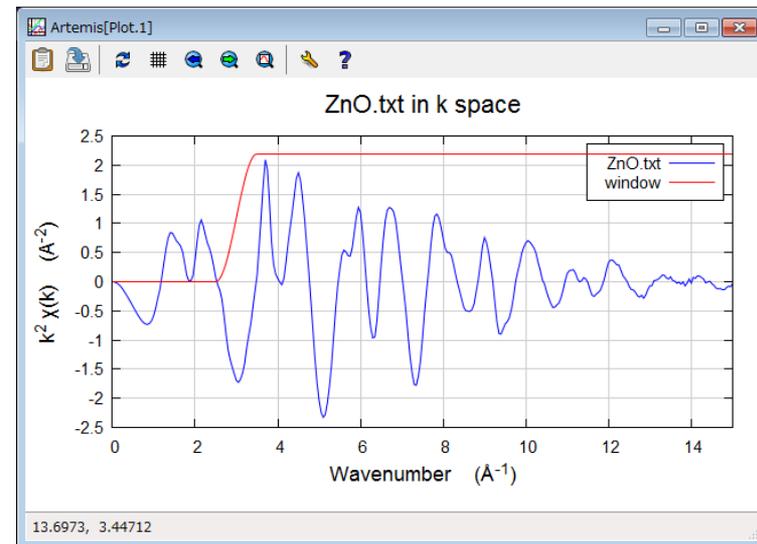
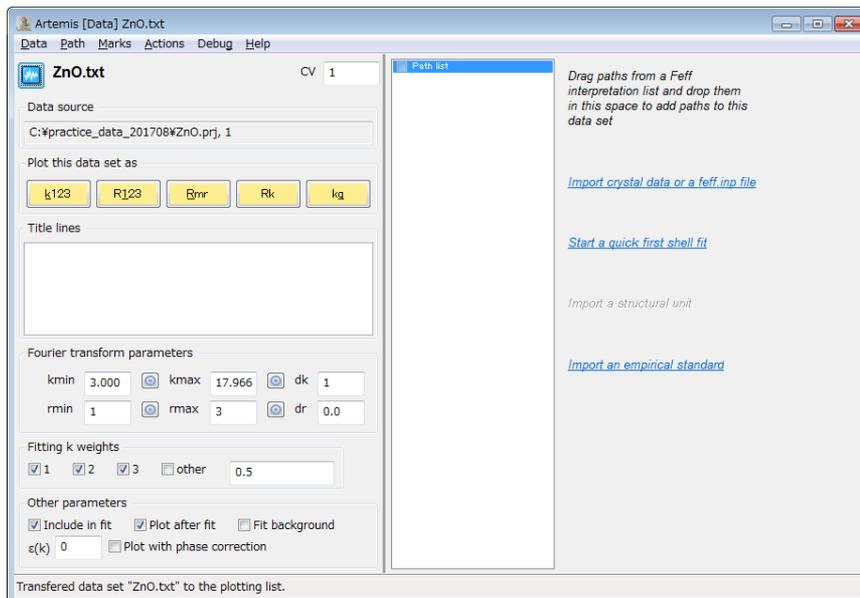
ZnO.prj を選択 > 開く

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げる



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

【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。

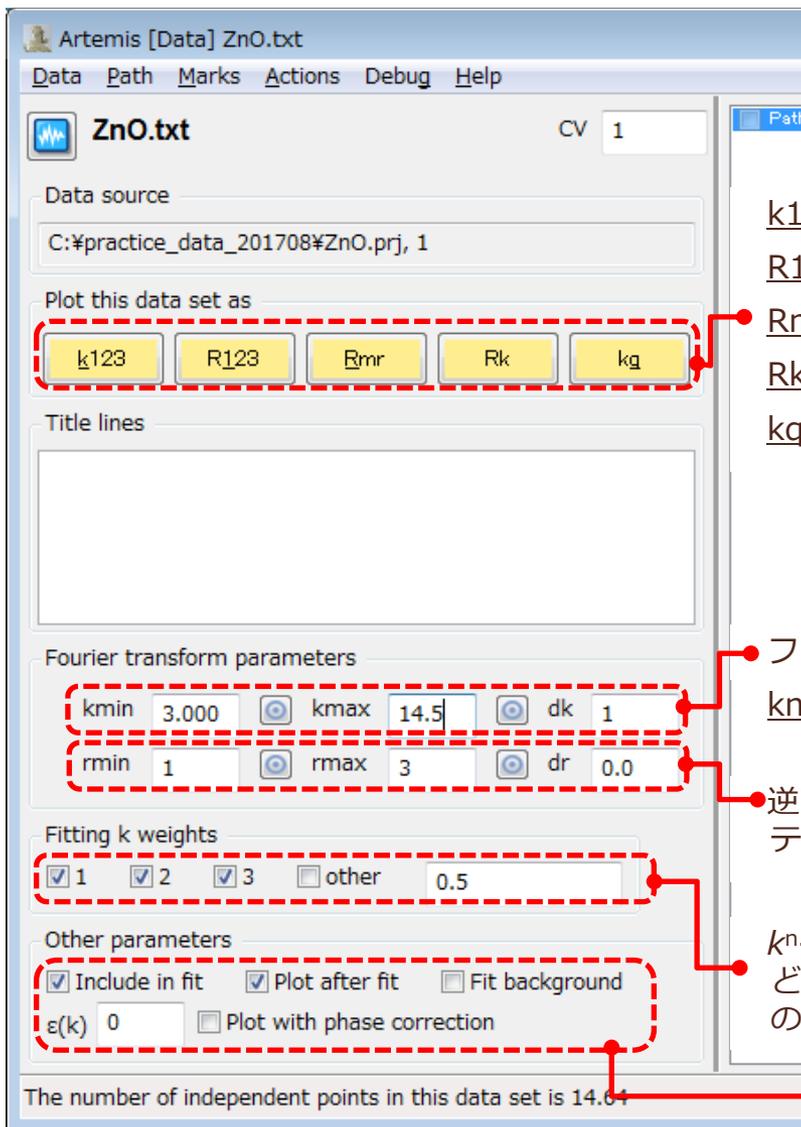
その場合は、半角の名称で別のアカウントを作ってください。

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 Athenaデータ読み込み

データウィンドウ詳細



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

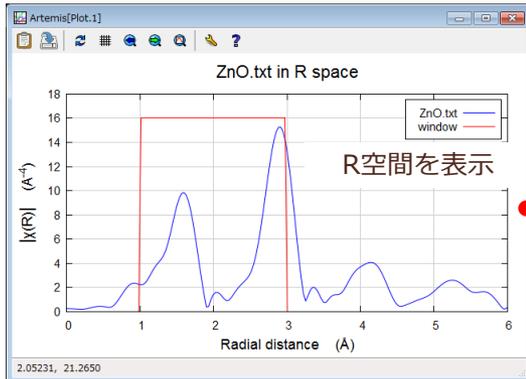
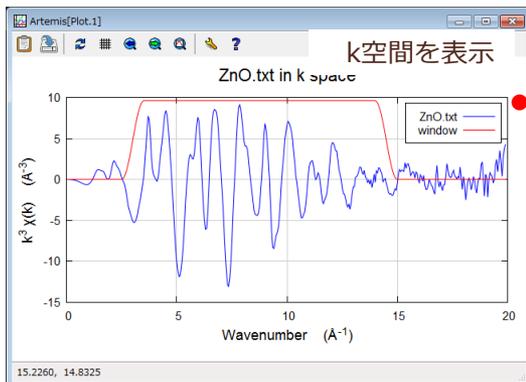
逆フーリエ変換(フィッティング)する範囲

$k^n \cdot \chi(k)$ ($n = 1, 2, 3$)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)

The number of independent points in this data set is 14.64

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

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

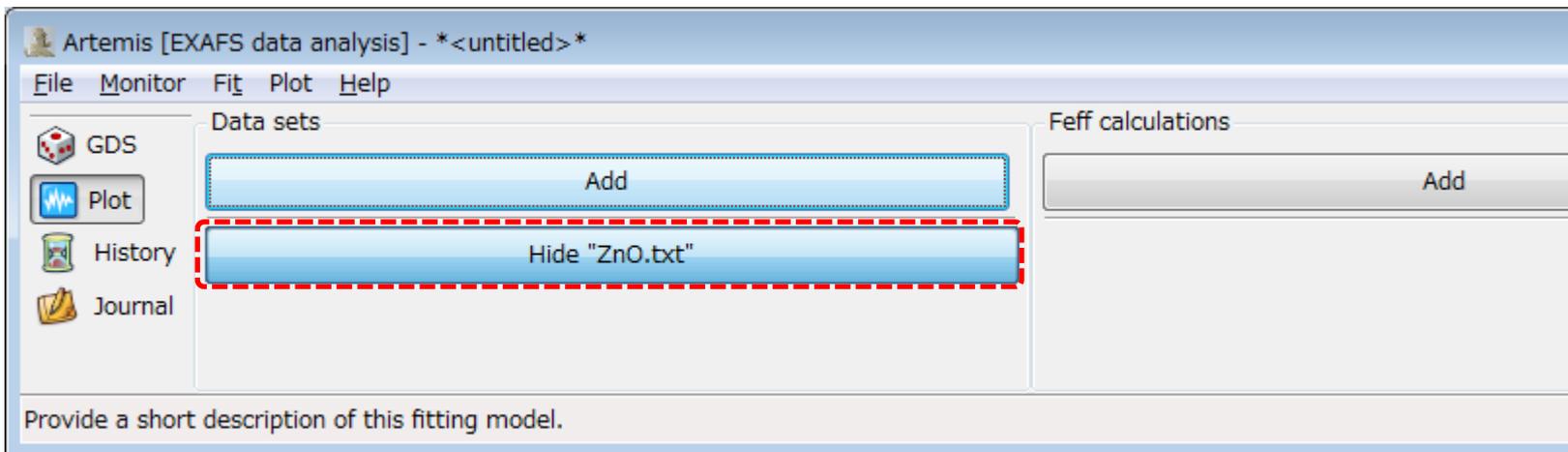
① Athenaデータ読み込み

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



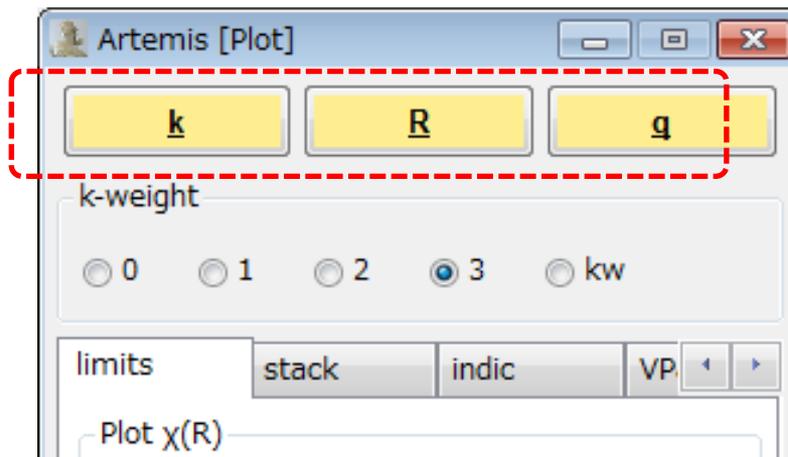
① Athenaデータ読み込み

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のいずれかを押すとプロットウィンドウが復活します



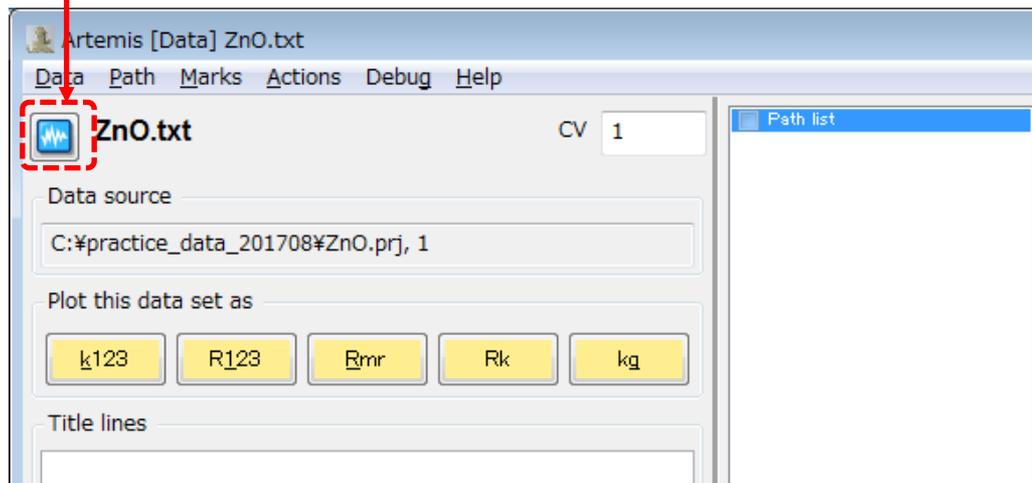
① Athenaデータ読み込み

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



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BaTi₂O₅など

Name new

Space Group

Edge K Style Feff6 - elem

Self-consistency Rscf 5.0

Aggregate degeneracy margins
Margin: 0.03 Beta: 3

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:

Lattice constants

A B C

α β γ

Radial distances

Cluster size longest path

Shift vector

Polarization 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"/>					

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

*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_{III}-edge EXAFS)

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

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
ZnO

Name ZnO

Space Group P63mc

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 3.2501 B 3.2501 C 5.2071
 α 90 β 90 γ 120

Radial distances
Cluster size 8.0 Longest path 5.0

Shift vector
0 0 0 insert

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。

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

EXAFS 計算結果の見方

Artemis [Feff] Atoms and Feff

Save Plot paths $\chi(k)$ $|\chi(R)|$ $Re[\chi(R)]$ $Im[\chi(R)]$ Rank

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
3.00	1.959	@ 0.1 @	100.00	2	single scattering
1.00	2.040	@ 0.2 @	30.38	2	single scattering
1.00	3.107	@ 0.3 @	10.32	2	single scattering
6.00	3.209	@ Zn.1 @	60.73	2	single scattering
6.00	3.250	@ Zn.2 @	58.92	2	single scattering
6.00	3.584	@ 0.1 0.1 @	9.65	3	obtuse triangle
12.00	3.584	@ 0.1 Zn.2 @	19.87	3	obtuse triangle
6.00	3.604	@ 0.1 0.2 @	7.30	3	other double scatter
12.00	3.604	@ 0.1 Zn.1 @	15.80	3	other double scatter
3.00	3.795	@ 0.4 @	19.20	2	single scattering
6.00	3.837	@ 0.5 @	37.27	2	single scattering
3.00	3.919	@ 0.1 @ 0.1 @	5.35	4	rattle
6.00	3.919	@ 0.1 Zn.2 0.1 @	3.51	4	dog-leg
6.00	4.168	@ 0.1 0.3 @	4.37	3	other double scatter
24.00	4.503	@ 0.1 Zn.2 @	4.64	3	other double scatter
24.00	4.503	@ 0.1 0.4 @	15.79	3	other double scatter
24.00	4.503	@ Zn.2 0.4 @	12.21	3	other double scatter
6.00	4.538	@ 0.6 @	23.41	2	single scattering
12.00	4.563	@ 0.2 0.5 @	7.32	3	other double scatter

Degen
多重度 (= 配位数)

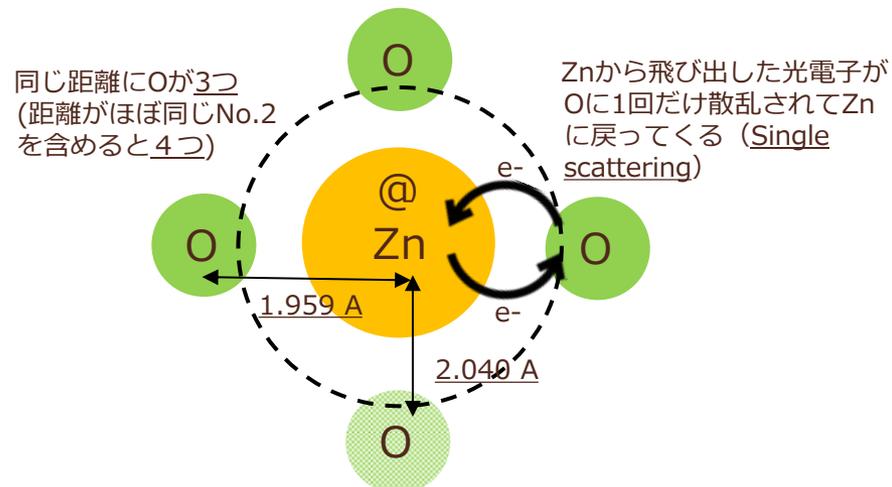
Reff
結合距離

Scattering path
光電子の散乱過程を表示する
@が吸収元素

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

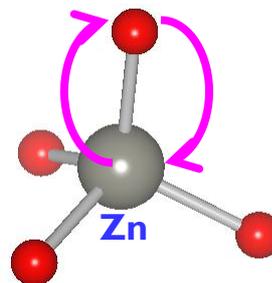
Scatteing path No.1 を平面図にすると...



③ EXAFSの理論計算

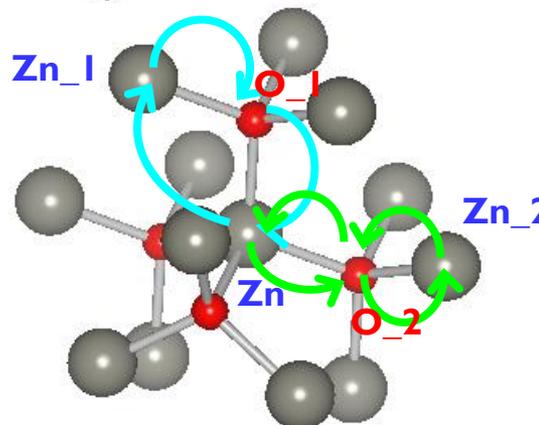
[補足]他の散乱パスはどのように記述されているのか？

一回散乱
(single scattering path)



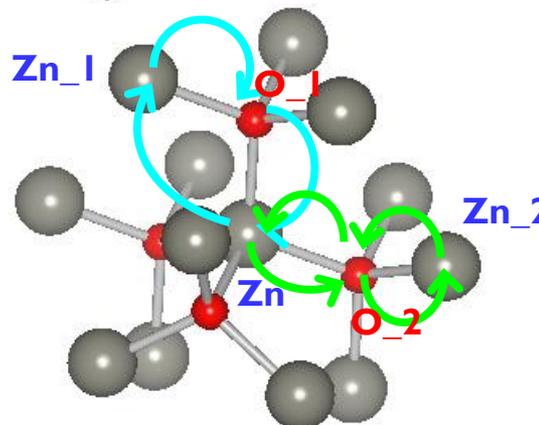
二行程
(2 legs)

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 $\frac{1}{2}$

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

Artemis [Feff] Atoms and Feff

Atoms Feff Paths Path-like Console

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
## 38 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	1.959 @ 0.1 @	100.00	1	single scattering
2	1.00	2.040 @ 0.2 @	30.38	1	single scattering
3	1.00	3.167 @ 0.3 @	10.32	1	single scattering
4	6.00	3.209 @ Zn.1 @	60.73	1	single scattering
5	6.00	3.250 @ Zn.2 @	58.92	1	single scattering
6	6.00	3.594 @ 0.1 0.1 @	3.65	1	obtuse triangle
7	12.00	3.594 @ 0.1 Zn.2 @	19.87	1	obtuse triangle
8	6.00	3.604 @ 0.1 0.2 @	7.30	1	other double scatter
9	12.00	3.604 @ 0.1 Zn.1 @	15.80	1	other double scatter
21	24.00	4.503 @ 0.1 Zn.2 @	4.64	1	other double scatter
22	24.00	4.503 @ 0.1 0.4 @	15.79	1	other double scatter
23	24.00	4.503 @ Zn.2 0.4 @	12.21	1	other double scatter
24	6.00	4.538 @ 0.6 @	23.41	1	single scattering
28	12.00	4.563 @ 0.2 0.5 @	7.32	1	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

表示したい散乱パスを
左クリックで選択

データウィンドウの
Path list 内に ドラッグ&ドロップ

このボタンを押すと、該当する
データがPlotting listに追加

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

N 3

S0² 1

ΔE0

ΔR

σ²

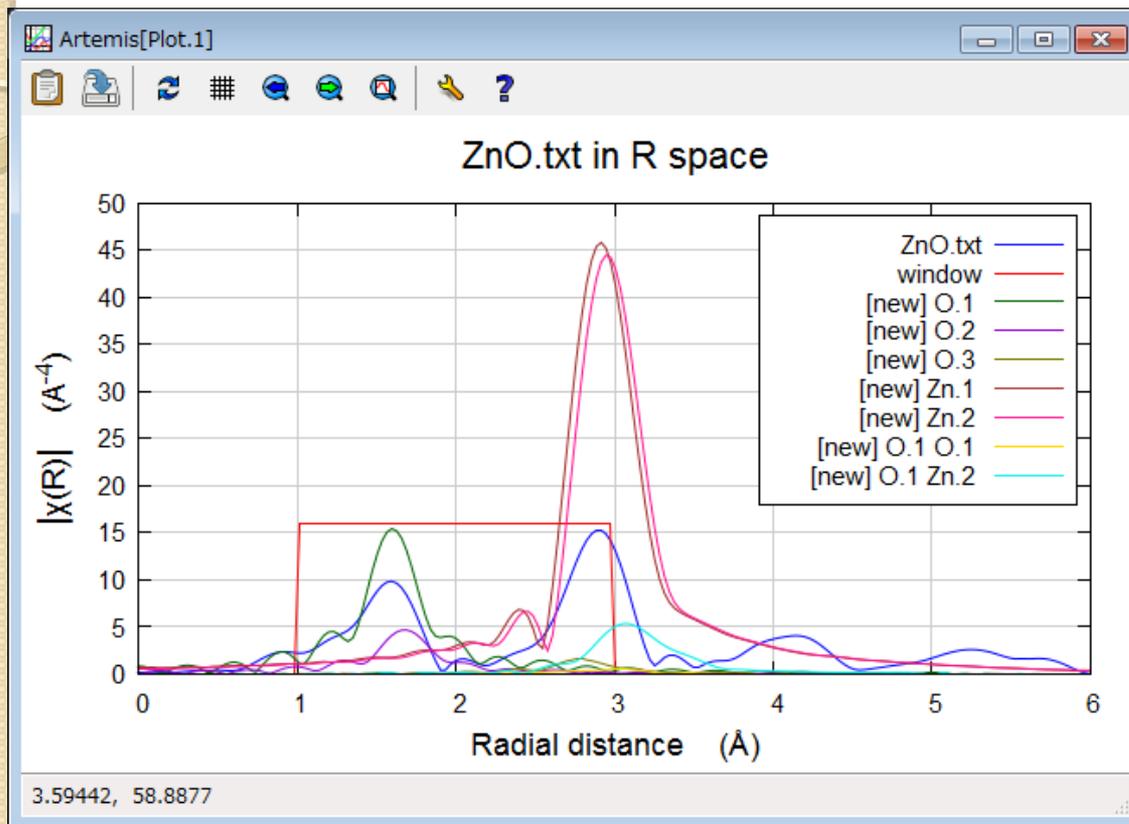
Ei

3rd

4th

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？

The figure shows the Artemis [Plot] control panel. It has tabs for "k", "R", and "q", with "R" selected. Under "k-weight", radio buttons for 0, 1, 2, 3, and kw are shown, with 3 selected. The "limits" section has "stack", "indic", and "VP" buttons. Below are sections for "Plot $\chi(R)$ " and "Plot $\chi(q)$ ", each with radio buttons for Magnitude, Real, and Imag. There are checkboxes for "Plot fit", "Plot bkg", "Plot window" (checked), "Plot residual", and "Plot running R-factor". Input fields for kmin, kmax, rmin, rmax, qmin, and qmax are present. The "Plotting list" section has a red dashed box around several checked 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", and "Path: [ZnO] O.1 Zn.2 from ZnO.txt". Below the list are "Freeze" (checked) and "Clear" buttons, and a "Save next plot to a file." button at the bottom.

追加を確認！

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

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

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 (10 R7)

	z	ipot	label
1.000000	0.000000	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
S0² 1
 $\Delta E0$
 ΔR
 σ^2
Ei
3rd
4th

足し合わせたいパスに☑を入れる

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

Data source
C:\practice_data_20...

Plot this data set as
k123 R123

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 Zn.2

Include path Plot after fit

Actions > Make sum of marked paths and plot in R
or
Alt + Shift + m

1.876437	0.000030	-0.563932	2.001
2.814680	1.625056	0.000000	1.0 Zn.2
0.000000	0.000000	0.000000	0.0 abs

Label Refr=3.584, nleg=3, degen=12

N 12

S0² 1

$\Delta E0$

ΔR

σ^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 main window is titled "Artemis [Data] ZnO.txt". The "Data source" is set to "C:\practice_data_201708\ZnO.txt". The "Plot this data set as" section shows buttons for "k123", "R123", and "R234". The "Fourier transform parameters" section includes fields for kmin (3.000), kmax (14.5), dk (1), rmin (1), rmax (3), and dr (0.0). The "Fitting k weights" section has checkboxes for 1, 2, 3, and other (0.5). The "Other parameters" section includes checkboxes for "Include in fit", "Plot after fit", and "Fit background", and a field for $\epsilon(k)$ (0). A dialog box titled "Enter a VPath name" is open, with a red dashed box around the input field containing "ZnO sum". A red arrow points from the dialog box to the text "名前をつける > OK". The right panel shows the fit results for "[ZnO] 0.1 Zn.2", including a table of fit parameters and a list of paths.

Enter a VPath name

Enter a name for this virtual path

ZnO sum

OK Cancel

名前をつける > OK

Marked all paths.

x	y	z	ipot	label
1.876497	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

$\Delta E0$

ΔR

σ^2

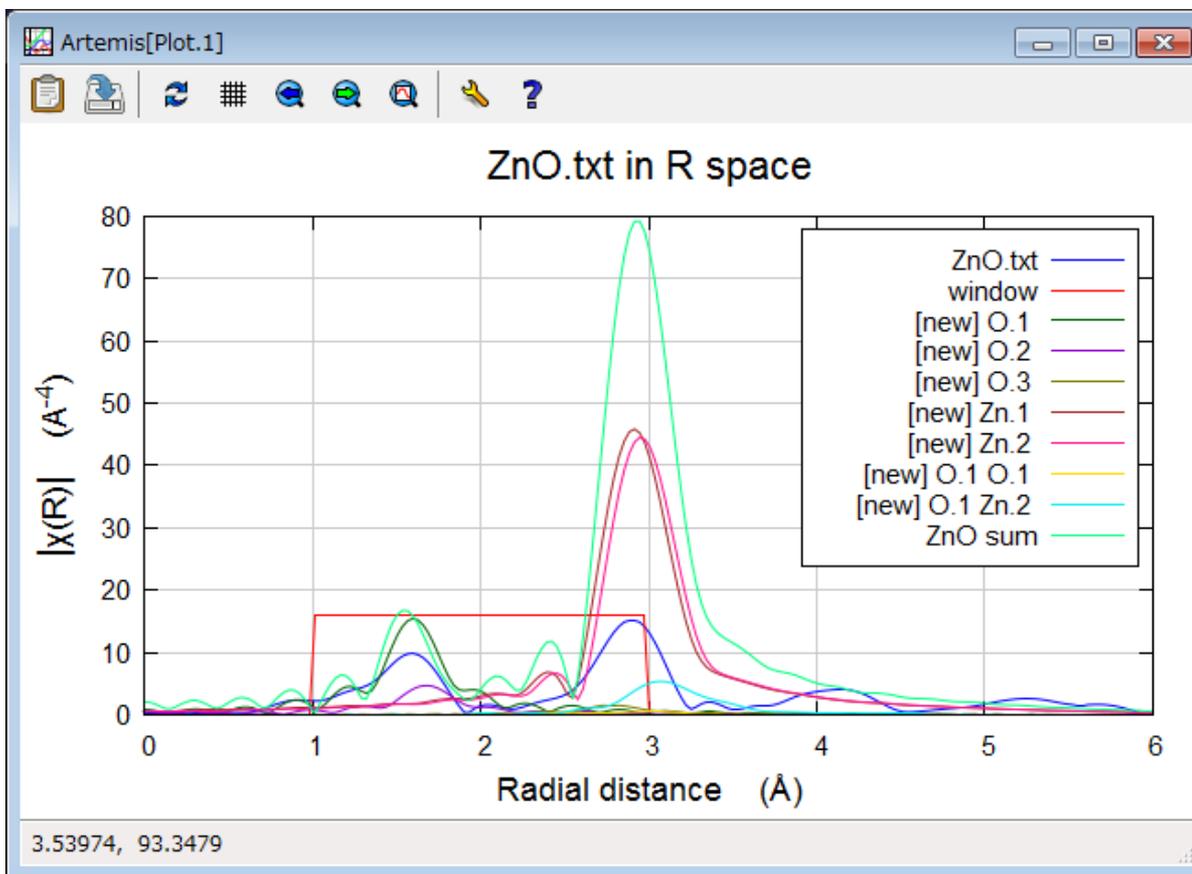
Ei

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



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

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

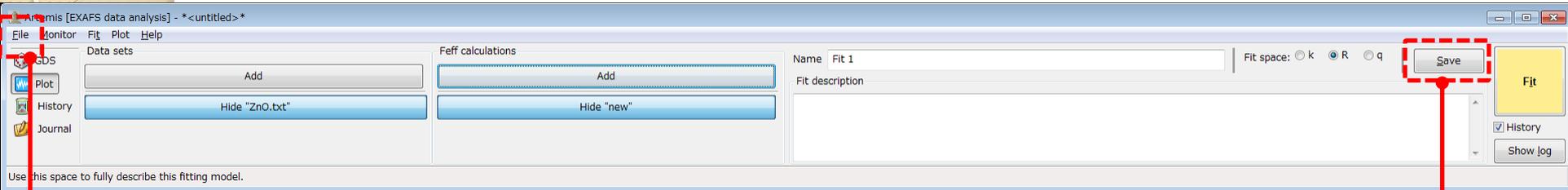
$$F.T.(\chi_{Zn-O}(k)) + F.T.(\chi_{Zn-Zn}(k)) \neq F.T.(\chi_{Zn-O}(k) + \chi_{Zn-Zn}(k))$$

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。

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)

フィット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)

σ_j (デバイワラー因子)

ΔE_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)

σ_j (デバイワラー因子) → **ss**

ΔE_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。

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

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

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

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に変数を登録する

S_0^2 (多体効果) → **amp**

r_j (距離) → **delr**

σ_j (デバイワラー因子) → **ss**

ΔE_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] O.1
[ZnO] O.2
[ZnO] O.3
[ZnO] Zn.1
[ZnO] Zn.2
[ZnO] O.1 O.1
[ZnO] O.1 Zn.2

[ZnO] O.1

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

@ O.1 @

(1) single scattering, high (100.00)

x	y	z	ipot	label
1.876446	0.000030	-0.563935	2	'O.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	'abs

Label: Ref: 1.959, nleg=2, degen=3

N	4
S_0^2	amp
ΔE_0	enot
ΔR	delr
σ^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

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
k123

Title lines

Fourier trans
kmin 3
rmin 1

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

N 4

S0: amp
 $\Delta E0$ eno
 ΔR del
 σ^2 ss
Ei
3rd
4th

Guess amp
Def amp
Set amp
Lguess amp
Skip amp

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

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 [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 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
[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 Reff=1.959, Guessを選択

N 4

S0² amp

$\Delta E0$ eno

ΔR del

σ^2 ss

Ei

3rd

4th

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

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

- [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
0.876446	0.000030	-0.563935	2	0.1
0.000000	0.000000	0.000000	0	abs

パラメータウィンドウが出てきて、登録が完了する

Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters

	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	amp	1.00000	
2	guess			
3	guess			
4	guess			
5	guess			
6	guess			
7	guess			
8	guess			
9	guess			
10	guess			
11	guess			

変数

初期値 or 数式入力欄

パラメータの種類を選択

Highlighted parameters matching /%Aamp%z/.

Guess amp

Def amp

Set amp

Lguess amp

Skip amp

Guessを選択

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

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に☑

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
3に☑

Other parameters
Include in fit Plot after fit Fit background
ε(k) 0 Plot with phase corr

Include in fit, Plot after fitに☑

The number of independent points in this data set is 7.32

(1) single scattering, high (100.00)				
x	y	z	ipot	label
1.876448	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 delr
σ² ss
Ei
3rd

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)

((([ZnO] O.2)))

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)

high (30.38)	z	ipot	label
00	2.039620	2	'0.2
00	0.000000	0	'abs

Label Reff=2.040, nleg=2, degen=1

N 1

S0° 1

ΔE0

ΔR

σ²

Ei

3rd

4th

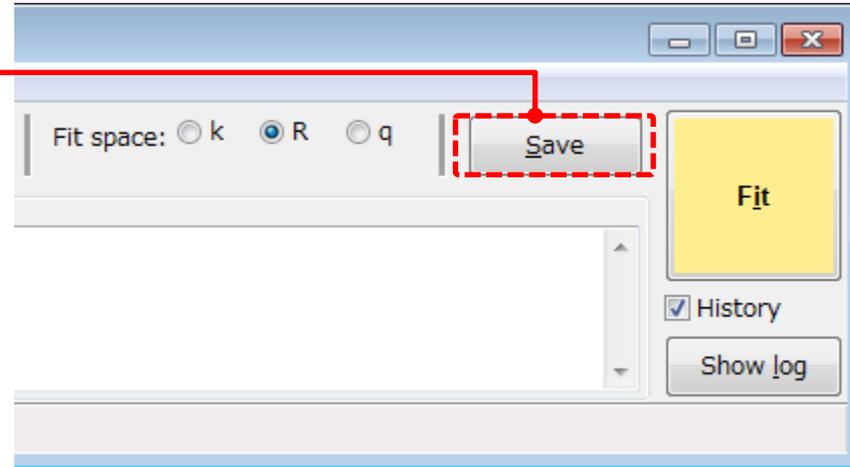
The number of independent points in this data set is 7.32

⑤ フィットTING実行

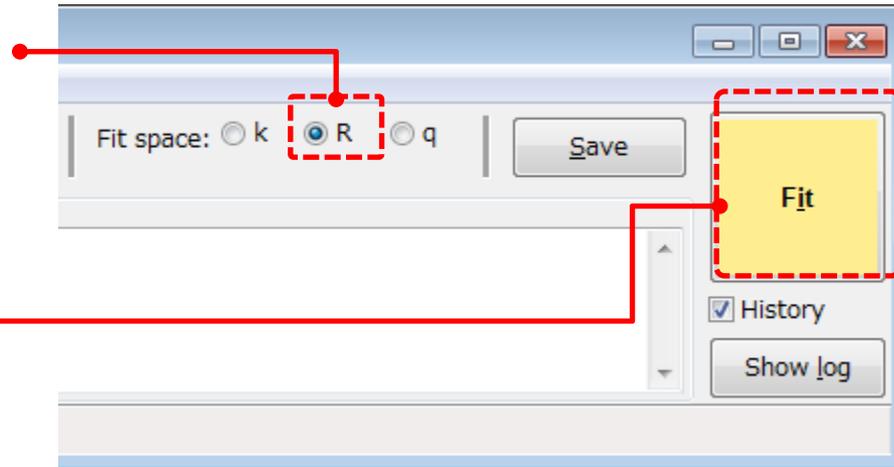
まずは、第一配位圏のZn-O結合に対してフィッティングをかけてみる

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TING実行

フィッティ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 Iff
 Interface : Artemis (Wx 0.9928)
 Prepared by :
 Contact :

色=フィッティングの良し悪し（緑>黄>赤 とフィッティ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	[1.000000]
enot	=	4.61845760	# +/-	0.55779407	[0]
delr	=	0.01314213	# +/-	0.00281441	[0]
ss	=	0.00472437	# +/-	0.00032059	[0.003000]

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 >>====

フィッティング結果

: 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: (0, 19.966)
 : epsilon_k by k-weight = 1.625e-004
 : epsilon_r by k-weight = 1.925e-001
 : R-factor by k-weight = 1 -> 0.00632, 2 -> 0.00299, 3 -> 0.00151

name	N	SQ2	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[ZnO] 0.1	4.000	0.947	0.00472	4.618	0.01314	1.95940	1.97254

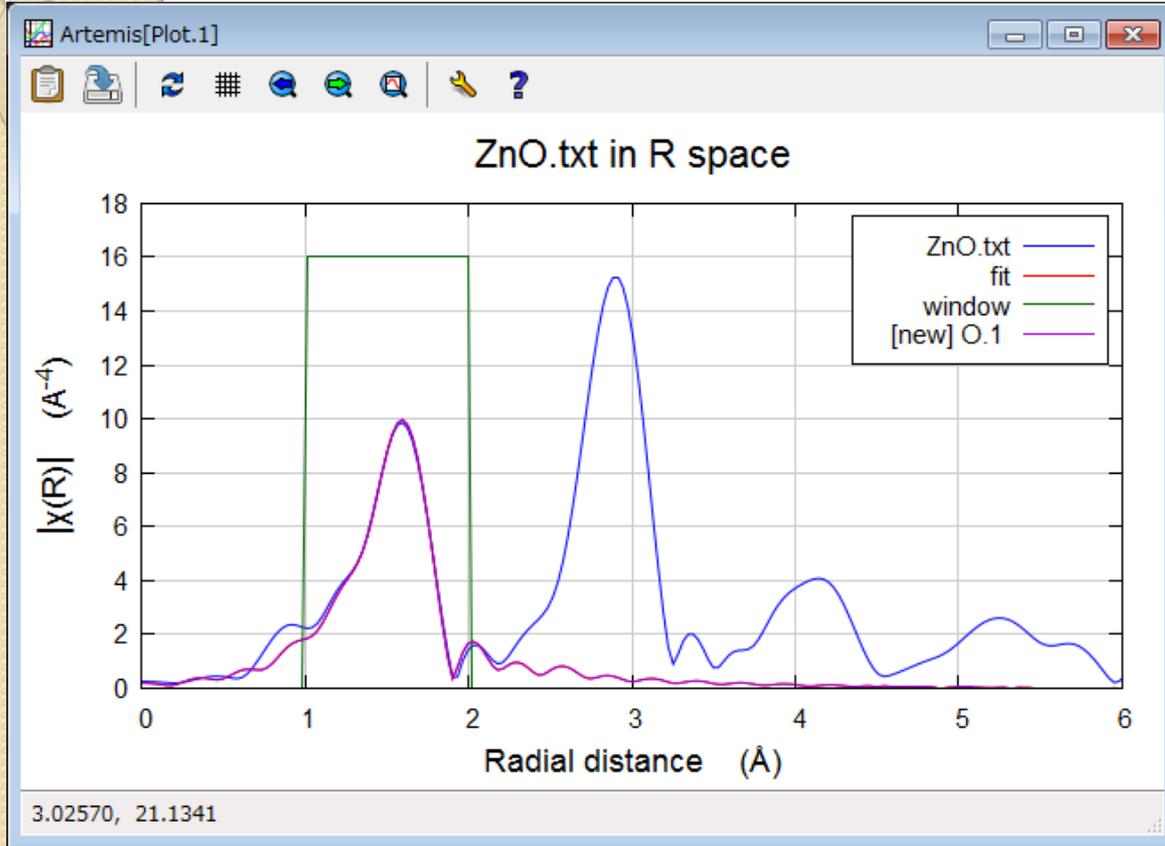
name	ei	third	fourth
[ZnO] 0.1	0.00000	0.000	*数値の目安

amp (SQ2): 0.70 - 1.10
 enot (ΔE, e0): < 10 eV
 ss (σ²) : 0.003 - 0.020 Å²

Save About Close

⑤ フィットTING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.

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: [new] 0.1 from ZnO.txt

Freeze

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

Artemis [Data] ZnO.txt

Data source: C:\practice_data_201708\ZnO.prj, 1

CV 1

Selected components:

- [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 results:

(4) single scattering, high (60.73)

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

Artemis [GDS] Guess, Def, Set parameters

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		

Parameter list:

- N: 12
- S0²: amp
- ΔE0: enot_2
- ΔR: delr_2
- σ²: ss_2
- Ei:
- 3rd:
- 4th:

Context menu for enot_2:

- Guess enot_2
- Def enot_2
- Set enot_2
- Lguess enot_2
- Skip enot_2

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

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: k_{123} R_{123} R_{mr} R_k k_q

Title lines

Fourier transform parameters

kmin 3.000 kmax 14.5 dk 1

rmin 1 rmax 3.6 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

Include path, Plot after fit (checked)

[ZnO] Zn.1

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

@ Zn.1 @

(4) single scattering, high (60.73)

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

S0²: 0.000

Artemis[Plot.1]

ZnO.txt in R space

Y-axis: $|X(R)|$ (A⁻⁴)

X-axis: Radial distance (A)

Legend: ZnO.txt (blue line), window (red line)

2.05231, 21.1996

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

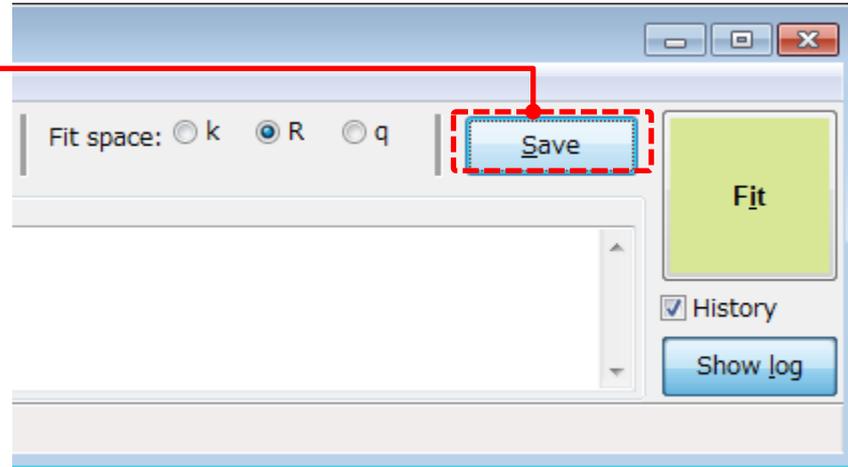
Zn-Zn結合を含むようにフィッティングの範囲を拡大する
Rmaxを3.6に変更

⑤ フィットニング実行

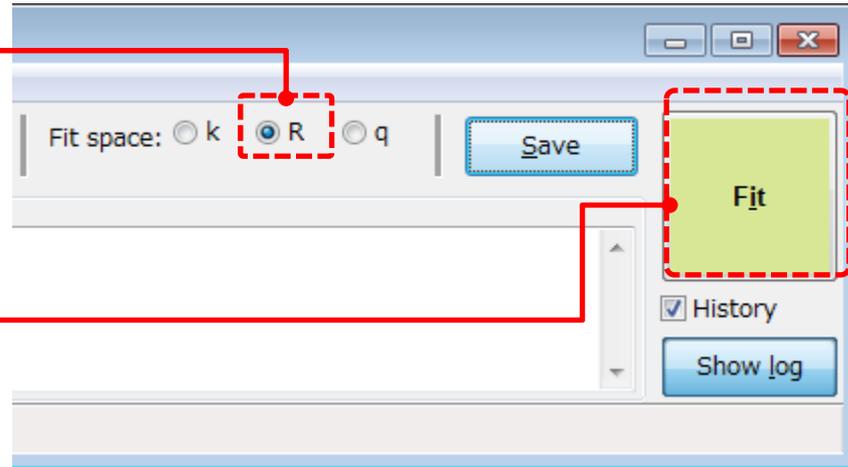
第二配位圏のZn-Zn結合も考慮したフィットニングをかけてみる

いよいよフィットニング！

その前に、保存！！



R を選択



フィットニングを実行

⑤ フィットTING実行

フィッティングが終了すると結果ウィンドウが出てくる

The image shows two screenshots of the Artemis [Log] Fit 2 window. The left screenshot displays the fit summary, and the right screenshot displays the data set details.

Fit Summary (Left Screenshot):

```
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 Ifeffit 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	lower	upper
amp	1.08219773	# +/-	0.15140354	[1.00000]	
enot	3.03654280	# +/-	2.87276750	[0]	
delr	0.00748588	# +/-	0.01480203	[0]	
ss	0.00570257	# +/-	0.00139578	[0.00300]	
enot_2	0.76469893	# +/-	1.91740347	[0]	
delr_2	0.00759114	# +/-	0.01181472	[0]	

Data Set Details (Right Screenshot):

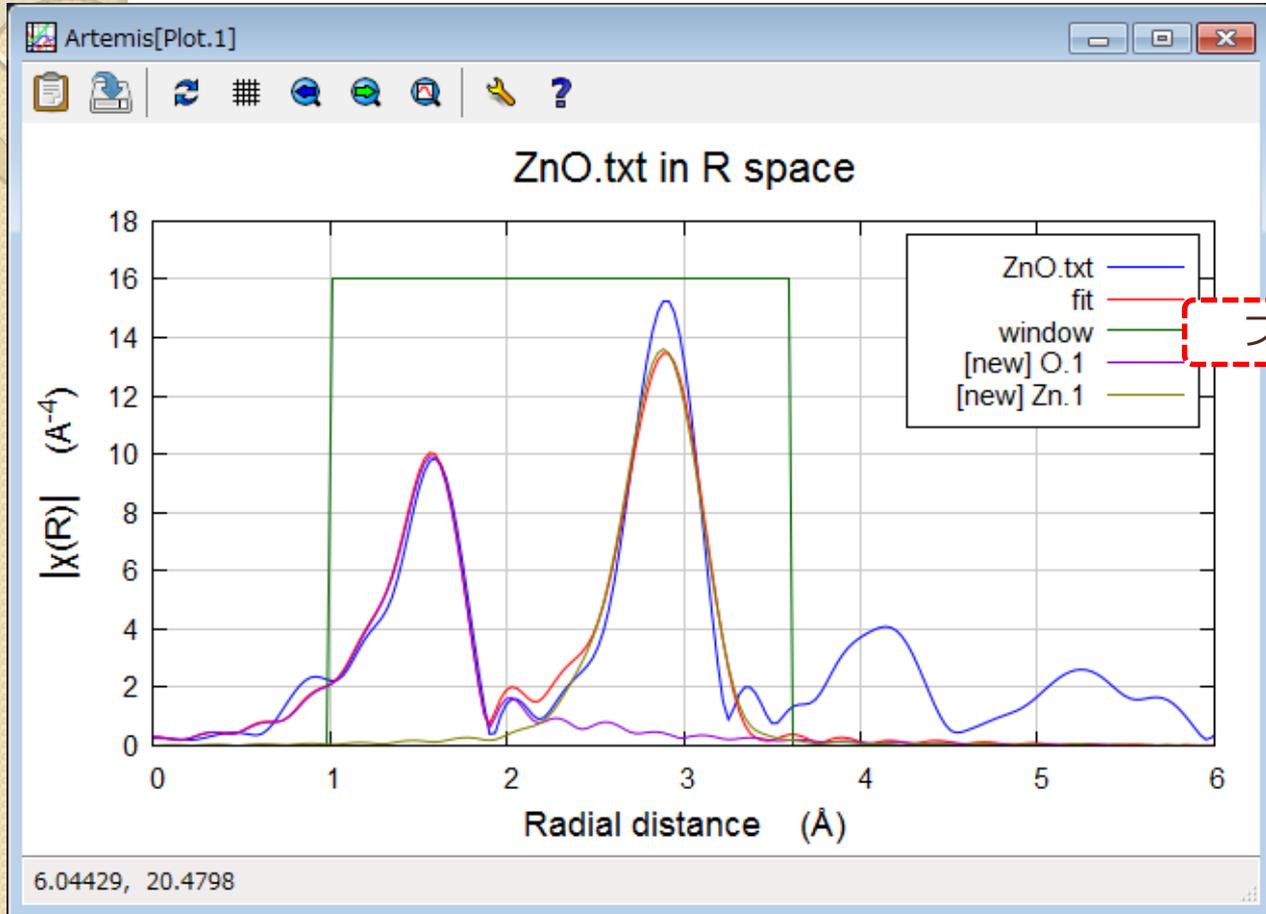
```
==== Data set >> Zn0.txt << =====
: Athena project      = C:\#20100113#Zn0.prj, 1
: name                = Zn0.txt
: k-range             = 3.000 - 14.5
: dk                  = 1
: k-window            = Hanning
: k-weight            = 3
: R-range             = 1 - 3.6
: dR                  = 0.0
: 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



フィッティング結果をプロット

Artemis [Plot]

k R g

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: [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

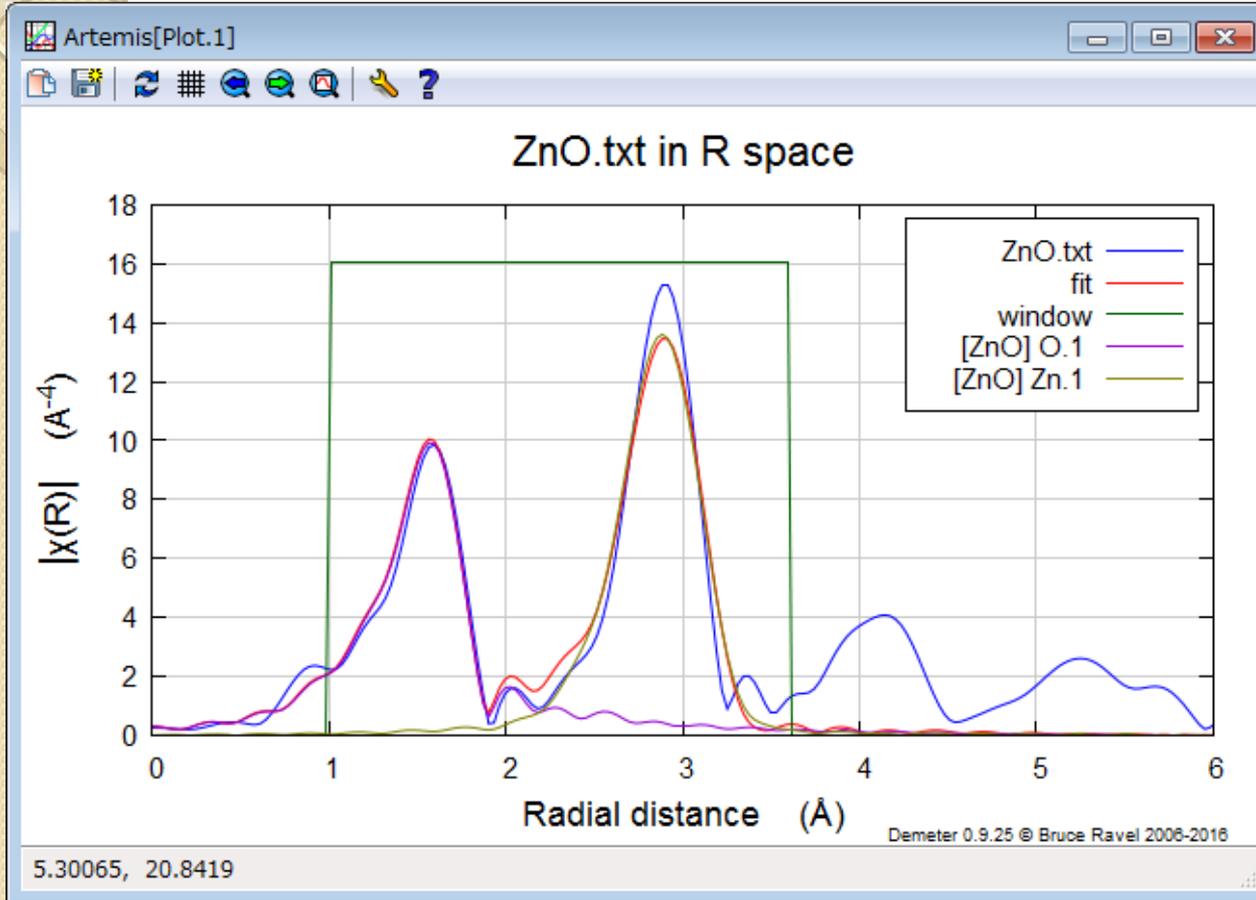
Freeze

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 g

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] 0.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] 0.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] 0.3 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] Zn.2 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] 0.1 0.1 from ZnO.txt
- Path: [ZnO] 0.1 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

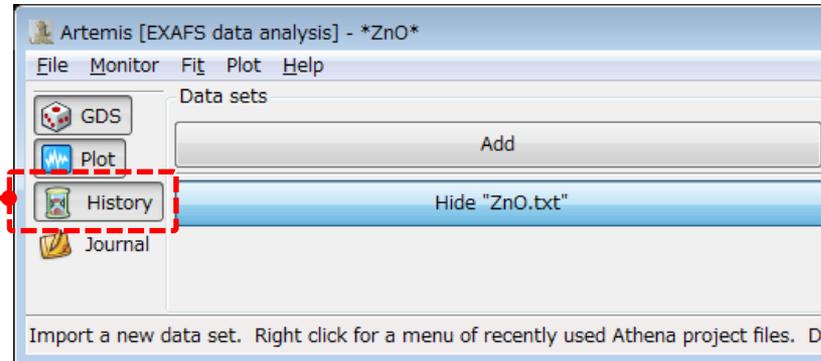
Save next plot to a file

を左クリックしてから

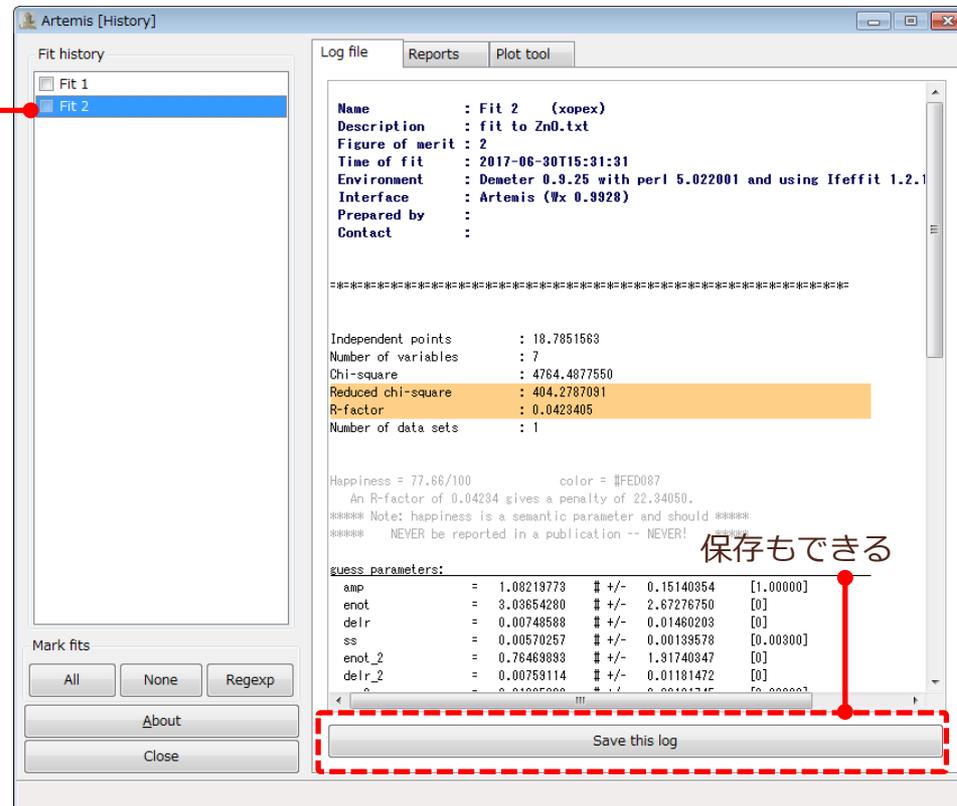
⑤ フィットティング実行

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



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 Δr 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 Δr 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

Use best fit
Reset all
Highlight
Evaluate
Import GDS
Export GDS
Discard all
Add GDS
About: GDS

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 software interface with a table of parameters and a context menu open for the 'amp' parameter. The table has columns for Type, Name, Math expression, and Evaluated. The 'amp' parameter is highlighted in blue. The context menu is open over the 'amp' row, and the option 'Build restraint from amp' is highlighted with a red dashed box. A red arrow points from the text above to this option.

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

Context menu options for 'amp':

- Copy amp
- Cut amp
- Paste below amp
- Insert blank line above amp
- Insert blank line below amp
- Change amp to
- Grab best fit for amp
- Build restraint from amp**
- Annotate amp
- Find where amp is used
- 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)

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

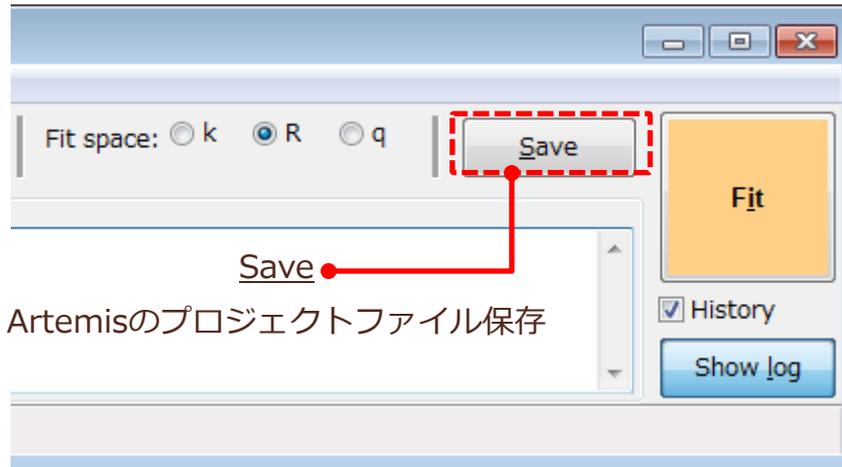
Athenaでデータ処理しておく！

- ・ 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

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

Path list

Drag paths from a Feff interpretation list and drop them in this space to add paths to this data set

[Import crystal data or a feff.inp file](#)

Start a quick first shell fit

[Import a structural unit](#)

[Import an empirical standard](#)

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

Zn K-edge のデータ

第1配位圏は、Zn-O結合なので
O に変える

フィッティングパラメータを自動的に作成し、登録する

予想される結合距離に変更する
Zn-O の場合は、2.0

Artemis [Data] ZnO.txt

Data Path Marks Actions Debug Help

ZnO.txt CV 1 Path list

Drag paths from a Feff interpretation list and drop them in this space to add paths to this

Data source
C:\practice_data_201708\ZnO.prj, 1

Plot this data set as
k123 R123 Rmr Rk kg

Title lines

Artemis: Set up a quick first shell path

Absorber: Zn Scatterer: O

Edge: K Distance: 2.1

Auto-generate guess parameters

OK

Documentation: QFS

Cancel

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

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

Use best fit
Reset all
Highlight
Evaluate
Import GDS
Export GDS

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  'O
0.000000  0.000000  0.000000  0  'abs
```

Label Zn-O path at 2.0000

N	1
S0 ²	aa_zn_o_1
$\Delta E0$	ee_zn_o_1
ΔR	dr_zn_o_1
σ^2	ss_zn_o_1
E ₁	
3rd	
4th	

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/>

- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

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

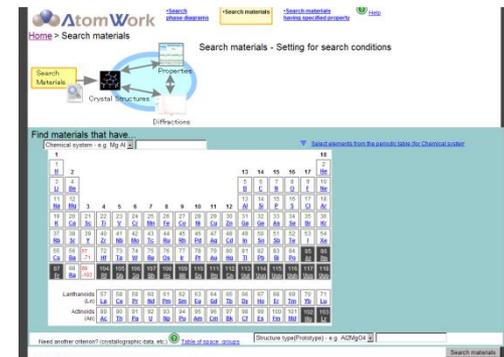
無機化合物の結晶学データ等を収録
有料



- 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)



付録3：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

