

# X線吸収スペクトル解析 解析ソフトxTunesの紹介

---

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

山添 誠司

---

# TOPICS

---

1. XAFSについて
2. XAFSスペクトルの解析
  - 2-1. XANES
  - 2-2. EXAFS
3. XAFS解析ソフト:xTunes の紹介

# 機能性無機材料

透明導電材料: IGZO



アモルファスのIn-Ga-Zn-O材料

化合物太陽電池: CIGSe



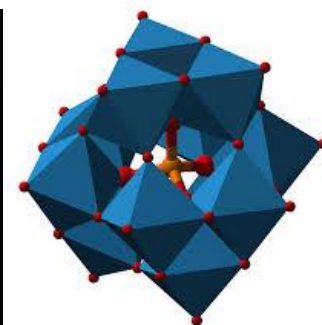
$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$

三元触媒・酸素吸蔵・放出材料



担持Pt-Rh-Pd触媒,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

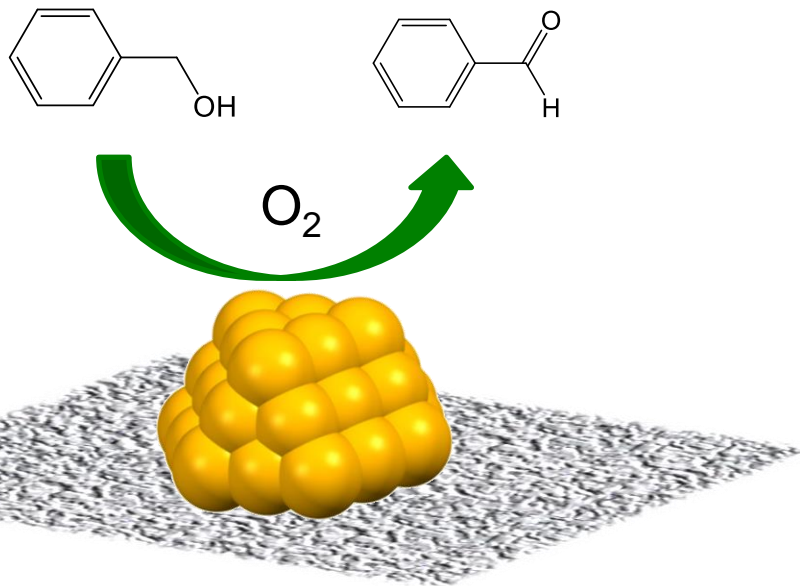
超強酸(ヘテロポリ酸)



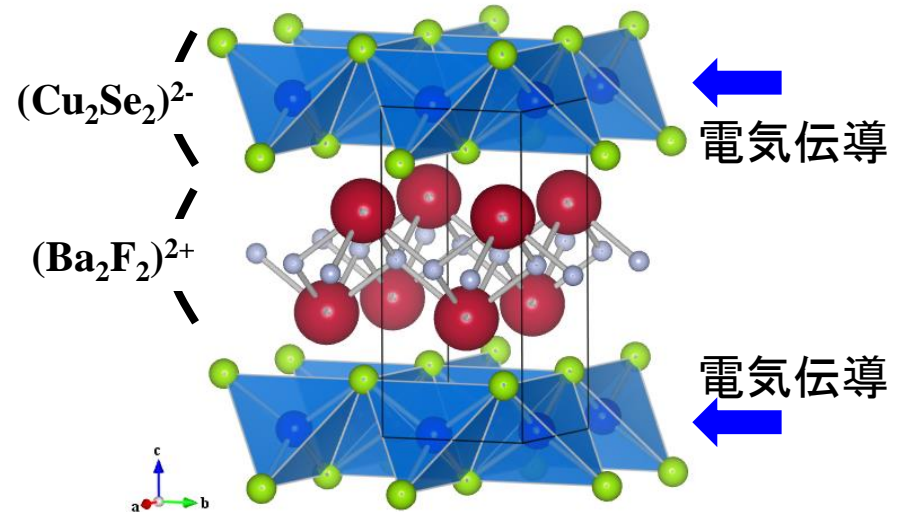
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{pK}_a < -11$ )

# 構造と機能

## 担持金属触媒



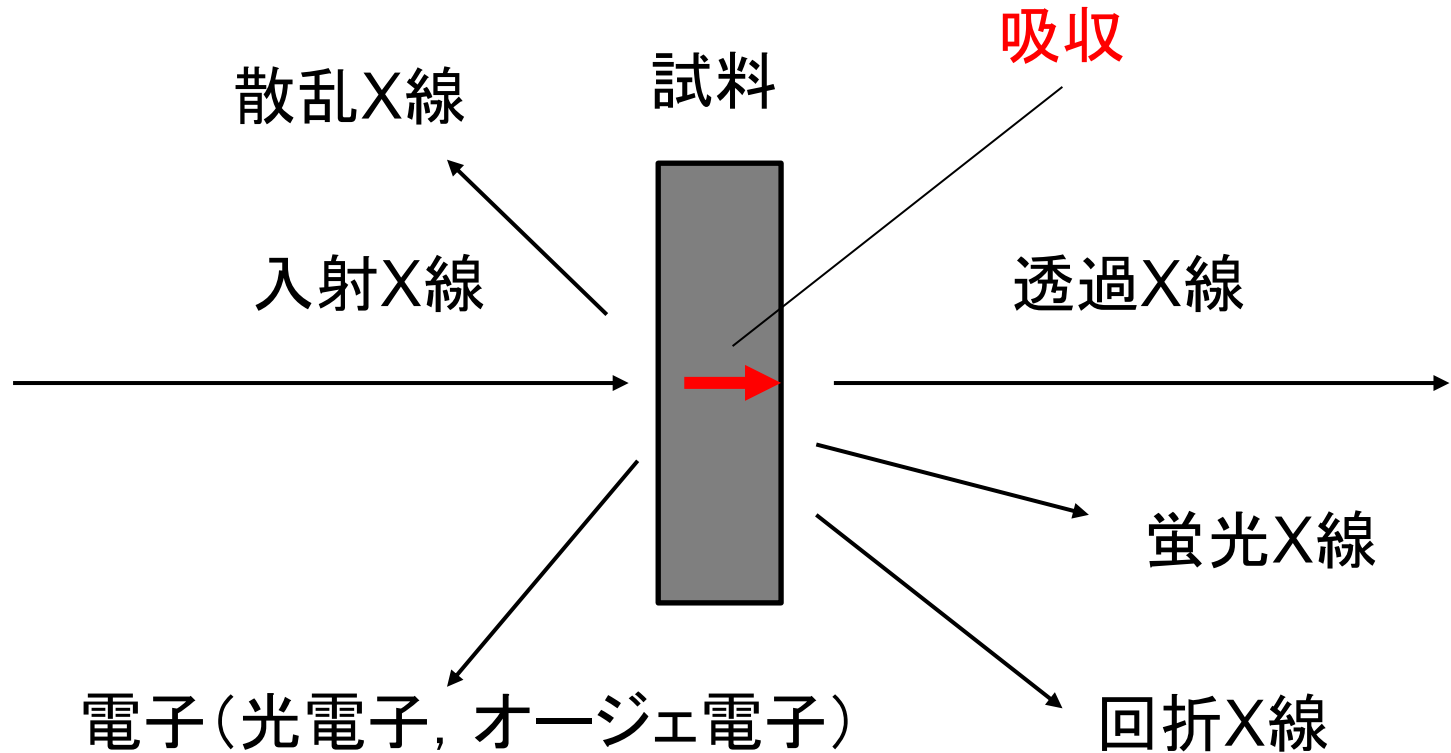
## 透明導電体(BaCuSeF)



高機能化には構造と機能の関係の解明が必要

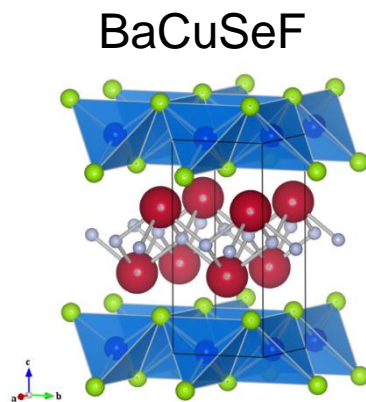
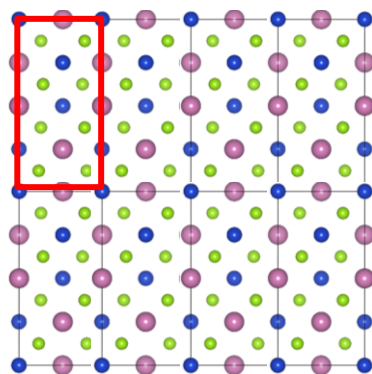
→ X線を使った構造解析

# X線が物質にあたるとどうなるか

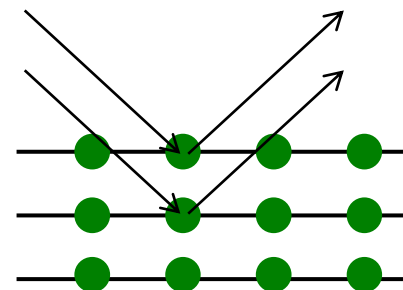


# 無機材料の構造を調べるには

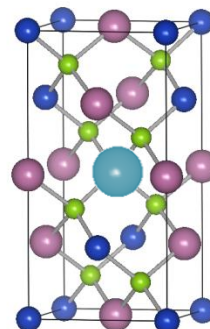
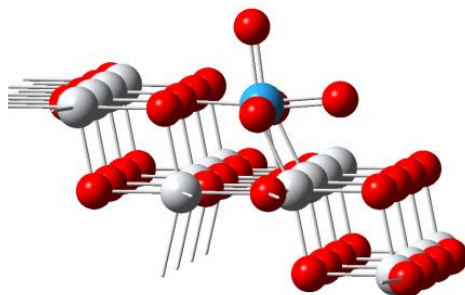
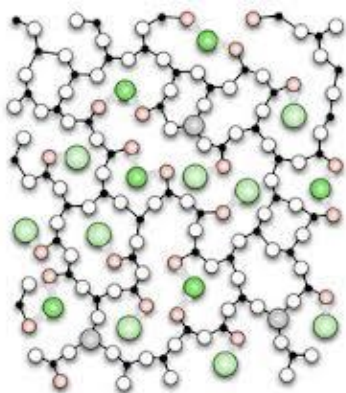
## ・結晶構造をもつ材料



粉末X線回折,  
単結晶X線回折



## ・アモルファス材料, 表面金属種, ドーナツ



X線吸収分光法

大型放射光施設を利用

---

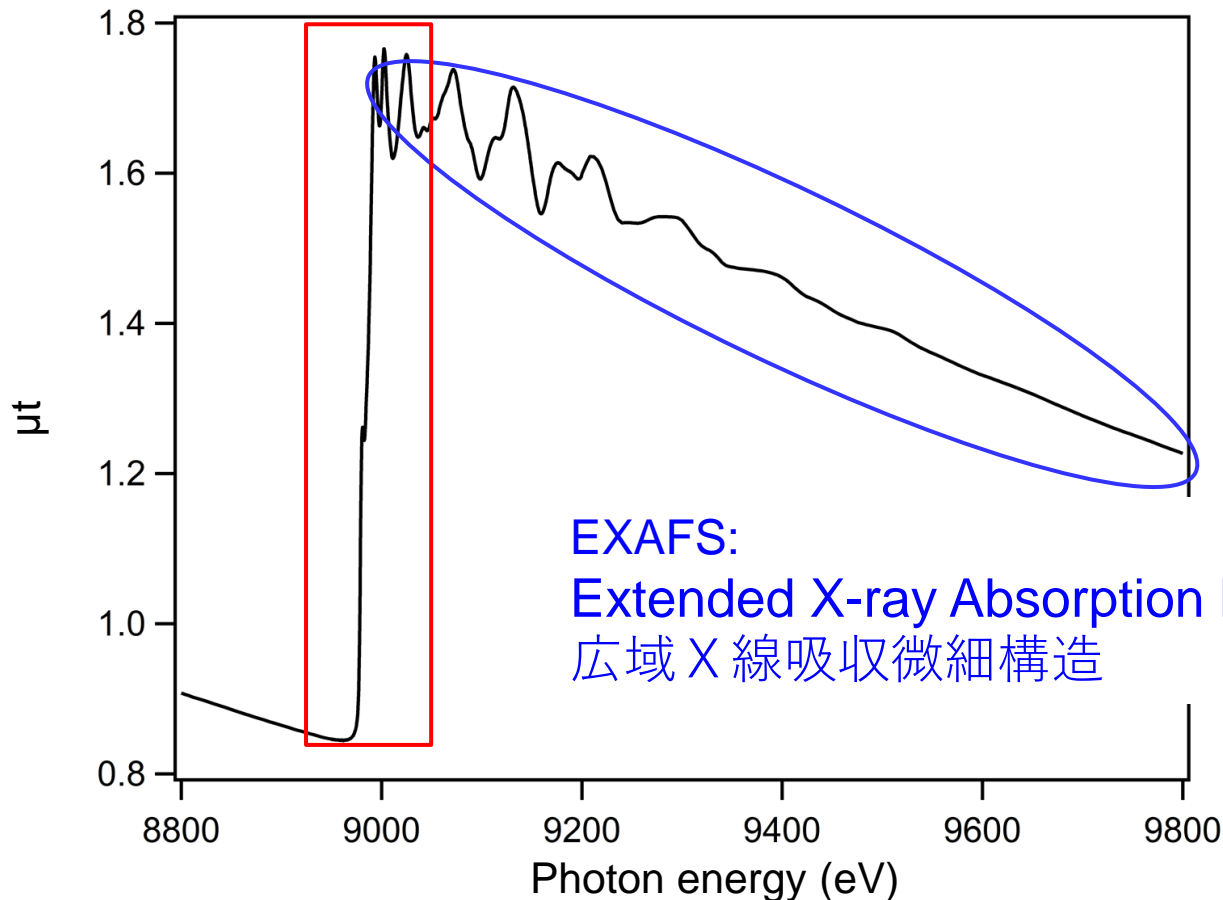
# X線吸収微細構造

---

# XAFSスペクトル

Cu foil

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure  
X線吸収端近傍構造

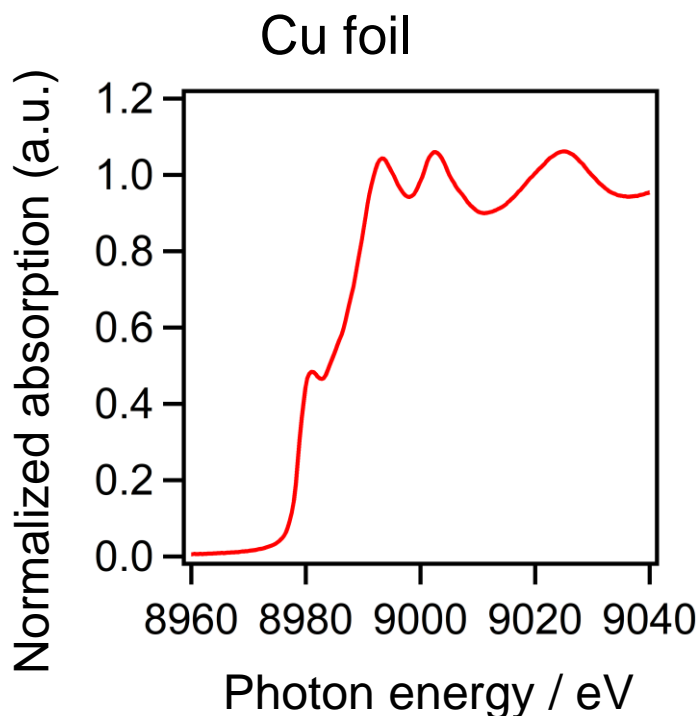


EXAFS:  
Extended X-ray Absorption Fine Structure  
広域 X線吸収微細構造

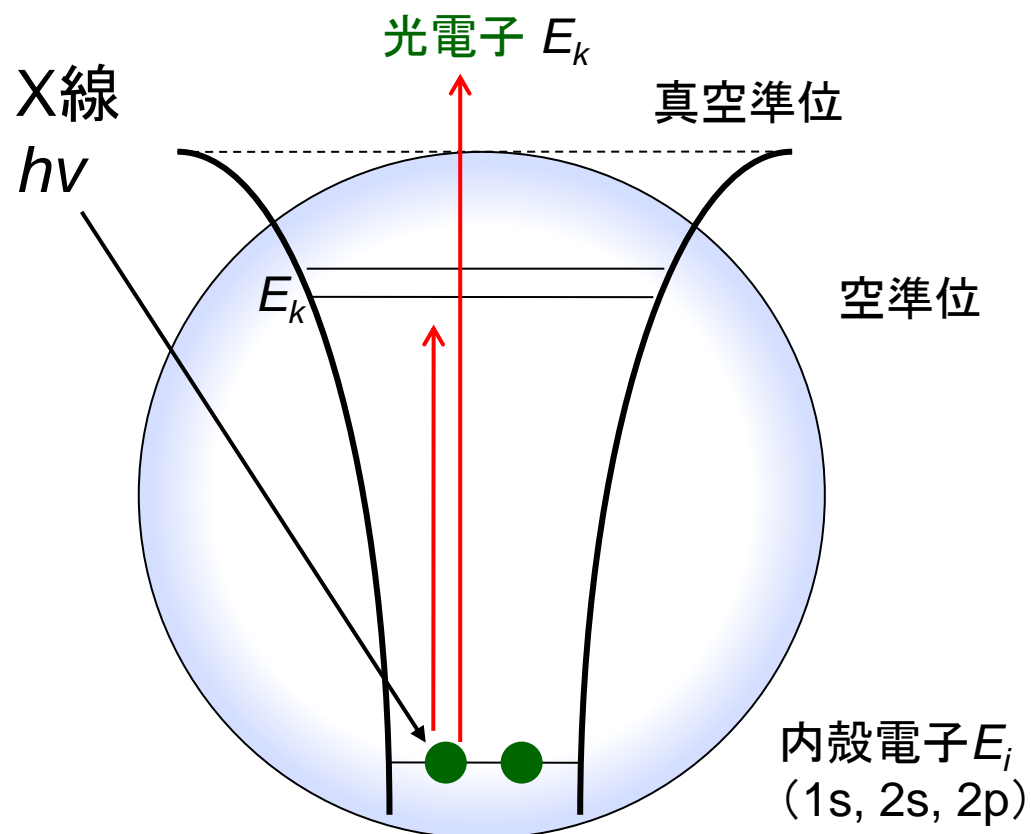


# XANES

1. 原子の酸化状態
2. 最外殻軌道に強く関連した中心原子への配位状況

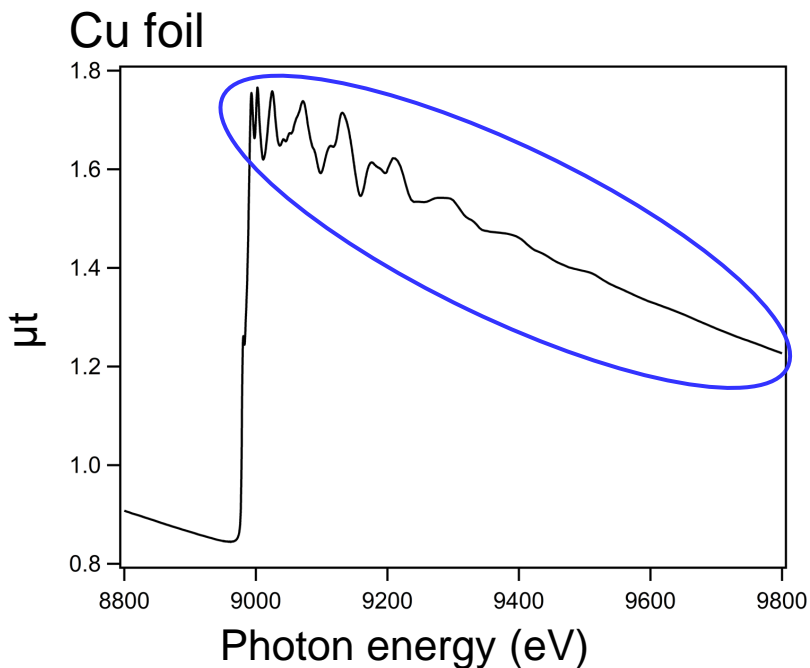


$$|E_k| = h\nu - |E_i|$$

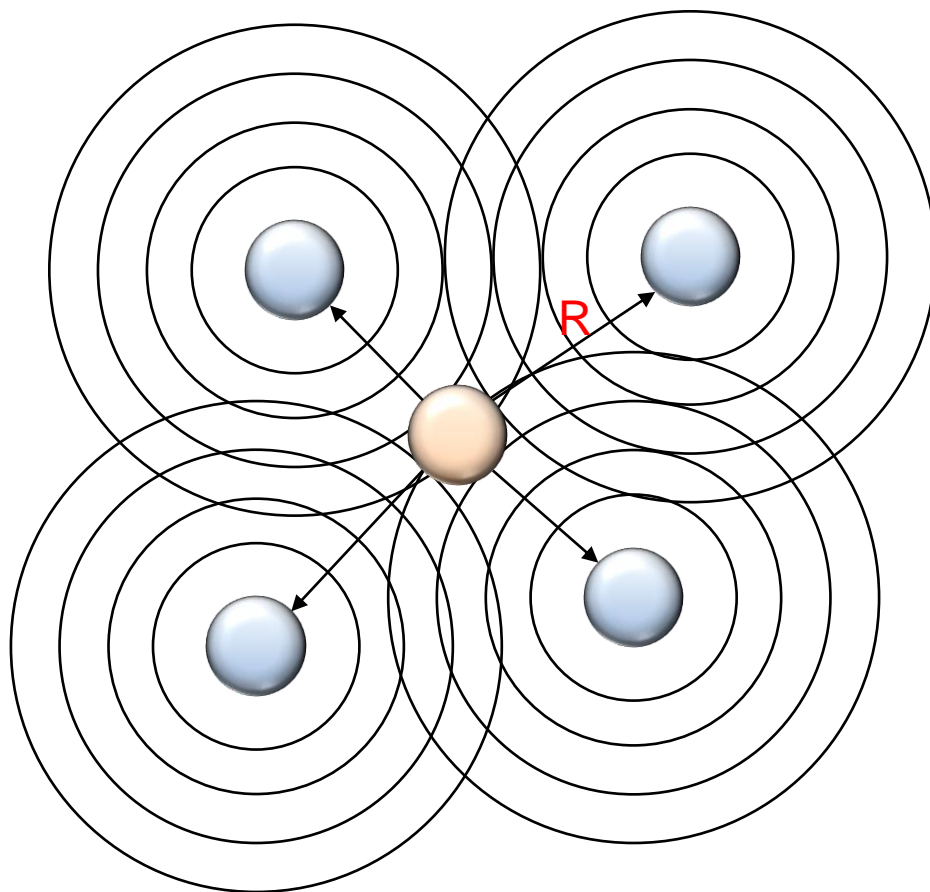


# EXAFS

隣接原子の配位数, 原子間距離, デバイワラー因子



光電子の波数を $k$  ( $k = 2\pi/\lambda$ )とすると  
 $R > \lambda$  となる領域をEXAFSとする.



---

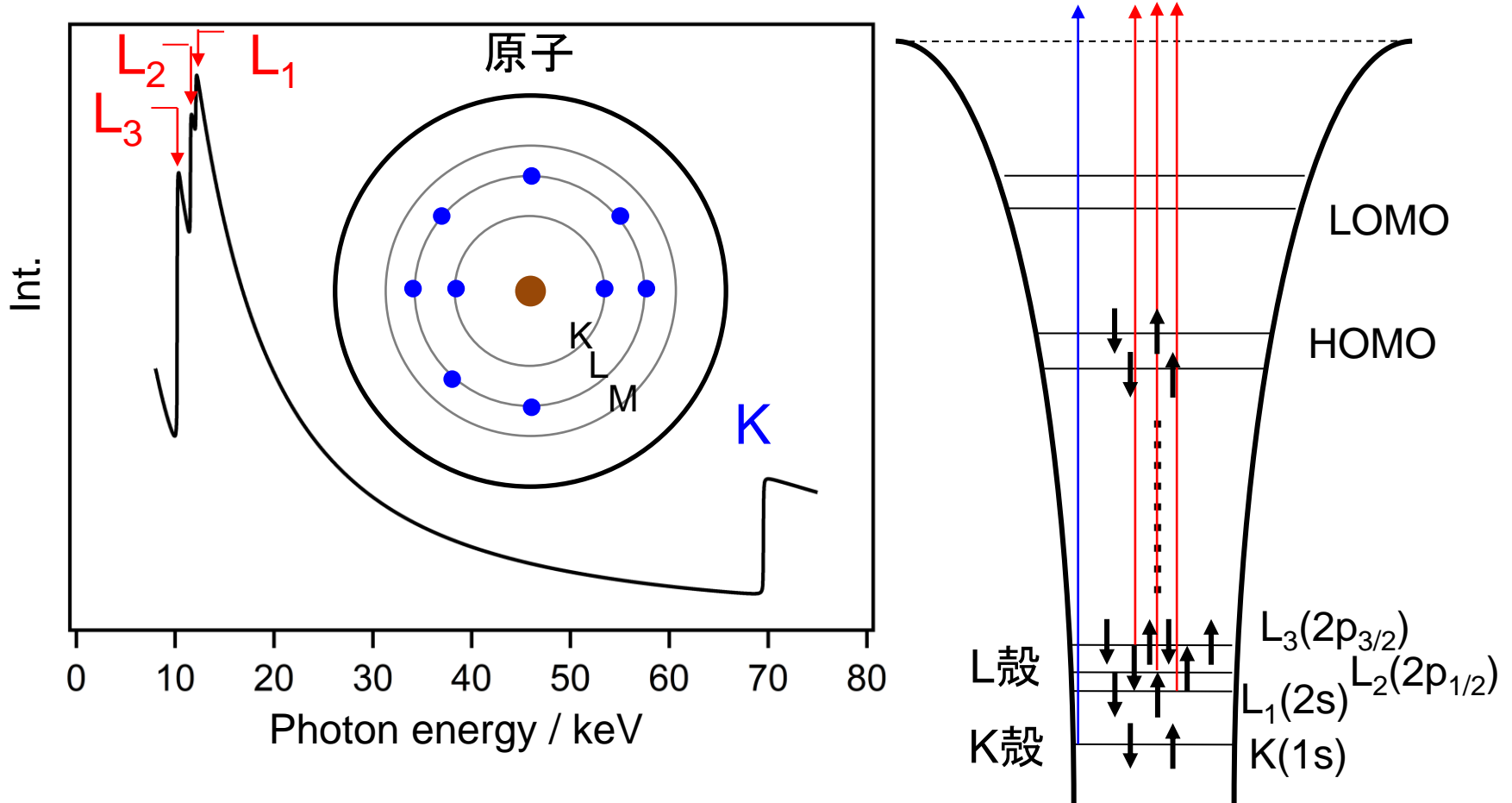
# TOPICS

---

1. XAFSについて
2. XAFSスペクトルの解析
  - 2-1. XANES
  - 2-2. EXAFS
3. XAFS解析ソフト:xTunes の紹介

# X線吸収スペクトル

WのX線吸収スペクトル



# 各元素のX線吸収エネルギー

H 0.01																	He 0.02
Li 0.05	Be 0.11											B 0.19	C 0.28	N 0.41	O 0.54	F 0.70	Ne 0.87
Na 1.07	Mg 1.30											Al 1.56	Si 1.83	P 2.14	S 2.47	Cl 2.82	Ar 3.20
K 3.61	Ca 4.04	Sc 4.50	Ti 5.00	V 5.46	Cr 5.99	Mn 6.54	Fe 7.11	Co 7.71	Ni 8.33	Cu 8.98	Zn 9.66	Ga 10.4	Ge 11.1	As 11.9	Se 12.7	Br 13.5	Kr 14.3
Rb 15.2	Sr 16.1	Y 17.0	Zr 18.0	Nb 19.0	Mo 20.0	Tc 21.1	Ru 22.1	Rh 23.2	Pd 24.3	Ag 25.5	Cd 26.7	In 27.9	Sn 29.2	Sb 30.5	Te 31.8	I 33.2	Xe 34.6
Cs 36.0	Ba 37.4	La 38.9	Hf 65.3 11.3 10.7 9.56	Ta 67.4 11.7 11.1 10.2	W 69.5 12.1 11.5 10.5	Re 71.7 12.5 12.0 10.5	Os 73.9 12.7 12.4 10.9	Ir 76.1 13.4 12.8 11.2	Pt 78.4 13.9 13.3 11.6	Au 80.7 14.3 13.7 11.9	Hg 83.1 14.8 14.2 12.3	Tl 85.5 15.3 14.7 12.7	Pb 88.0 15.9 15.2 13.0	Bi 90.5 16.4 15.7 13.4	Po 93.1 16.9 16.2 13.8	At 95.7 17.5 16.8 14.2	Rn 98.4 18.1 17.3 14.6

元素  
K  
L1  
L2  
L3

\*エネルギーの単位はkeV

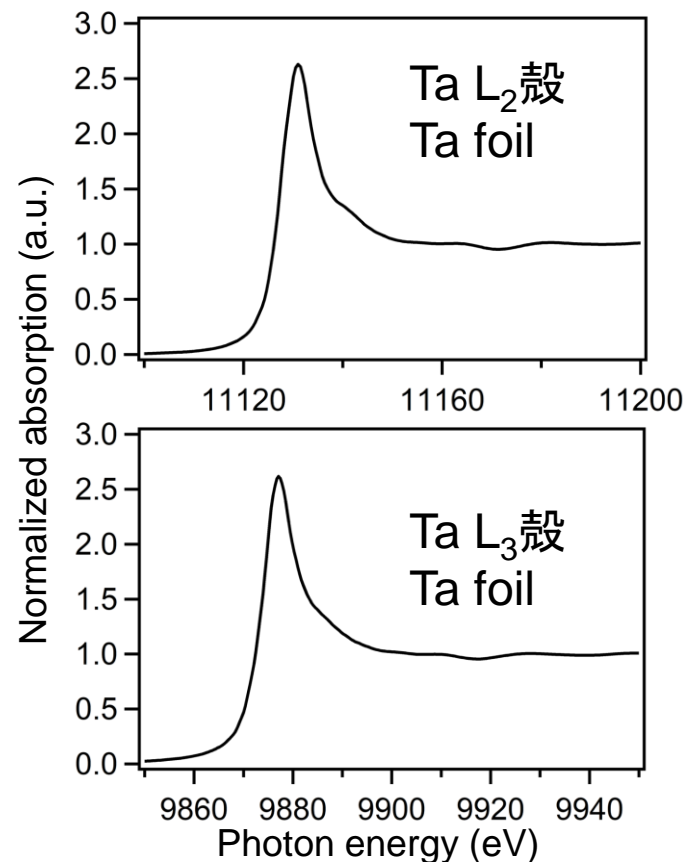
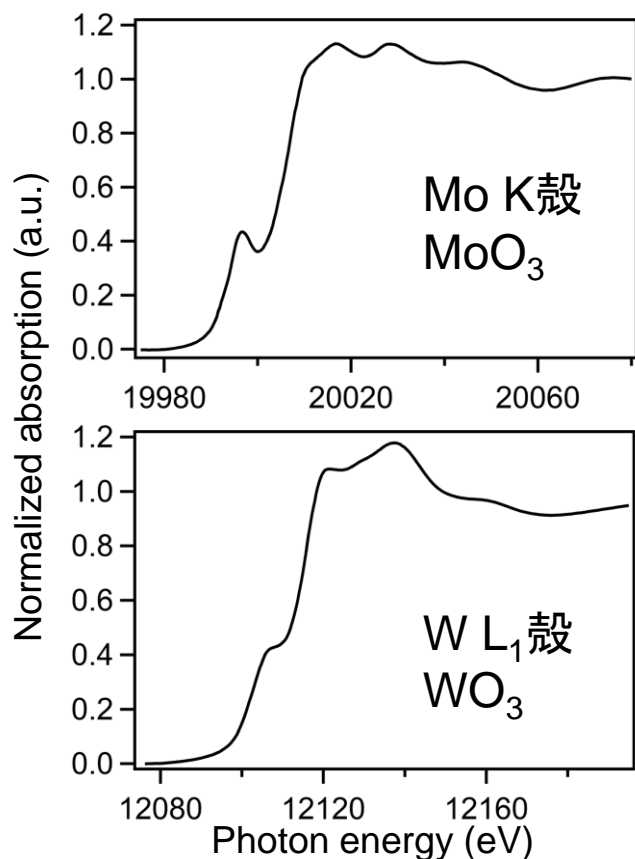
# XANES:殻種(K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>)で得られる情報の違い

K殻 1s → np 遷移

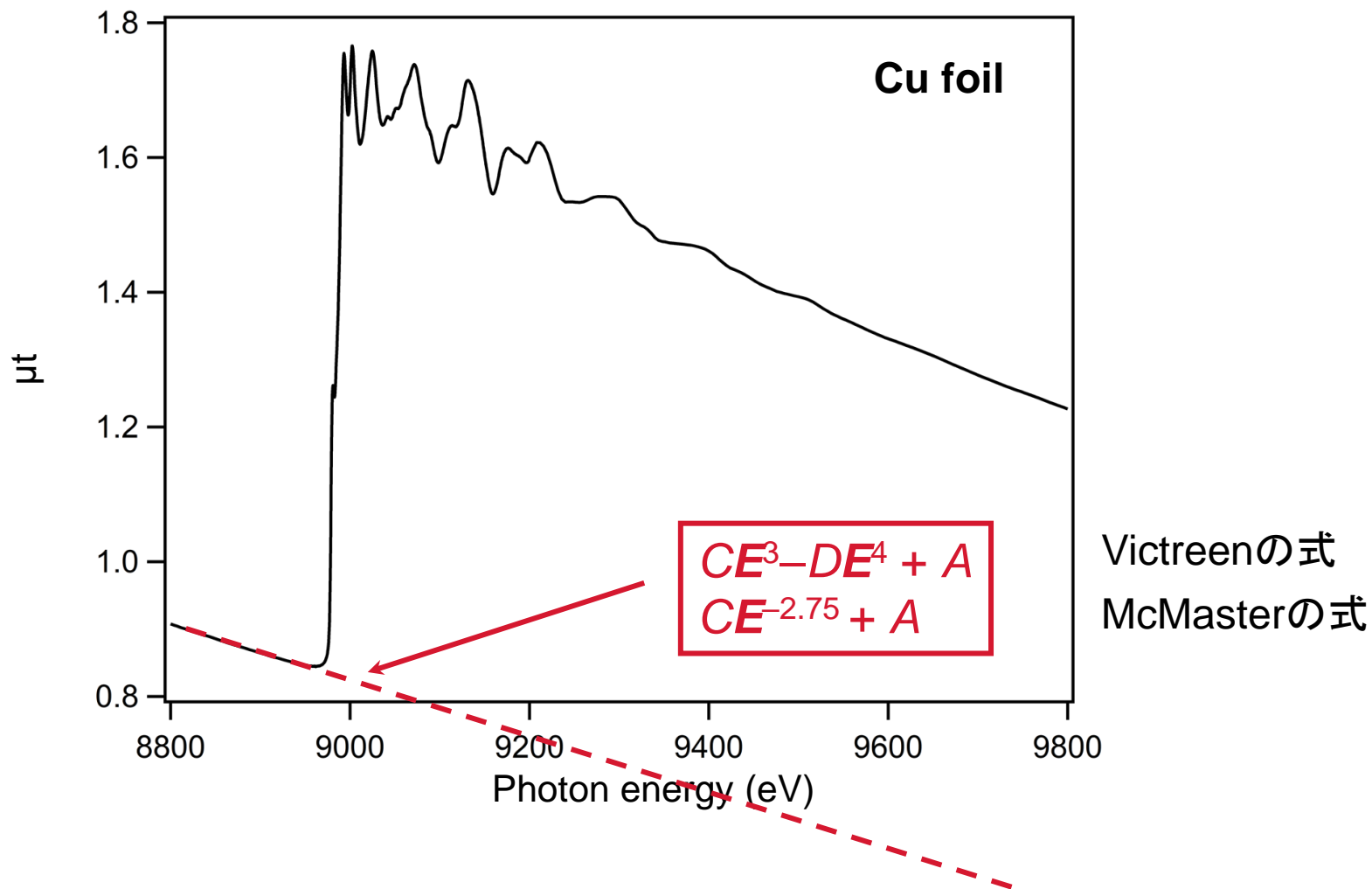
L<sub>1</sub>殻 2s → np遷移

L<sub>2</sub>殻 2p<sub>1/2</sub> → nd遷移

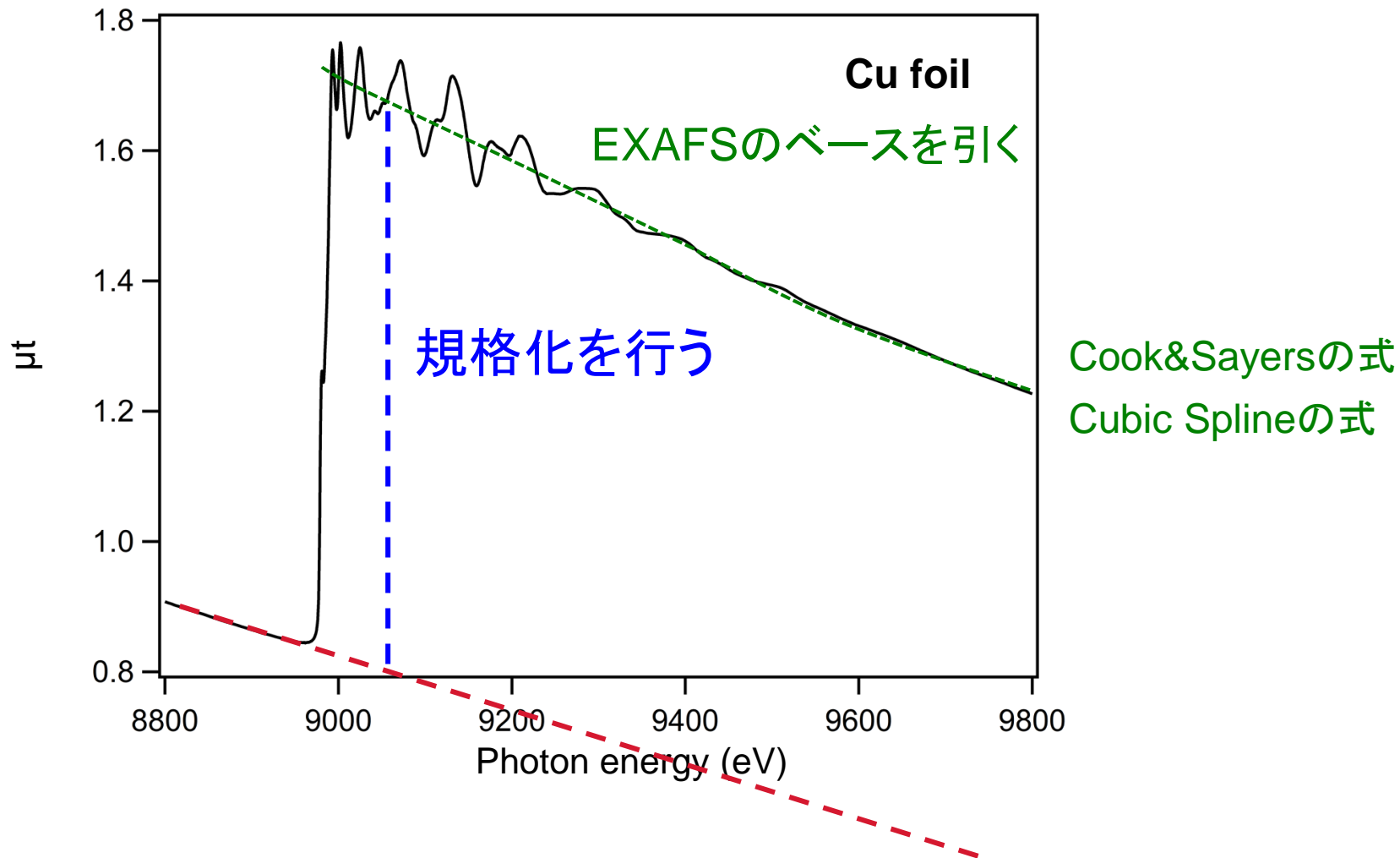
L<sub>3</sub>殻 2p<sub>3/2</sub> → nd遷移



# XANES・EXAFSの解析

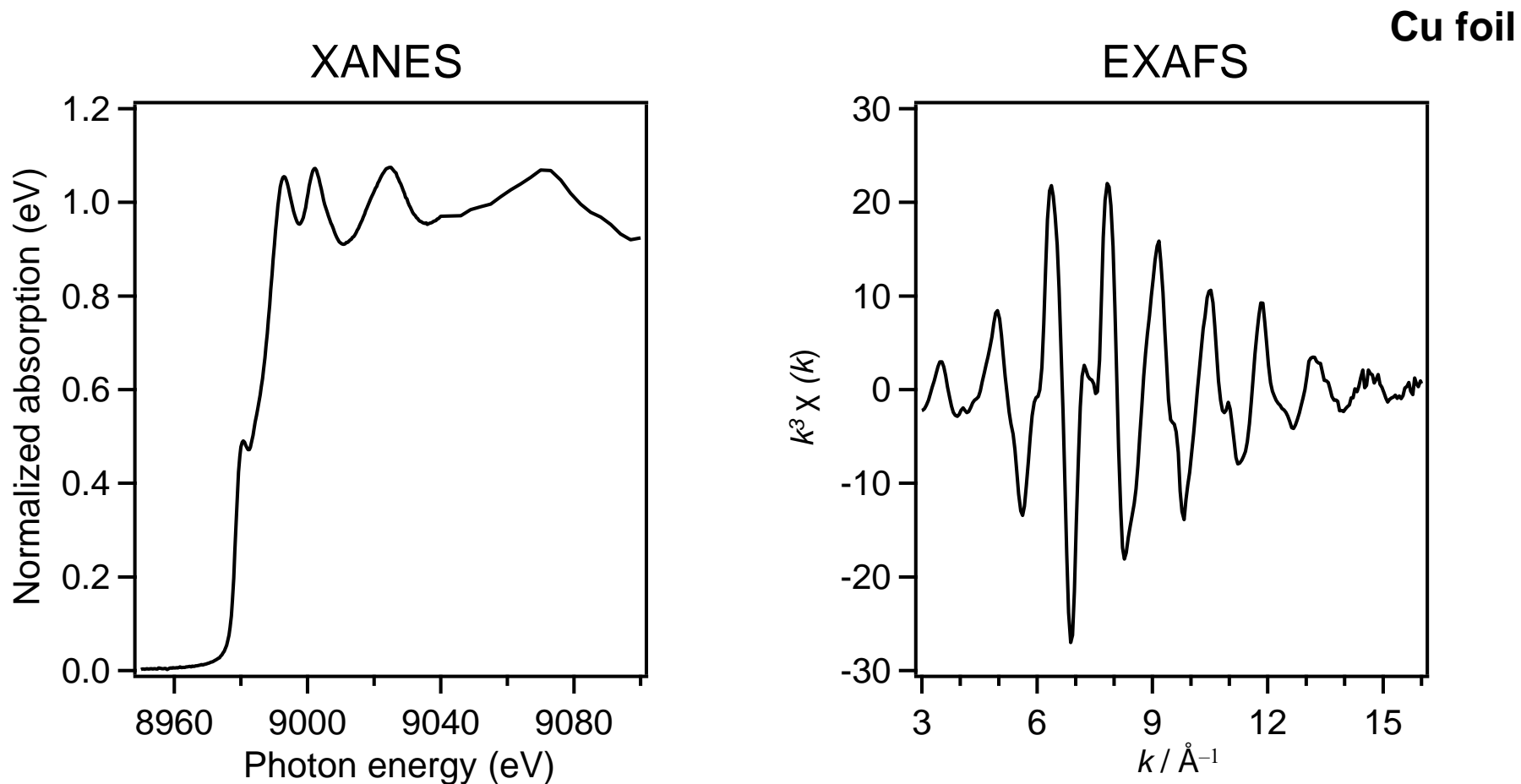


# XANES・EXAFSの解析

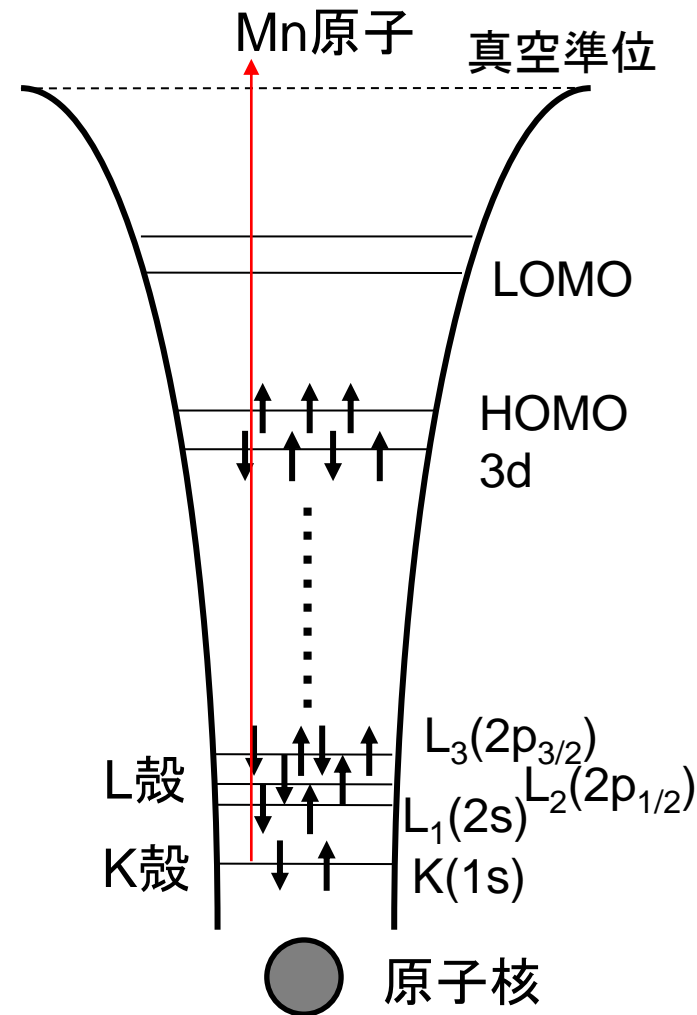
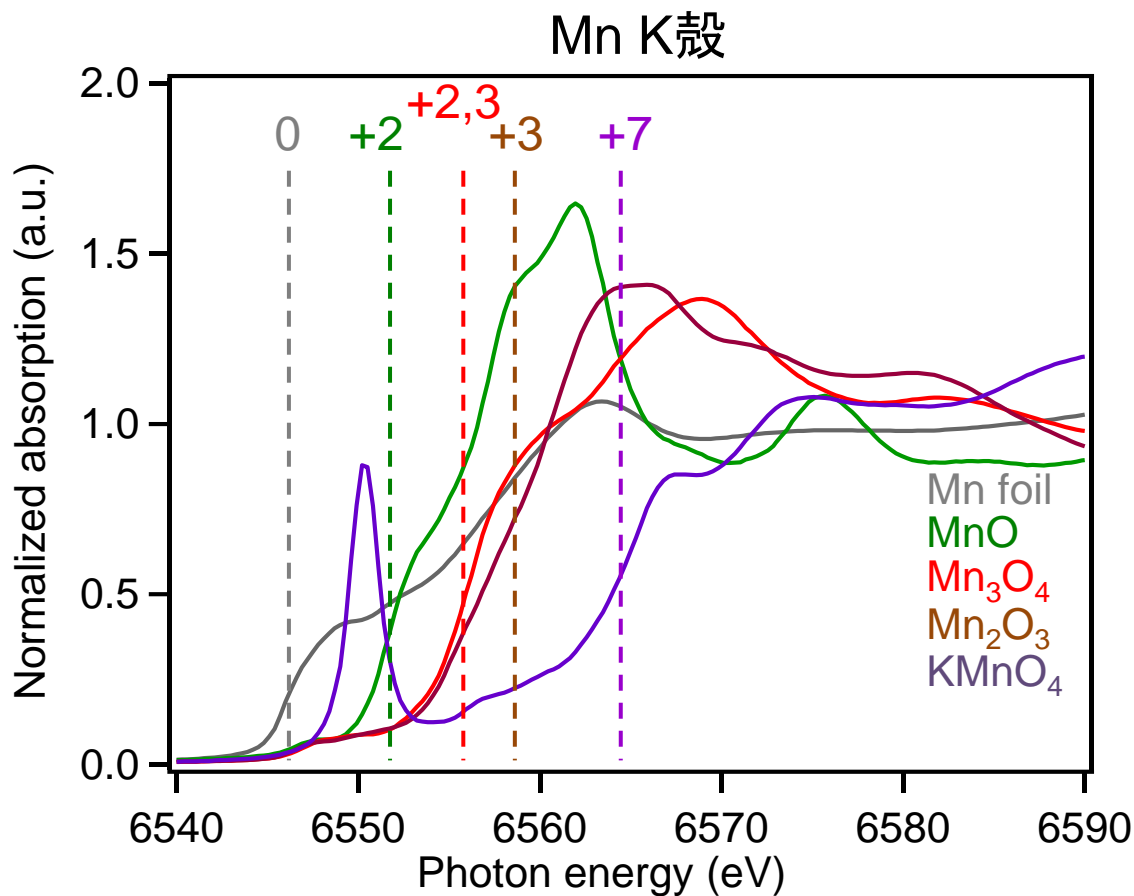




# XANES・EXAFSの解析



# XANES: 価数がスペクトルに及ぼす影響 (K, L<sub>1</sub> 端)



- ・原子の化学状態 (電子状態)
- ・配位の対称性
- ・混合物の場合: 混合比

# 3d金属のXANES (K端)

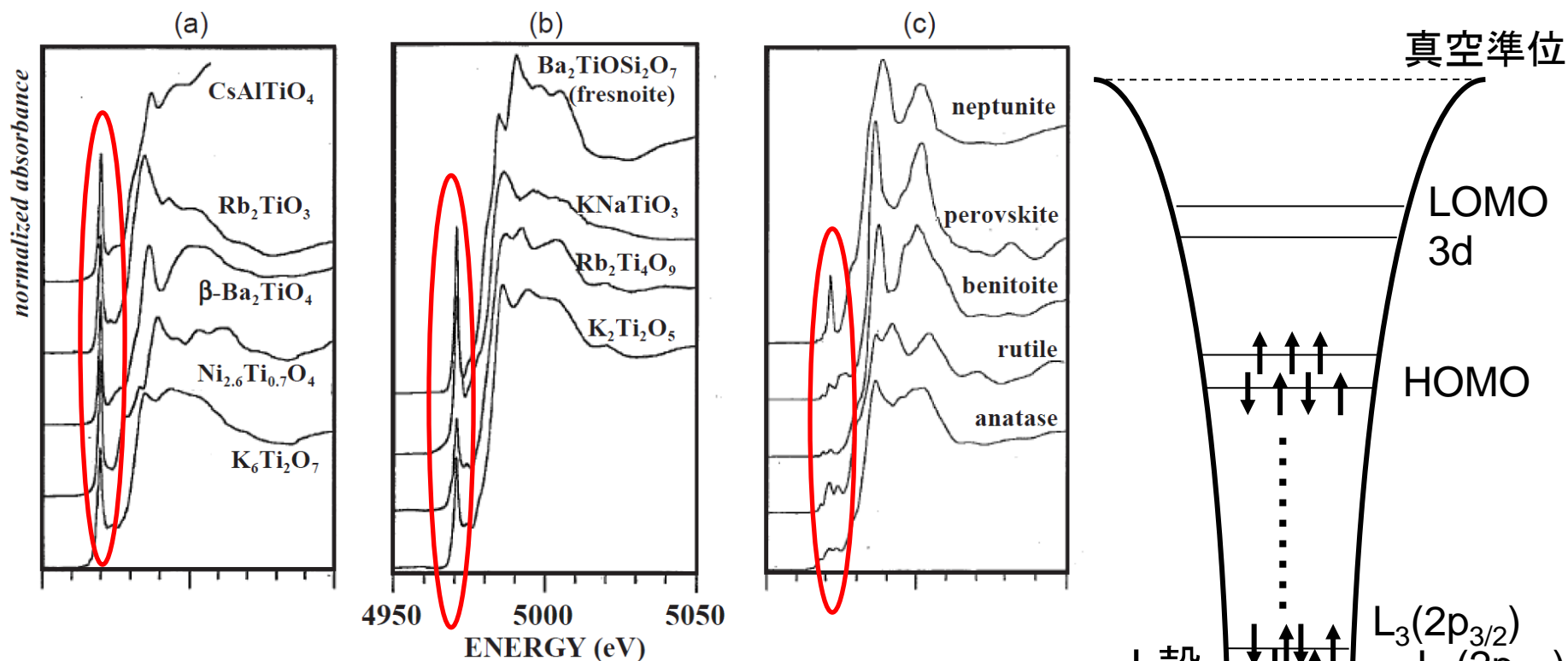


Fig.1 Ti K-edge XANES spectra of titanium oxides containing four (a), five (b) and six coordinated Ti (c). (Reprinted from F.Farges *et al.*<sup>5)</sup>, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melt. 1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds" *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3023, © 1996, with permission from Elsevier.)

プレッジピークは何由来の吸収？

山本孝, X線分析の進歩, 第38集, 2007.

# 3d金属のXANES (K端)

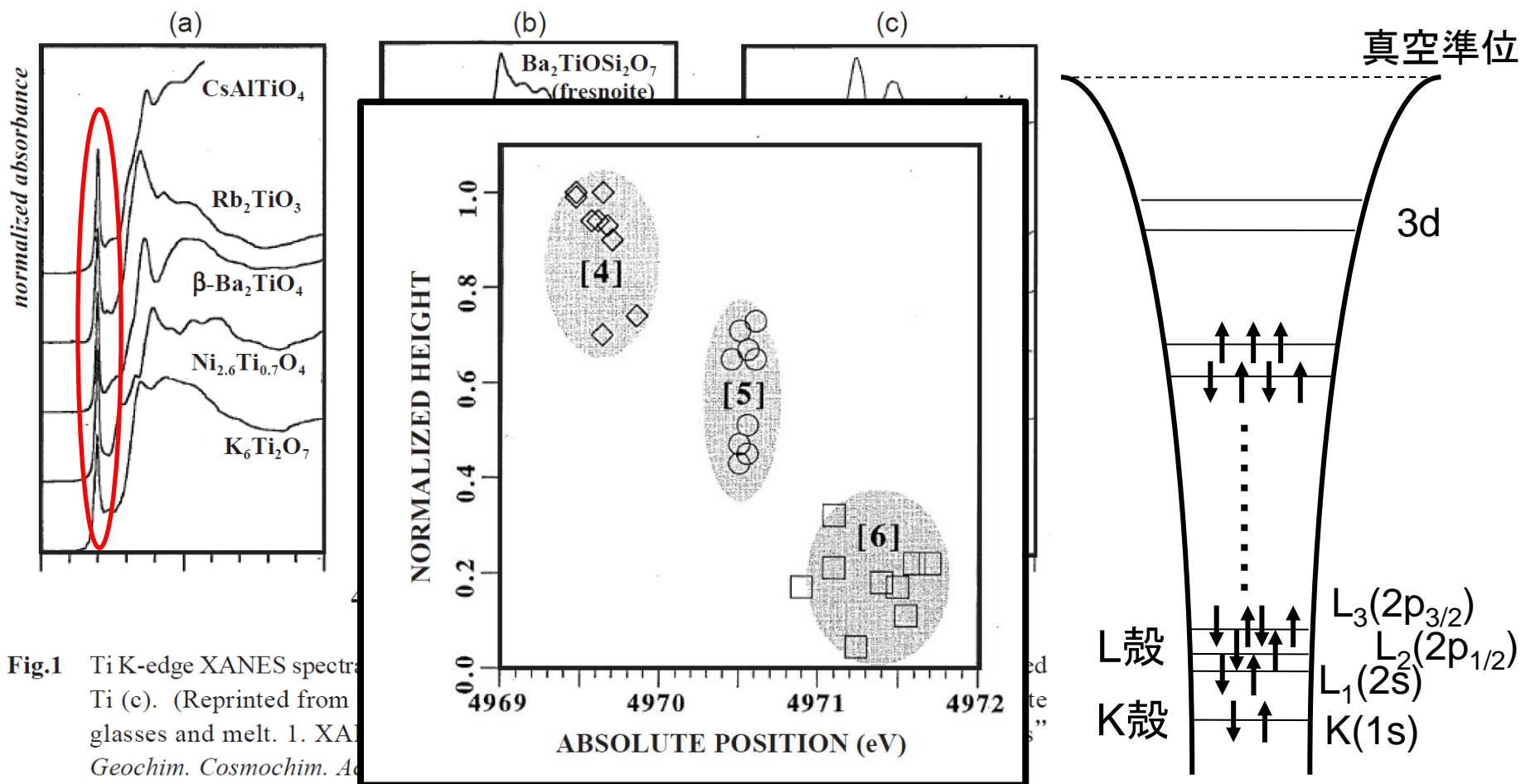


Fig.1 Ti K-edge XANES spectra of glasses and melt. 1. XANES spectra of Ti (c). (Reprinted from *Geochim. Cosmochim. Acta*)

配位数がピーク強度とエネルギー位置に影響

山本孝, X線分析の進歩, 第38集, 2007.

# 構造対称性と電子状態

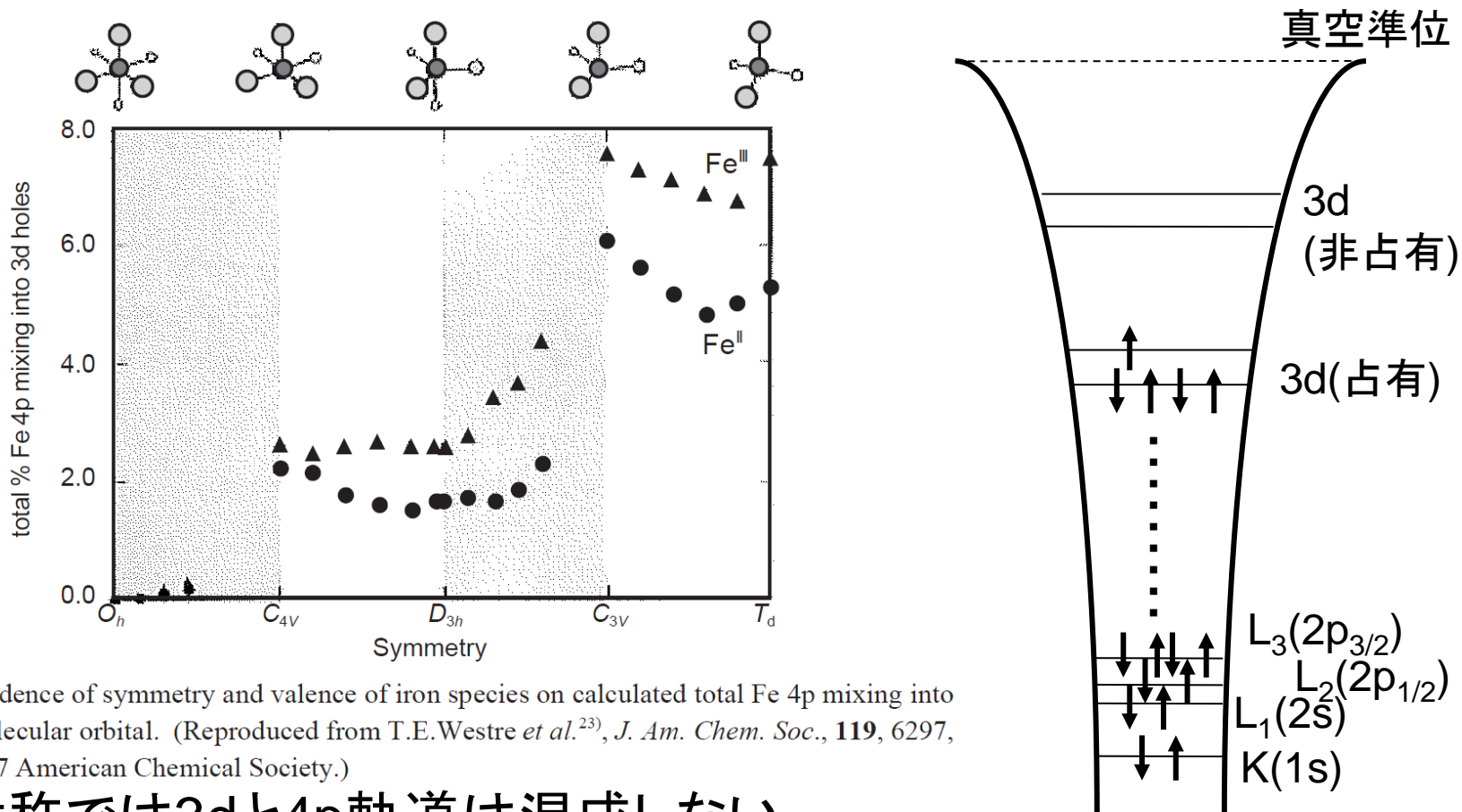


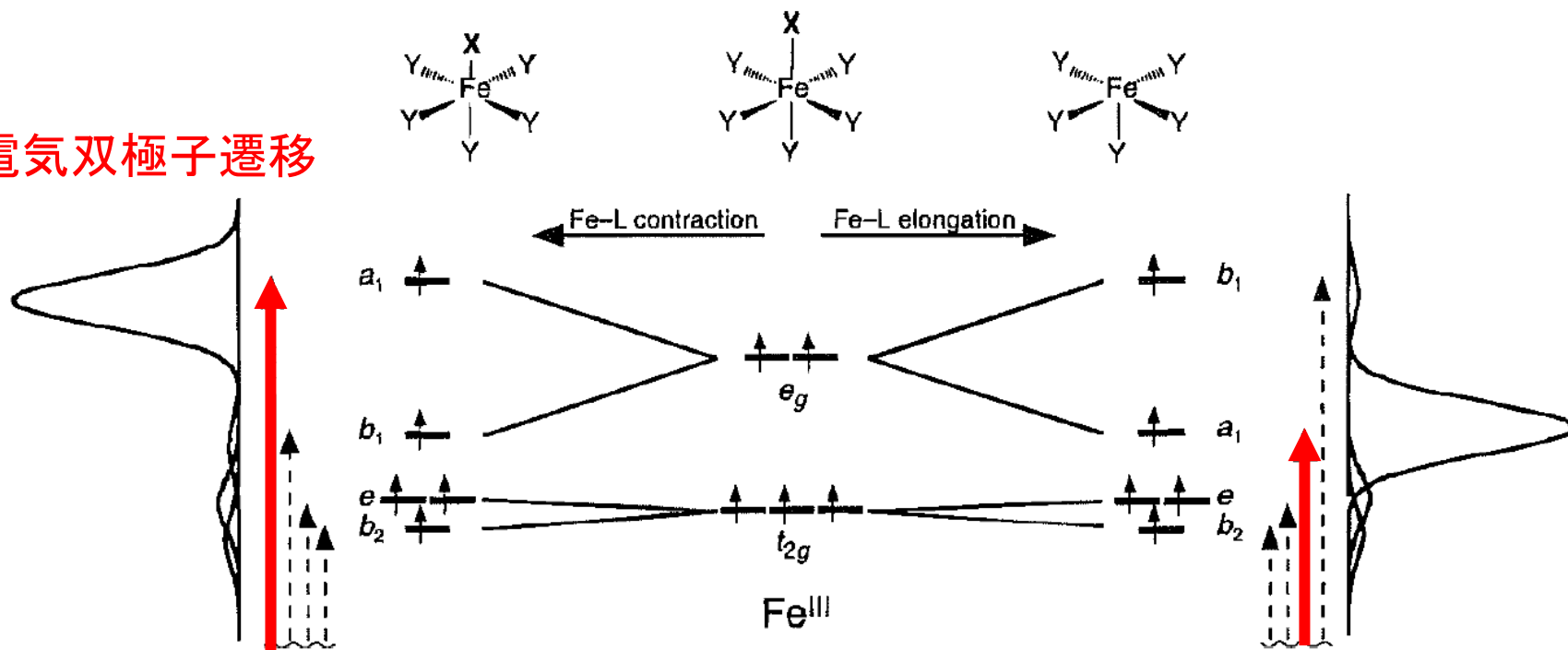
Fig.17 Dependence of symmetry and valence of iron species on calculated total Fe 4p mixing into 3d molecular orbital. (Reproduced from T.E.Westre *et al.*<sup>23)</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297, © 1997 American Chemical Society.)

$O_h$ 対称では3dと4p軌道は混成しない。

構造が歪み $T_d$ 対称に近くなると3d軌道に4p軌道が混成する。

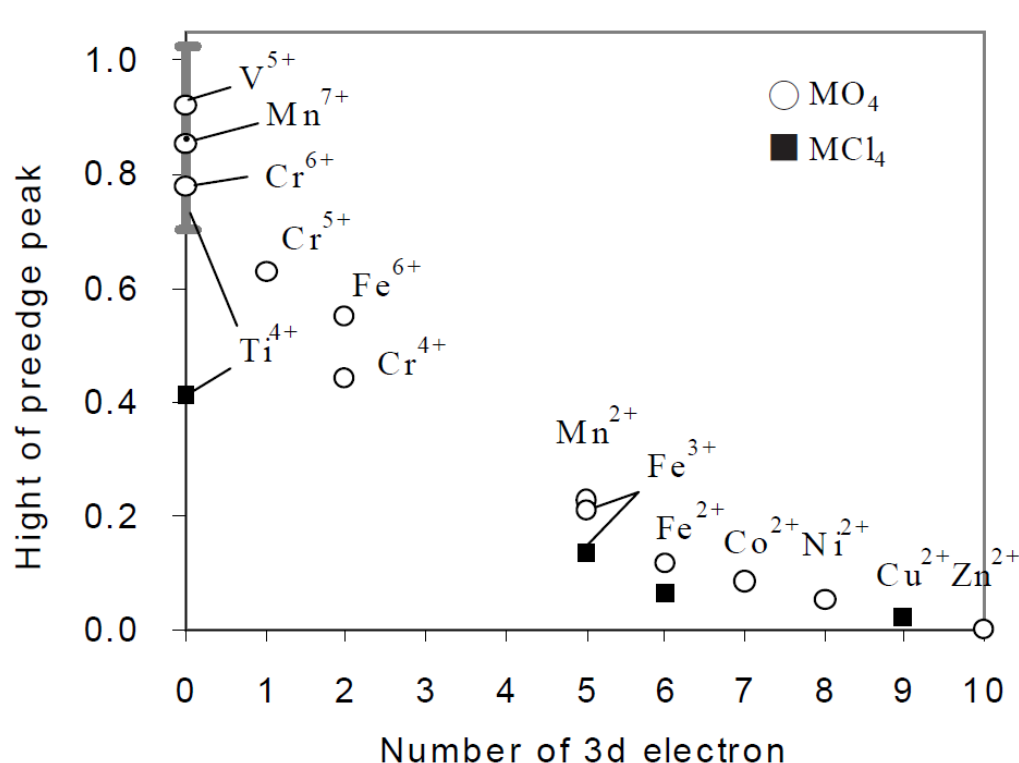
# 構造対称性と電子遷移

電気双極子遷移

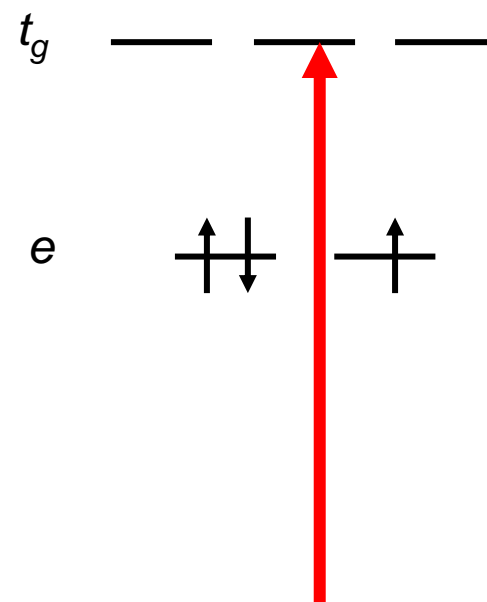


**Fig.18** Qualitative molecular orbital analysis based upon density functional final state calculations of ferric complexes. Dotted arrows: electric quadrupole transitions; solid arrows: electric dipole + quadrupole transitions. (Reprinted from T.E.Westre *et al.*<sup>23)</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297, © 1997 American Chemical Society.)

# 四配位種のプレエッジピークのd電子数依存性



$$\omega_{fi} \approx \left| \int \Psi_f \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \Psi_i d\tau \right|^2$$

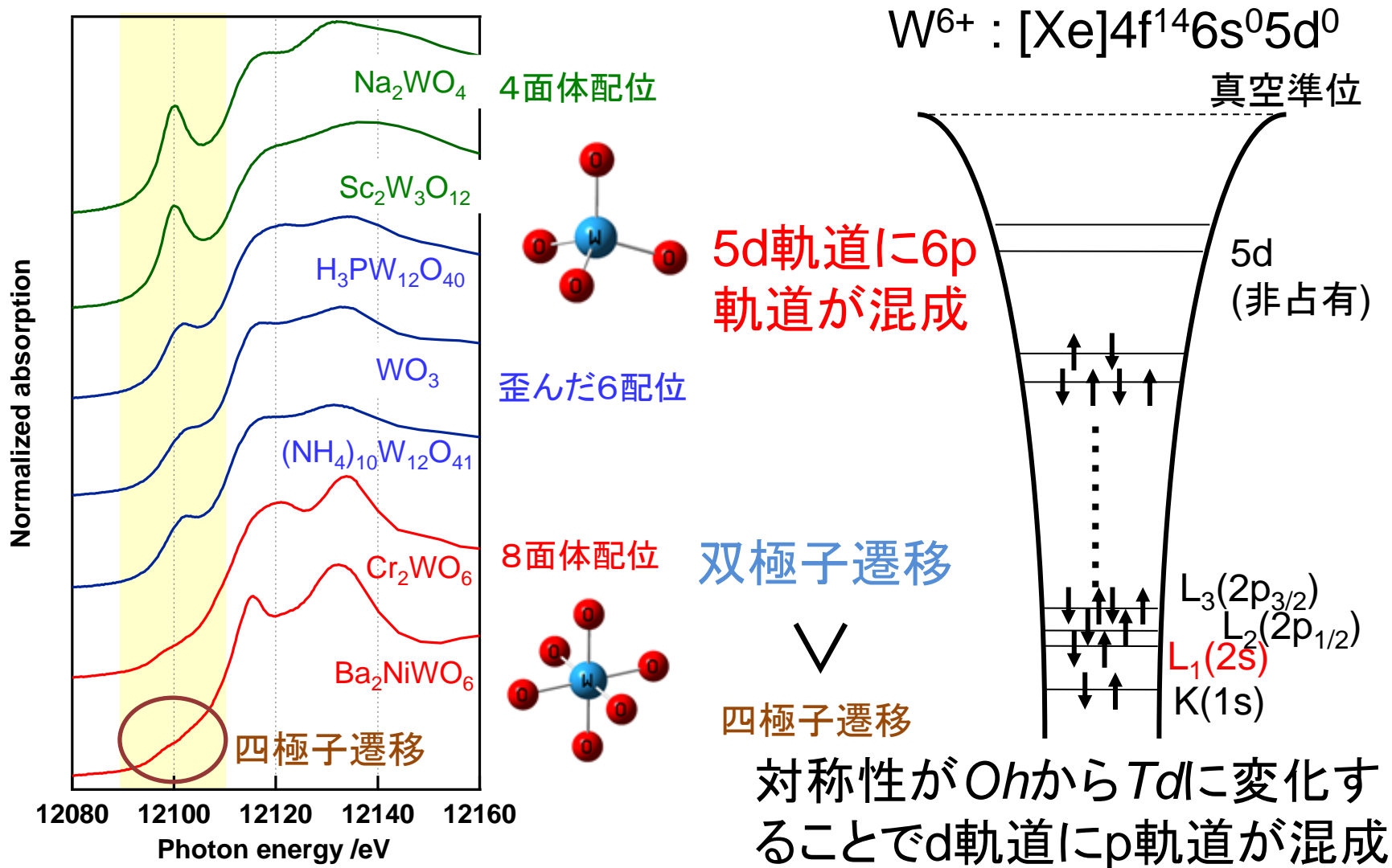


**Fig.15** Dependence of preedge peak height of tetrahedral compounds on the number of d-orbital.  
 Ti<sup>4+</sup>: ref.5 (chloride: ref.40), V<sup>5+</sup>: ref.30, Cr<sup>n+</sup>: ref.39, Mn<sup>2+</sup>: ref.35, Mn<sup>7+</sup>: ref.29, Fe<sup>2,3+</sup>: ref.6  
 (chloride: ref.23), Fe<sup>6+</sup>: ref.34, Co<sup>2+</sup>: ref.36, Ni<sup>2+</sup>: ref.7, Cu<sup>2+</sup>: ref.44, Zn<sup>2+</sup>: this work.

## d軌道の占有率と吸収強度に強い相関

山本孝, X線分析の進歩, 第38集, 2007.

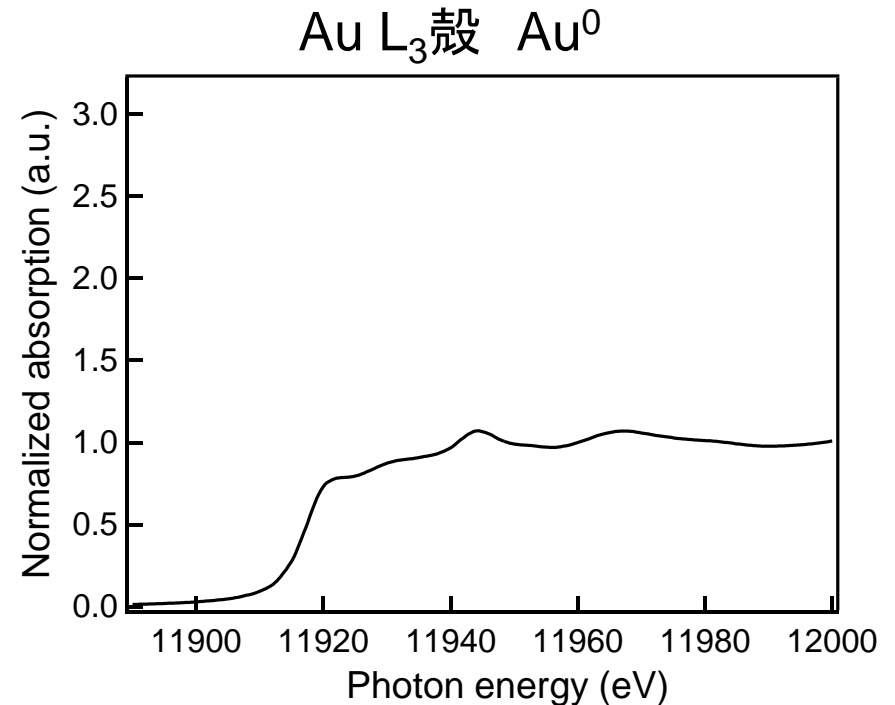
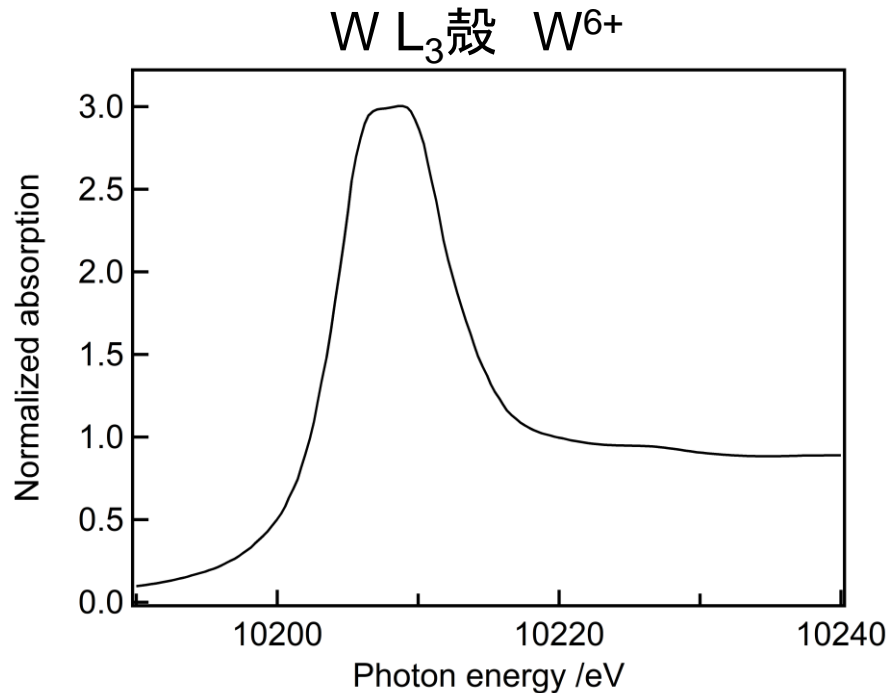
# プレッジピークと構造の対称性 (W $L_1$ 端)





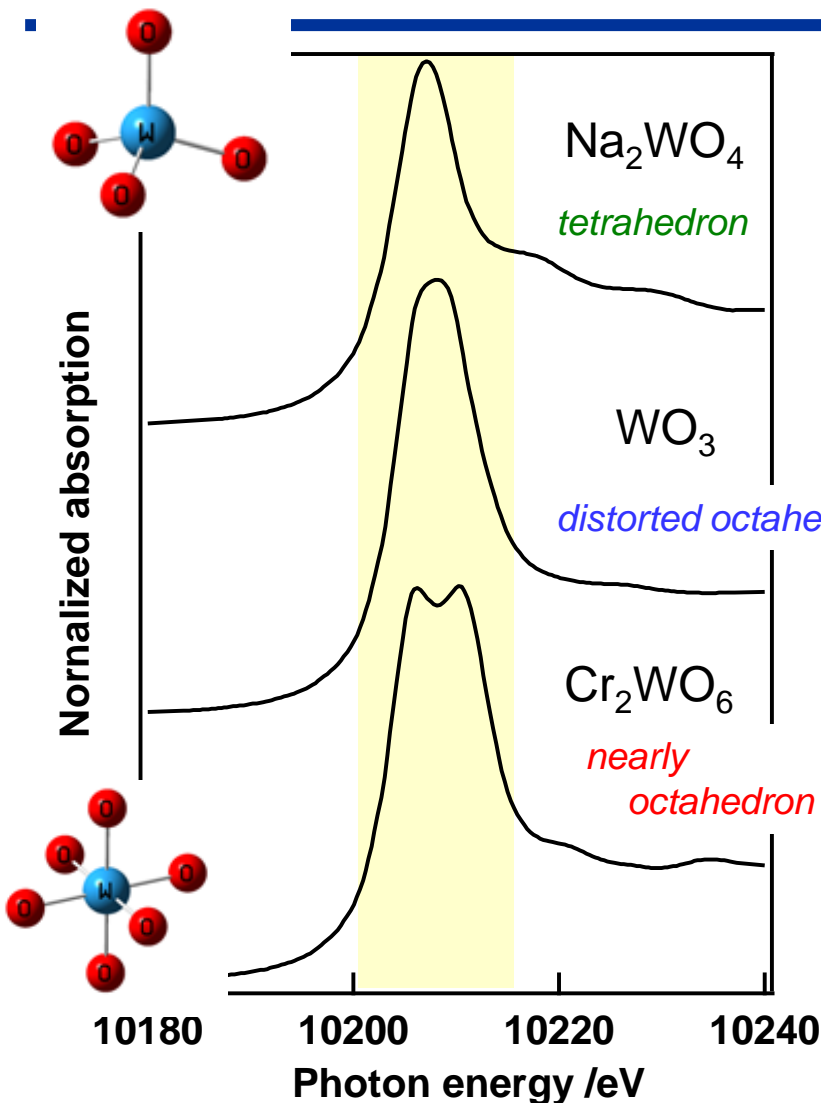
# White lineの強度

$2p \rightarrow 5d$  電子遷移(双極子遷移)



d軌道が空いている方が強度が高い。

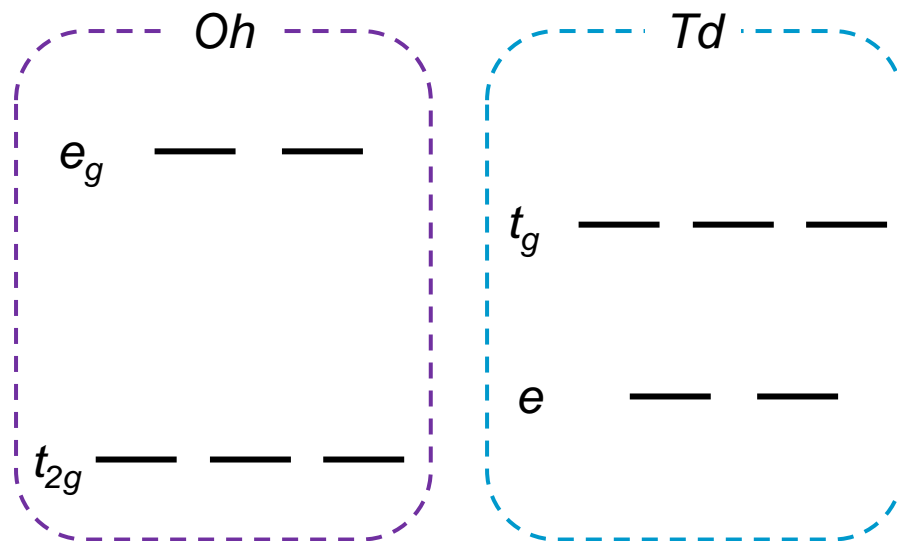
# XANES: white lineの分裂と対称性



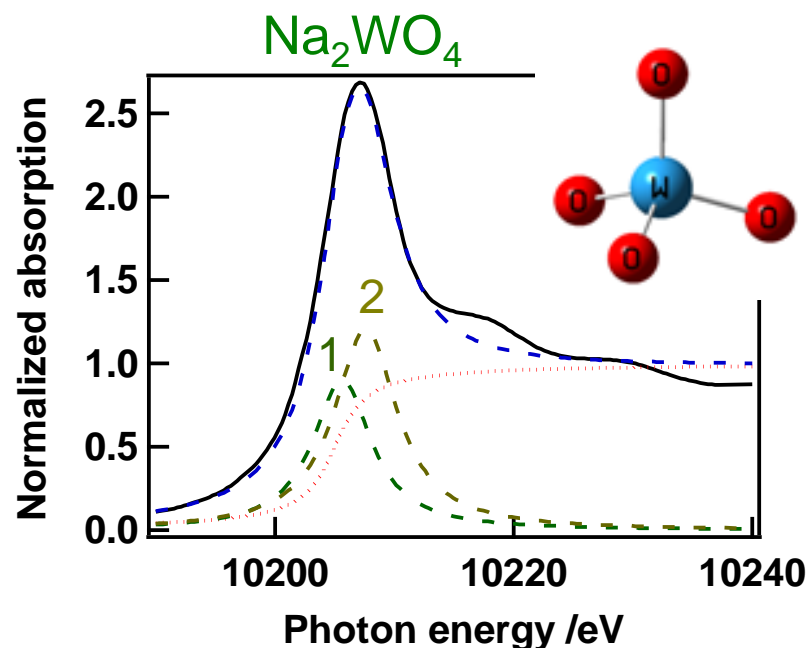
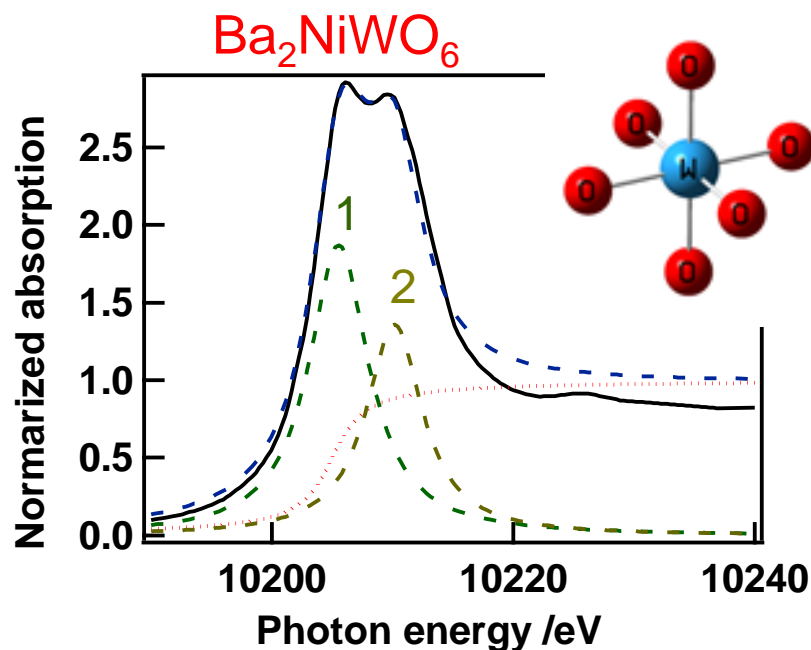
W  $L_3$ -edgeのwhite line

$2p \rightarrow 5d$  電子遷移(双極子遷移)

配位子場による5d軌道の分裂



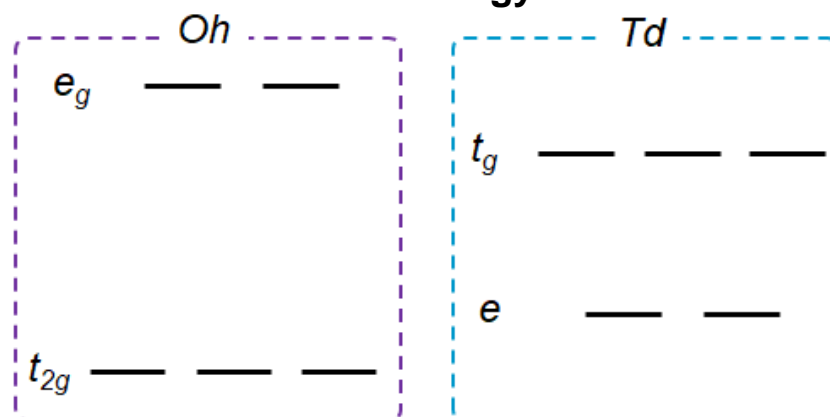
# XANESの解析: ピーク分離 W L<sub>3</sub>-edge



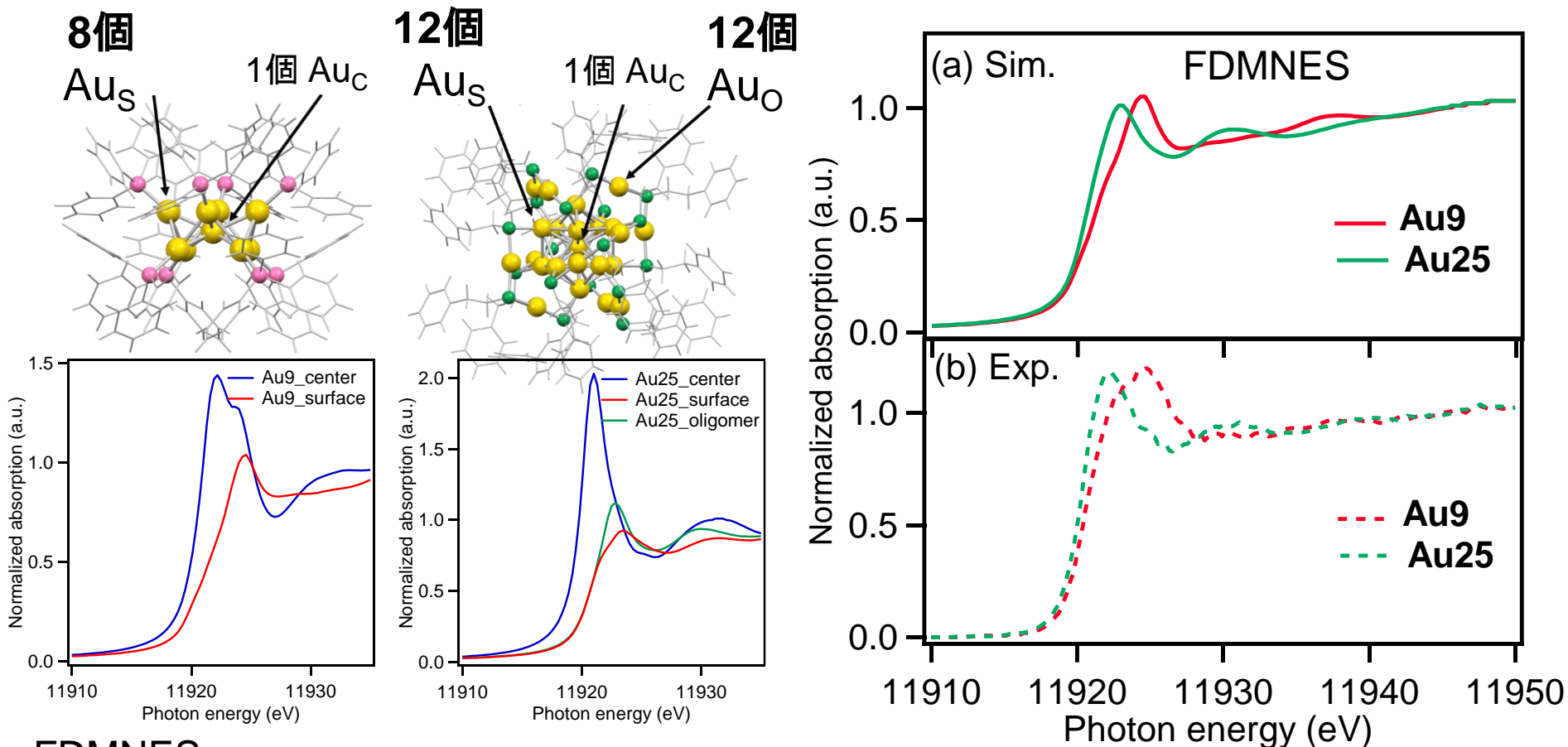
連続項の吸収 (atan関数)

空準位への電子遷移 (Lorentz関数)

**2p → 5d遷移**



# XANESシミュレーション



FDMNES

Finite Difference Method Near Edge Structure

(クラスター半径: 8.0 Å, グリッド: 0.3eV, Ecut = 1.0 eV)

---

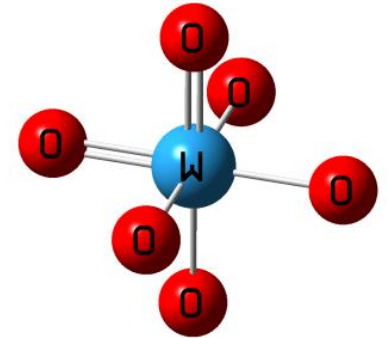
# EXAFS

---

# EXAFSの基本式

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

$$k = (2m(E - E_0)/\hbar^2)$$



$S_0^2$  : 多体効果による効果 (EXAFSの振幅を小さくする)

$N_j$  : j番目の散乱原子の個数

$F_j(k)$  : j番目の散乱原子の後方散乱強度 (光電子波の散乱の大きさ)

$\sigma_j^2$  : j番目の散乱原子の位置の揺らぎの大きさ ( Debye-Waller因子 )

$r_j$  : j番目の散乱原子の吸収原子からの距離

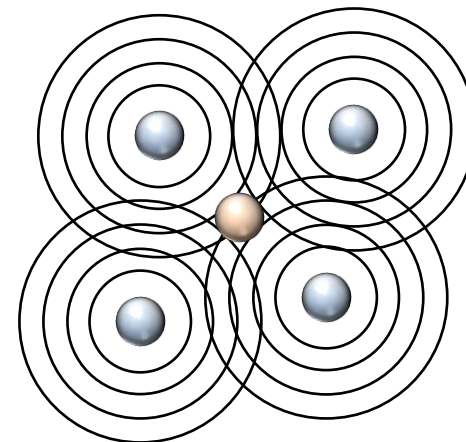
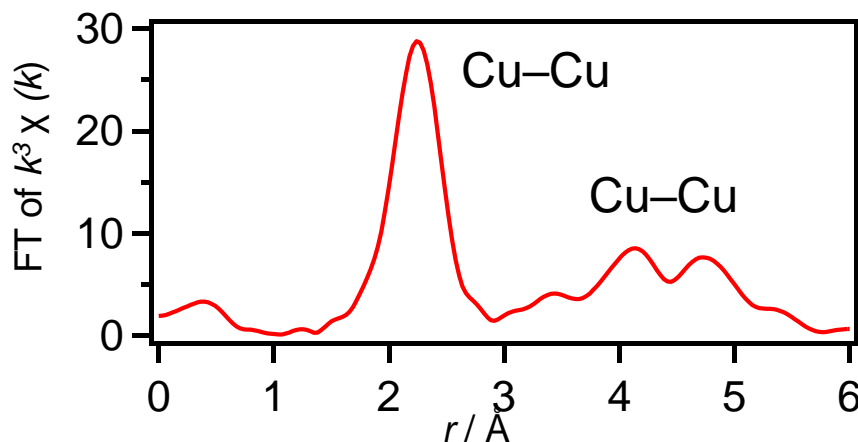
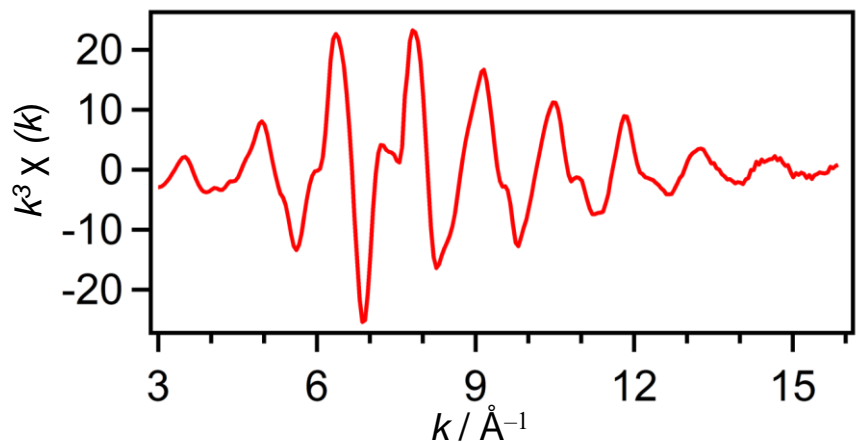
$\phi_j(k)$  : j番目の散乱原子による光電子波の位相の変化

$S_0^2, F_j(k), f_j(k)$  は理論計算により求めるのが一般的

# EXAFS

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

Cu foil



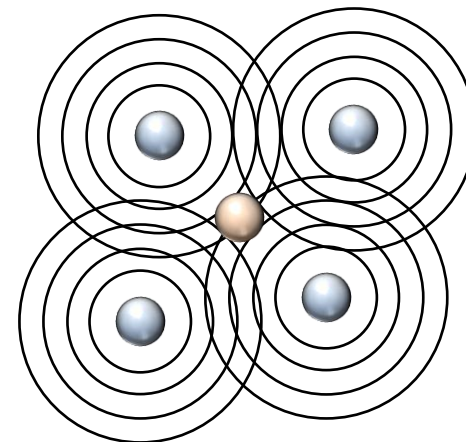
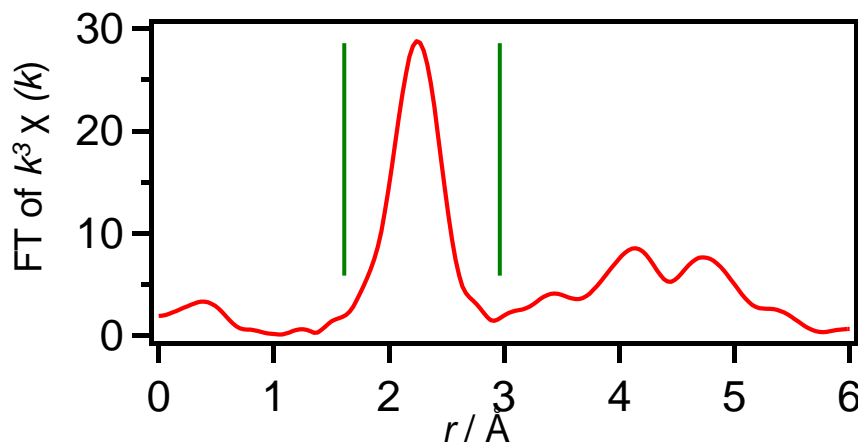
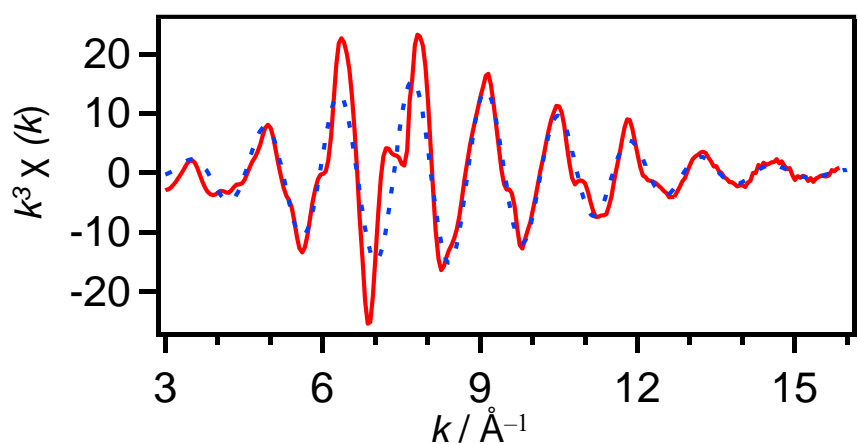
フーリエ変換

光電子の波数に対する情報から原子間距離に対する情報に変換する。これにより、注目している原子からの動径分布関数に相当する情報を得ることができる。

# EXAFS

Cu foil

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



逆フーリエ変換

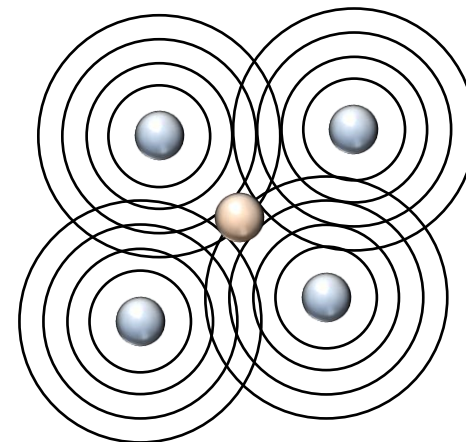
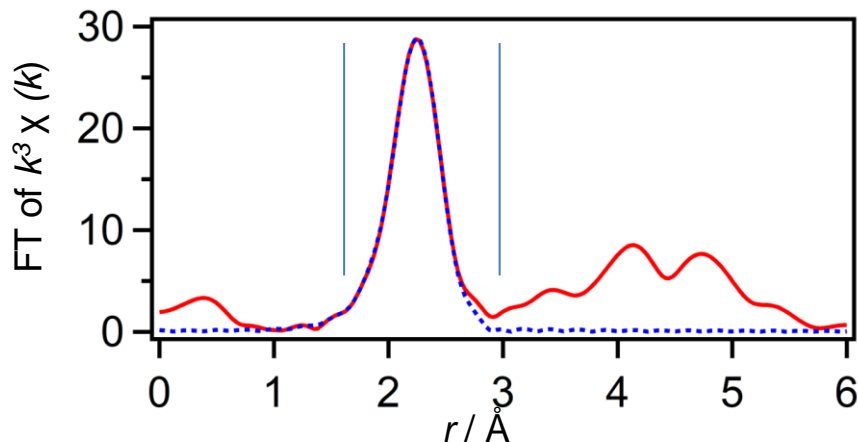
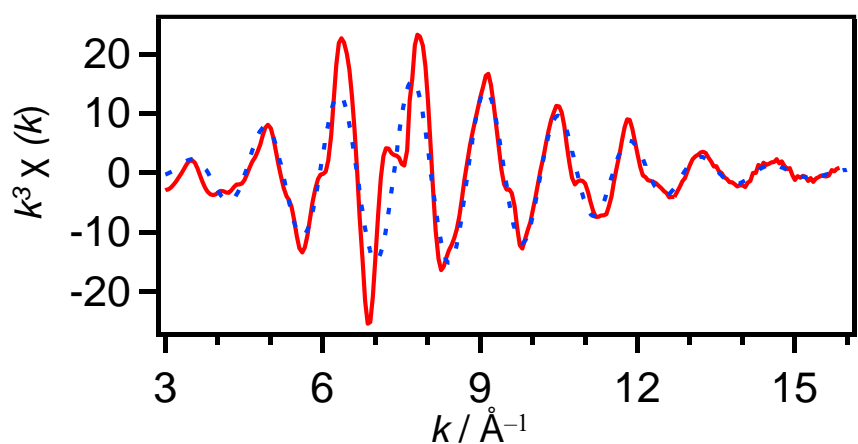
一番短いCu-Cuについて  
逆フーリエ変換をかける。



# EXAFS

Cu foil

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



フーリエ変換

平均配位数CN:  $10.8 \pm 0.2$

原子間距離  $r$ :  $2.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$

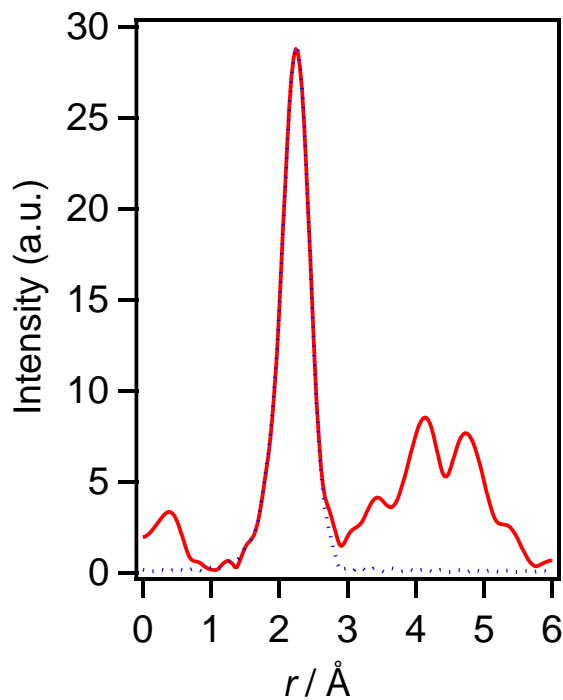
デバイザー因子:  $0.008 \pm 0.001 \text{ \AA}$

Rファクター: 1.0%

# EXAFSから得られる情報

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

フーリエ変換スペクトル

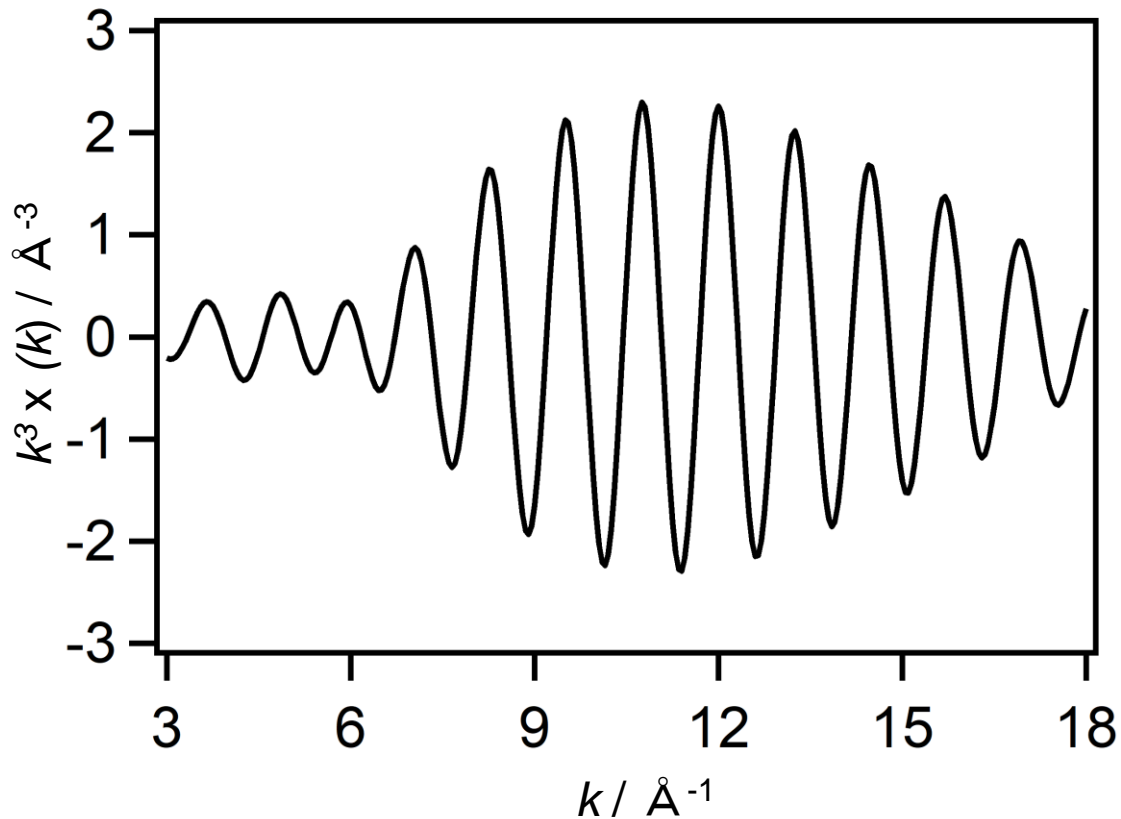


- 目的原子の周りの局所構造
  - 原子間距離: 精度  $\sim 0.01 \text{ \AA}$  (相対的)
  - 配位数:  $\sim \pm 10 \%$
  - 元素種:
    - 周期表で一段以上離れているものは区別
  - モデル構造の判定: 一意的ではない
- 位置の揺らぎ
  - 熱振動
  - 非対称性

# EXAFSスペクトル

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

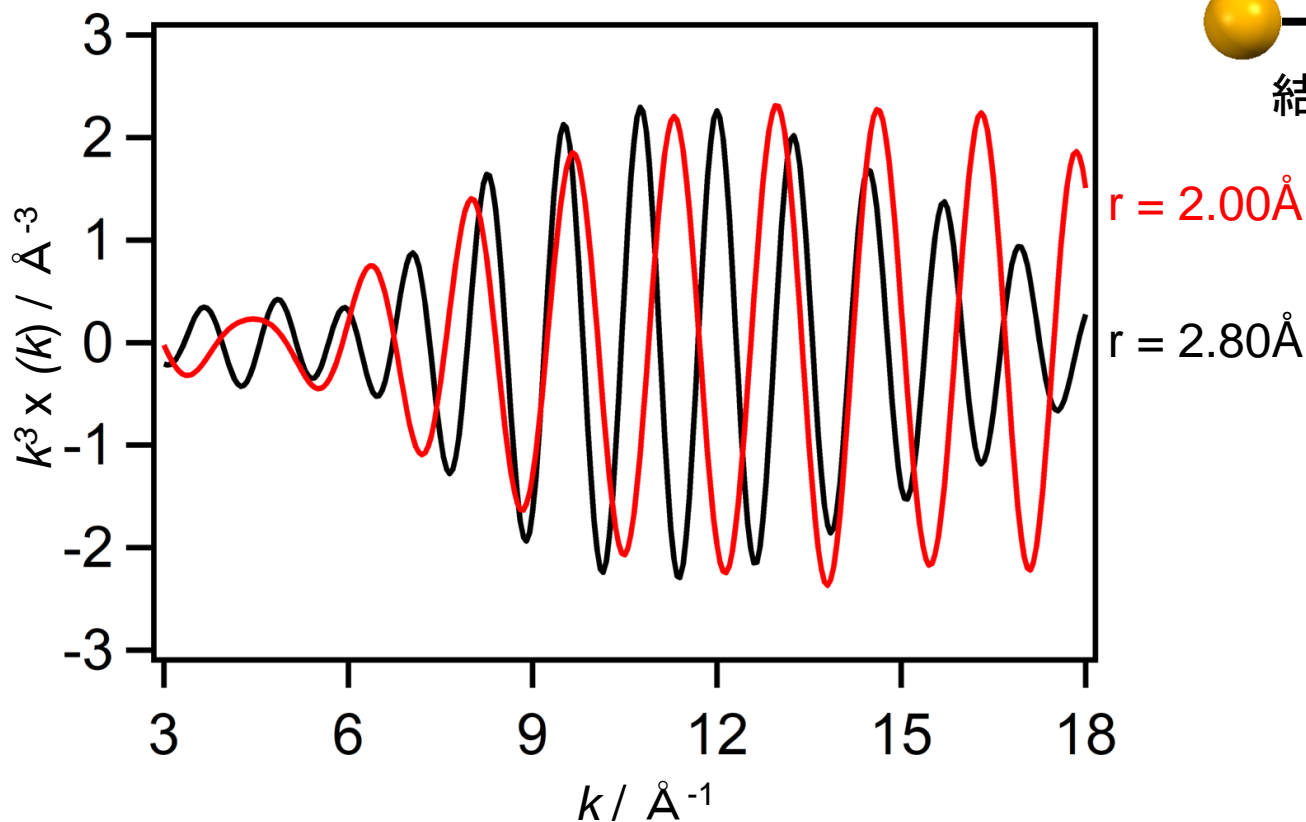
Au foil



# EXAFSの基本式：結合長

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

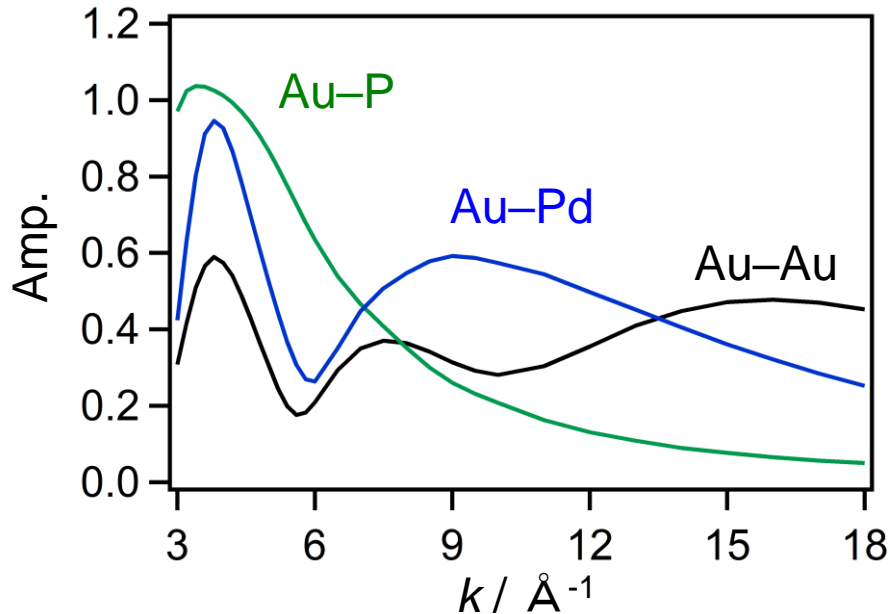
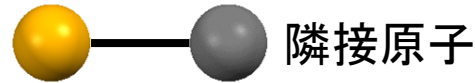
Au foil



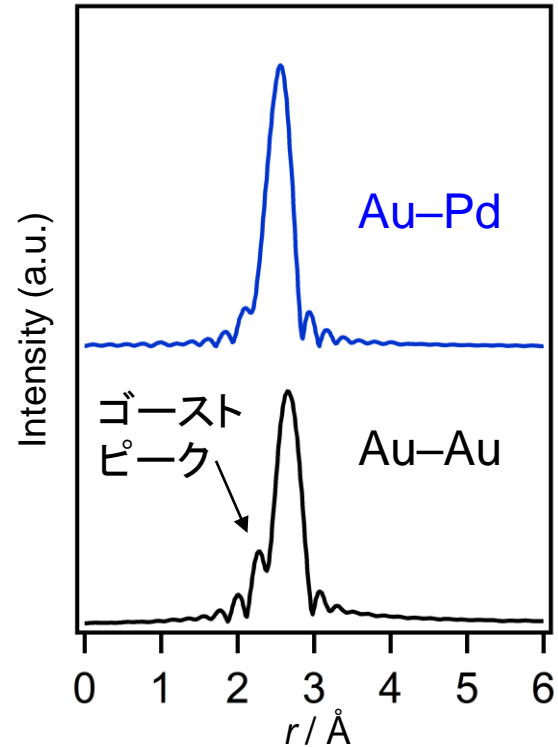
# EXAFSの基本式:後方散乱関数

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

後方散乱関数の影響



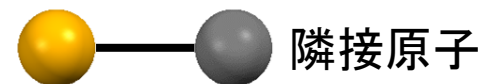
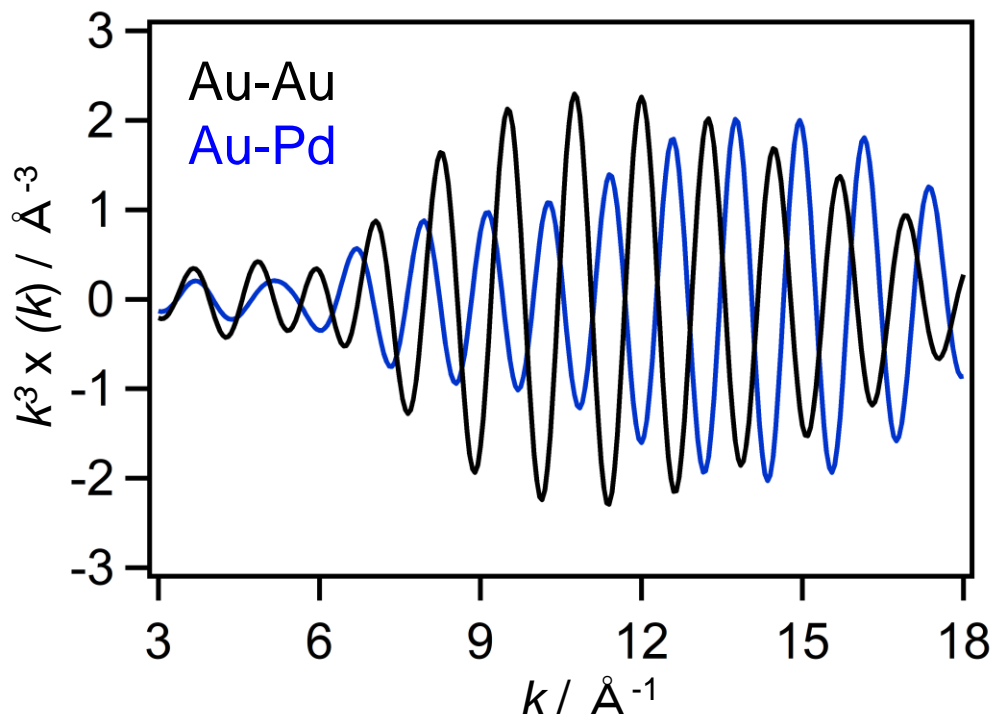
Fe K-edgeでの散乱原子を変えた時の散乱強度 $F(k)$ 、元素識別の目安



# EXAFSの基本式:位相シフト

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

位相シフトの影響



結合長: 2.80 Å

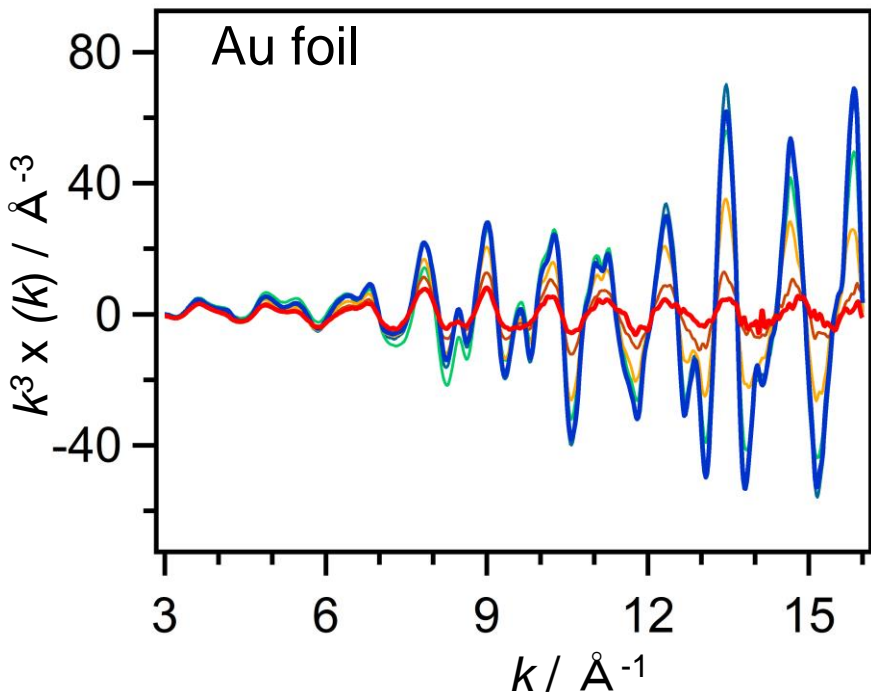
結合数: 1

DW: 0.06

隣接原子によって位相が逆転する. EXAFS振動を打ち消しあう可能性あり.

# EXAFSの基本式:デバイワラー因子

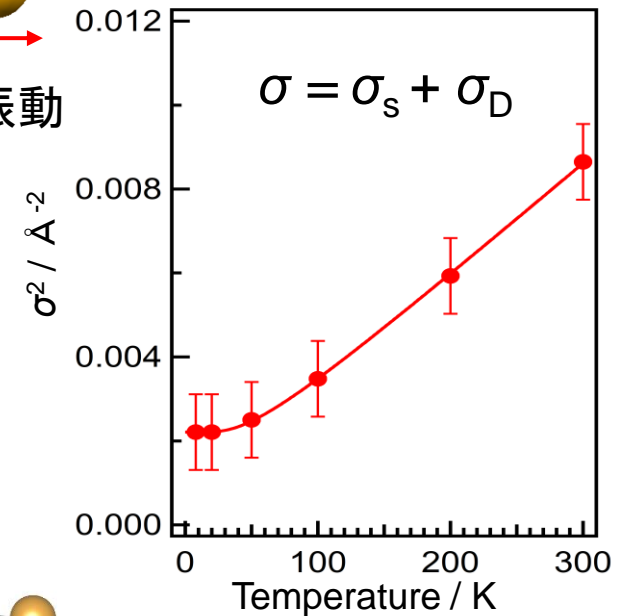
$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$



熱振動によりEXAFSの強度が減少

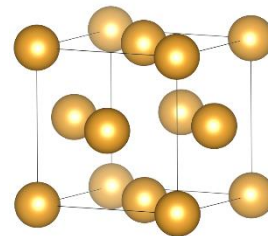


DW因子の温度依存性



$\sigma_s$ : 静的なDW因子 (位置のずれ)

$\sigma_D$ : 動的なDW因子 (熱振動)



# EXAFSの式:非対称性

EXAFSの基本式

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

動径分布関数に非対称性が存在する場合の式

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2C_2 k^2 + 2/3 C_4 k^4)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k) - 4/3 C_3 k^3)$$

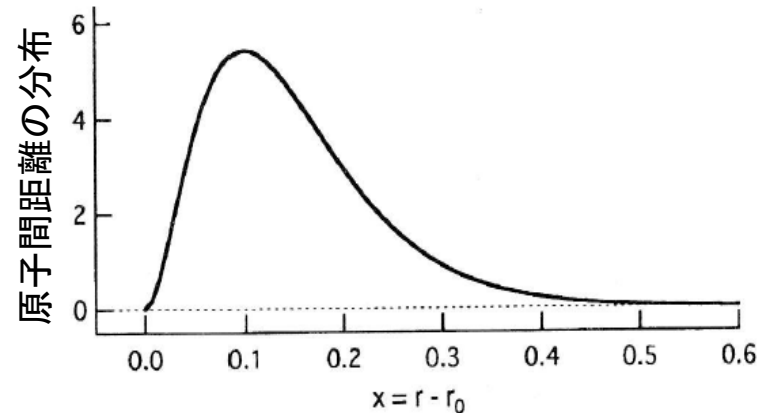
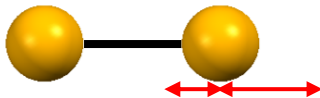
$C_2$ : 結合方向の振動 (熱振動,  $\sigma^2$ )



$C_3$ : 結合方向に対して垂直方向への振動



$C_4$ : ガウス分布の非対称広がりに





# EXAFSの式:非対称性

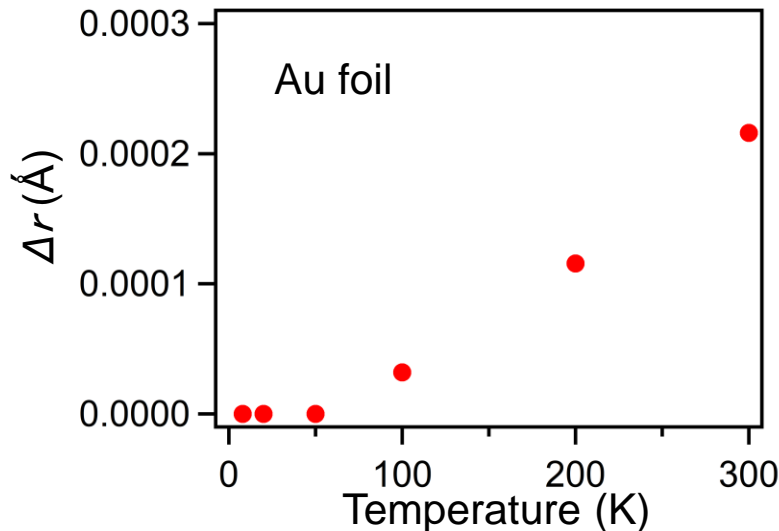
動径分布関数に非対称性が存在する場合の式

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2C_2 k^2 + 2/3 C_4 k^4)}{k r_j^2} \sin(2k r_j + \phi_j(k) - 4/3 C_3 k^3)$$

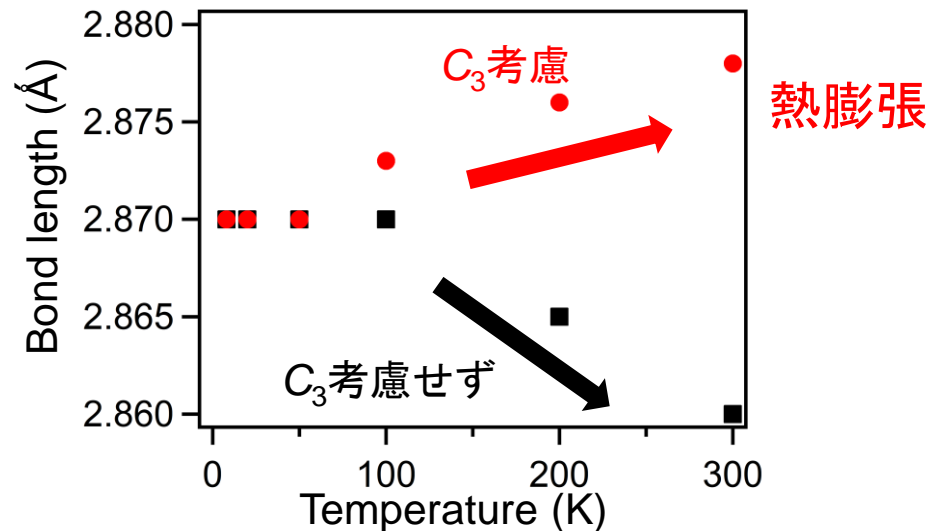
$C_3$ が結合長に及ぼす効果



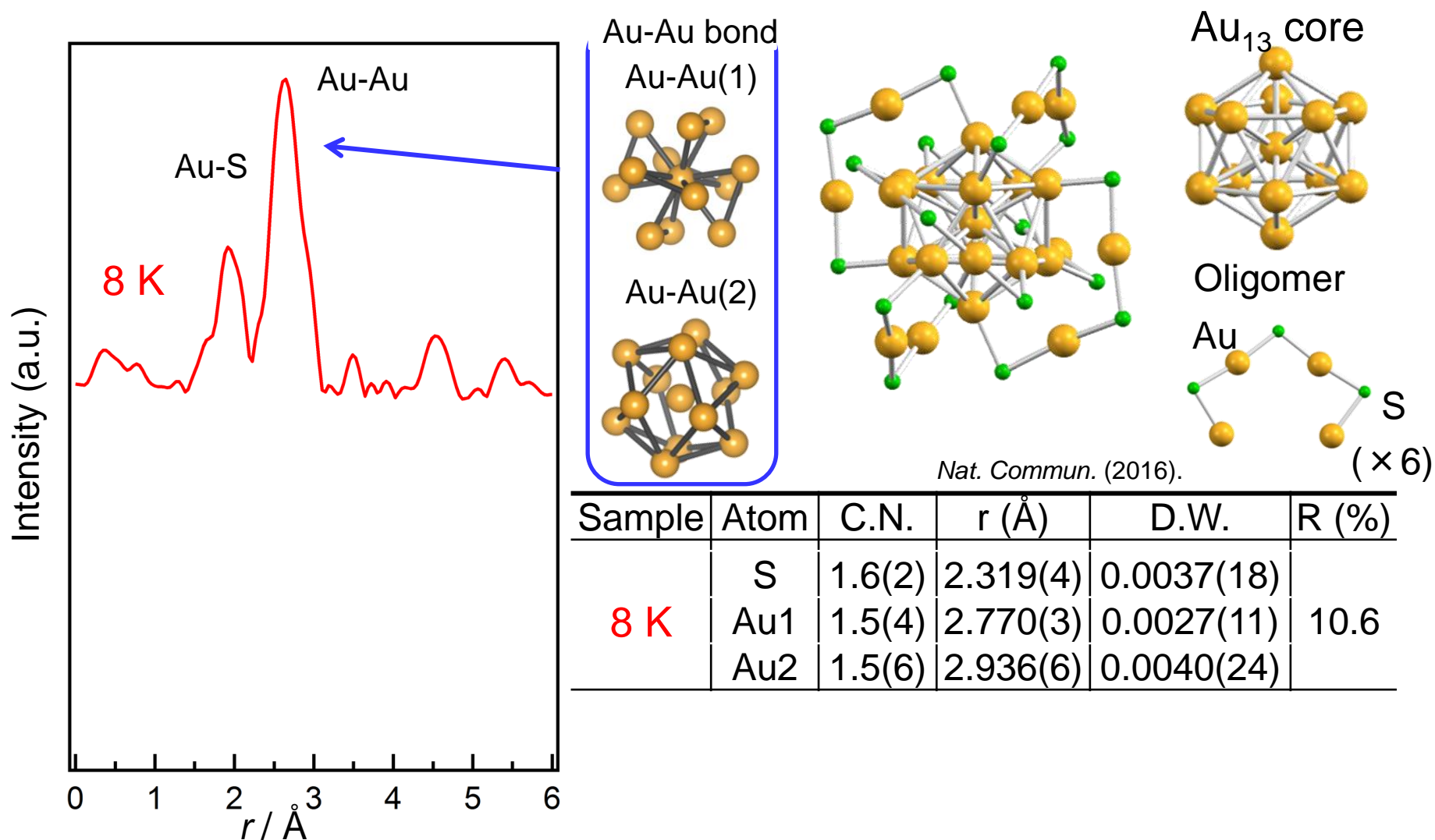
$C_3$ の温度依存性



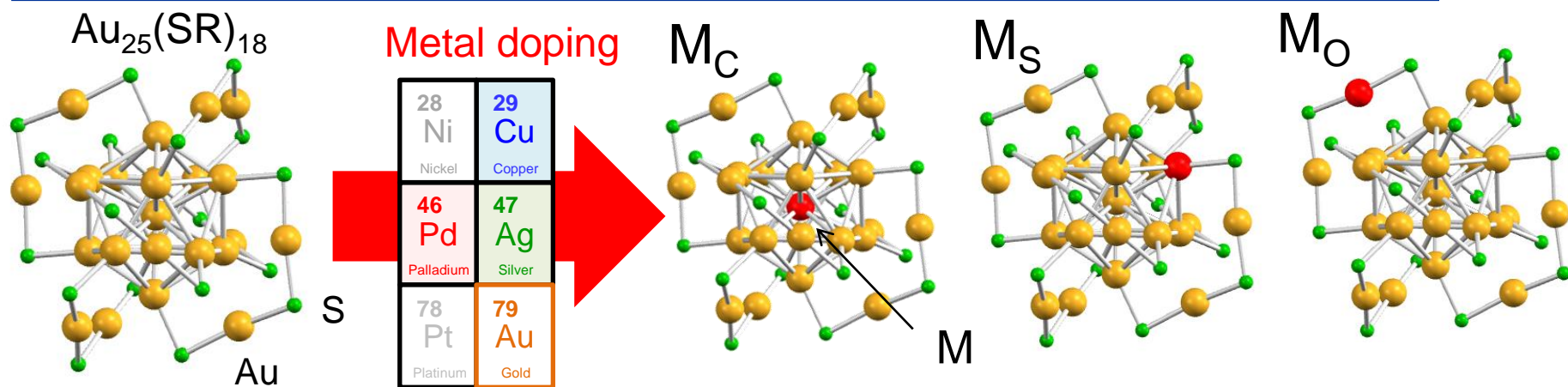
Au-Au結合長の温度依存性



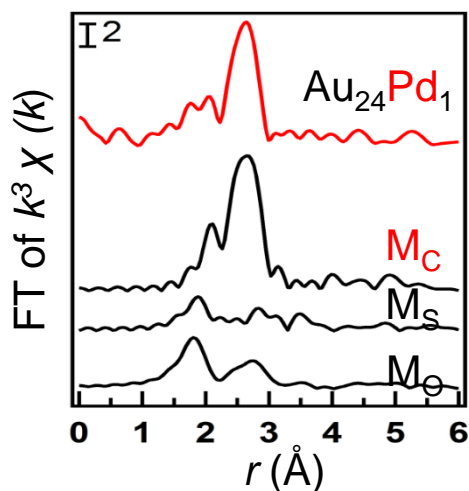
# Au L<sub>3</sub>-edge FT-EXAFS of Au<sub>25</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub>



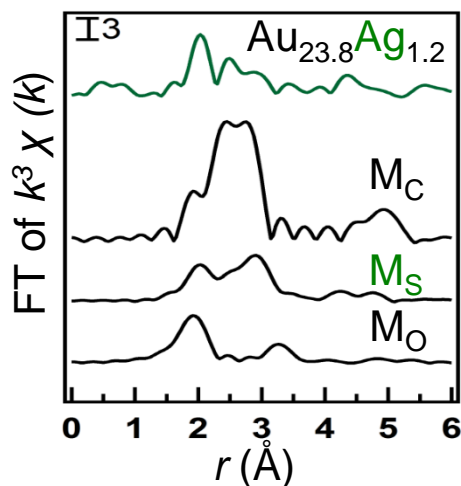
# Dopant location of bimetallic clusters



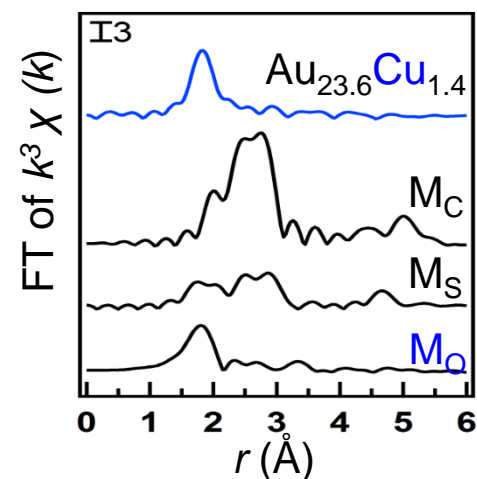
$Au_{24}Pd_1(SC_{12}H_{25})_{18}$   
Pd K-edge FT-EXAFS



$Au_{23.8}Ag_{1.2}(SC_2H_4Ph)_{18}$   
Ag K-edge FT-EXAFS



$Au_{23.6}Cu_{1.4}(SC_2H_4Ph)_{18}$   
Cu K-edge FT-EXAFS



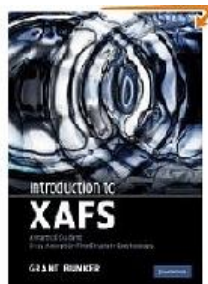
# XAFSの教科書



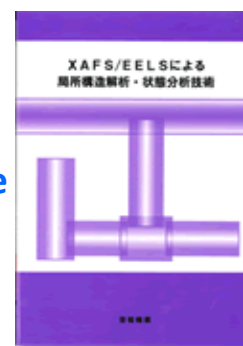
- X線吸収分光法 -XAFSとその応用-  
太田俊明編(アイピーシー)



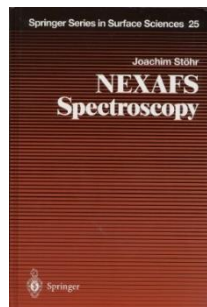
- XAFSの基礎と応用-  
日本XAFS研究会編(講談社)



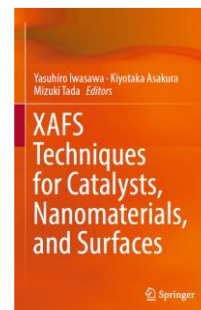
- Introduction to XAFS  
-A Practical Guide to X-ray Absorption Fine  
Structure Spectroscopy-  
Grant Bunker



- XAFS/EELSによる局所構造  
解析・状態分析技術、  
渡部孝他  
(情報機構)  
■企業の研究者向け



- NEXAFS Spectroscopy  
[Joachim Stöhr](#)



- XAFS Techniques for  
Catalysts, Nanomaterials,  
and Surfaces  
Y. Iwasawa, K. Asakura,  
M. Tada

---

# TOPICS

---

1. XAFSについて
2. XAFSスペクトルの解析
  - 2-1. XANES
  - 2-2. EXAFS
3. XAFS解析ソフト:xTunes の紹介

# 解析ソフト

- Atena (フリーの解析ソフト)

<https://bruceravel.github.io/demeter/>



- Rex2000 (Rigaku): サポートは終了

<https://www.rigaku.com/ja/products/xrd/software/rex2000>



- xTunes (フリーの解析ソフト)

京都大学の田中庸裕先生, 朝倉先生と共同開発 (製作は科技研(株))

<https://www.xtunes.jp/>

“xTunes: a new XAS processing tool for detailed and on-the-fly analysis”,  
H. Asakura, S. Yamazoe\*, T. Misumi, A. Fujita, T. Tsukuda, T. Tanaka,  
*Radiat. Phys. Chem., in press.*



# xTunes

<https://www.xtunes.jp/>

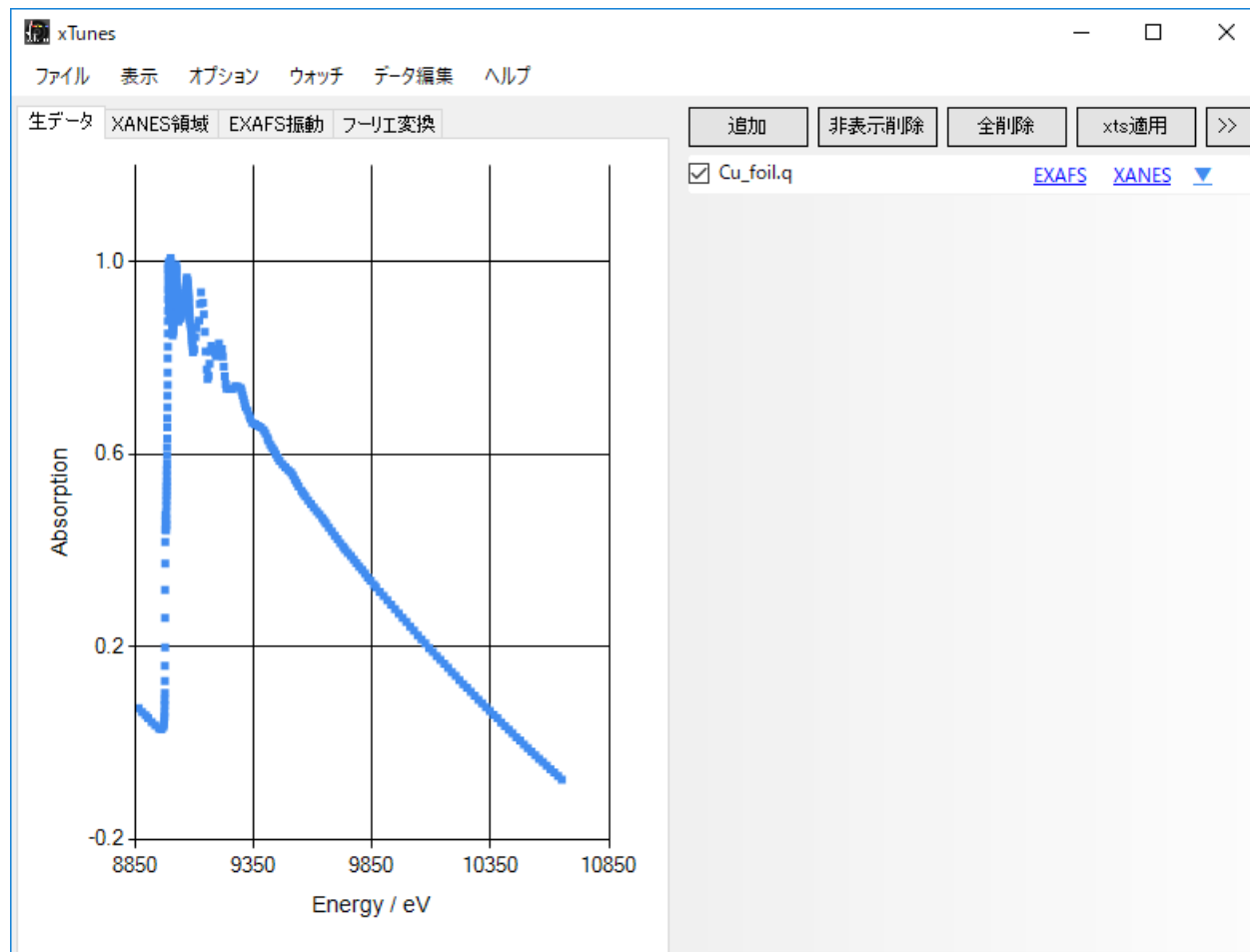
The image shows a screenshot of the xTunes website and its software interface. The website has a blue background with the xTunes logo in the top left and navigation links for 'トップページ', '機能', and 'ダウンロード' in the top right. The main heading is 'xTunes' with the tagline '詳細かつ高速度に処理する新しいXAS解析ソフトウェア'. A button labeled 'ダウンロードはこちら' is centered below the text. Below the website content is a screenshot of the xTunes software window. The window title is 'xTunes' and it has a menu bar with 'File', 'View', 'Option', 'Watch', 'Edit Data', and 'Help'. The interface includes a tabbed view with 'Raw Data', 'XANES Field', 'EXAFS Vib.', and 'FT'. The 'Raw Data' tab is active, showing a plot of 'Absorption' versus energy (eV) from 11600 to 14200. The plot displays a blue line representing the raw data and a red line representing the analyzed data. To the right of the plot is a list of analyzed files with checkboxes and dropdown menus for 'EXAFS' and 'XANES'.

File Name	EXAFS	XANES
<input checked="" type="checkbox"/> Au_10K_AuL3.d003_analyzed.xts	EXAFS	XANES
<input checked="" type="checkbox"/> Au_50K_AuL3.d003_analyzed.xts	EXAFS	XANES
<input checked="" type="checkbox"/> Au_100K_AuL3.d000_analyzed.xts	EXAFS	XANES
<input checked="" type="checkbox"/> Au_200K_AuL3.d003_analyzed.xts	EXAFS	XANES
<input checked="" type="checkbox"/> Au_300K_AuL3.d000_analyzed.xts	EXAFS	XANES

ESICB(実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点)で開発

# xTunesを使った解析

## 解析初期画面

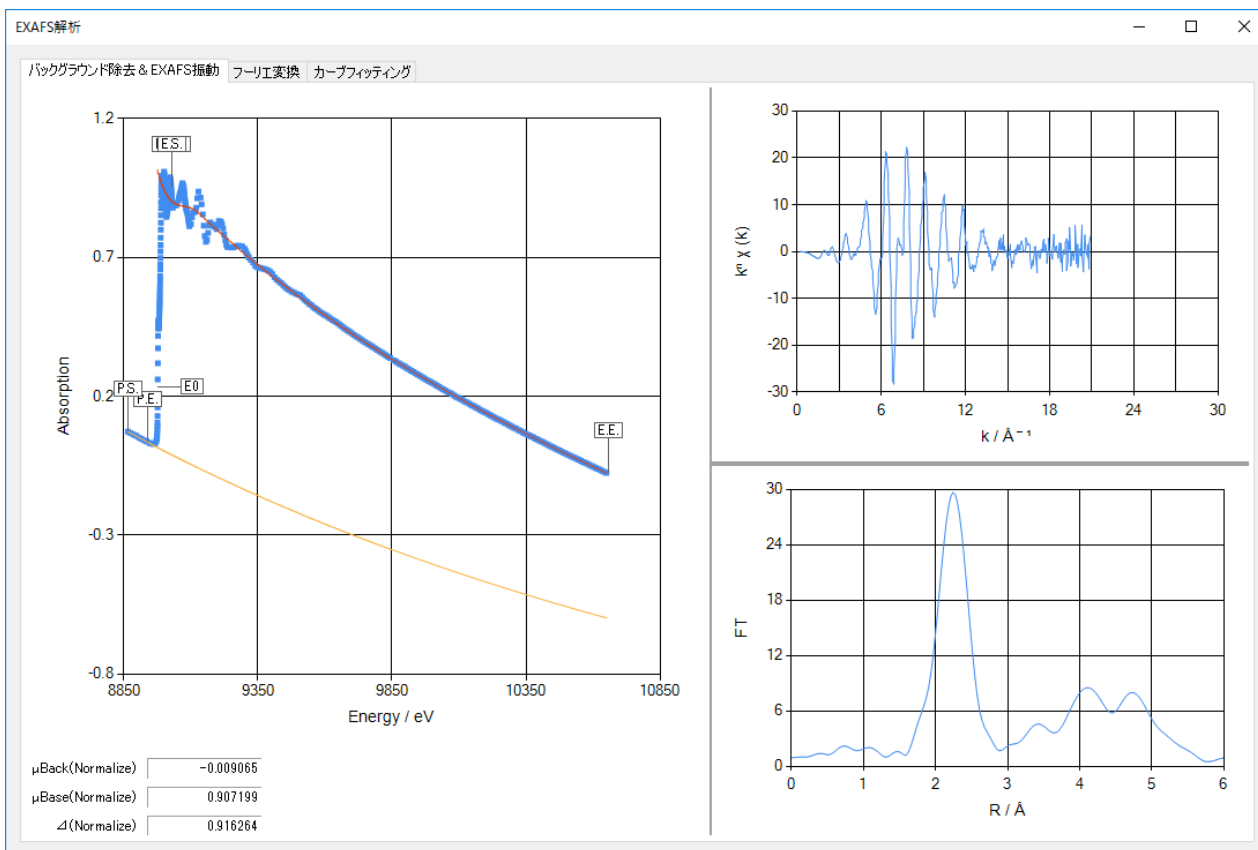


データの読み込み



# xTunesを使った解析

## ベースの差し引き



バックグラウンド処理

PreEdgeBG    吸収端    EXAFS BG    規格化    kの重み    一覧

プレッジバックグラウンド

B.G. Method    Victoreen

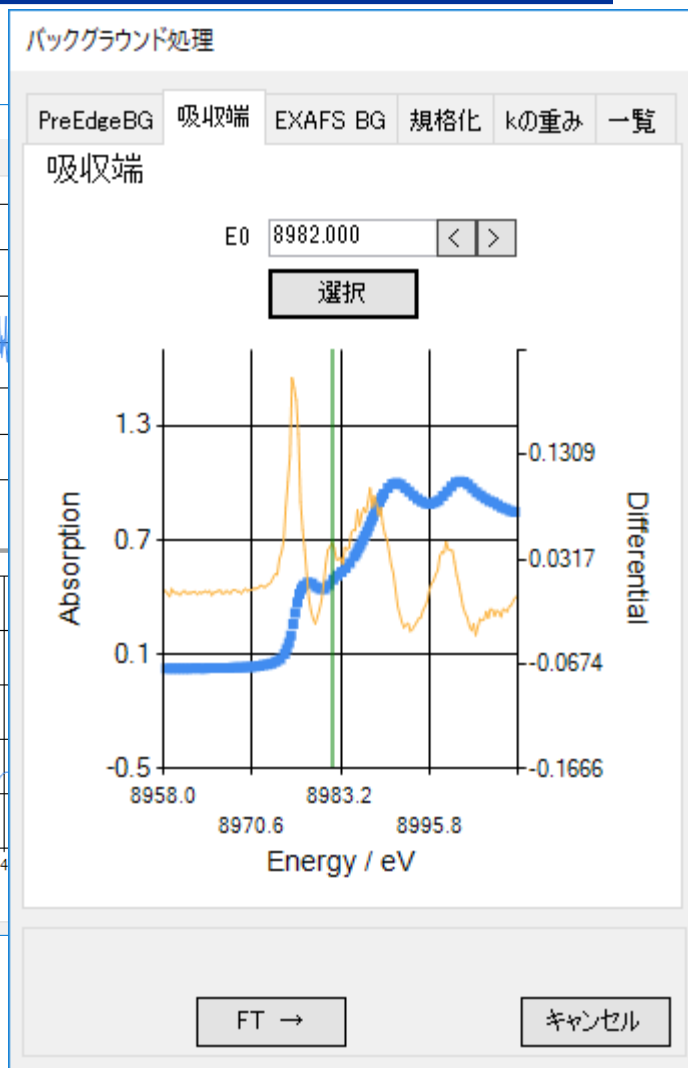
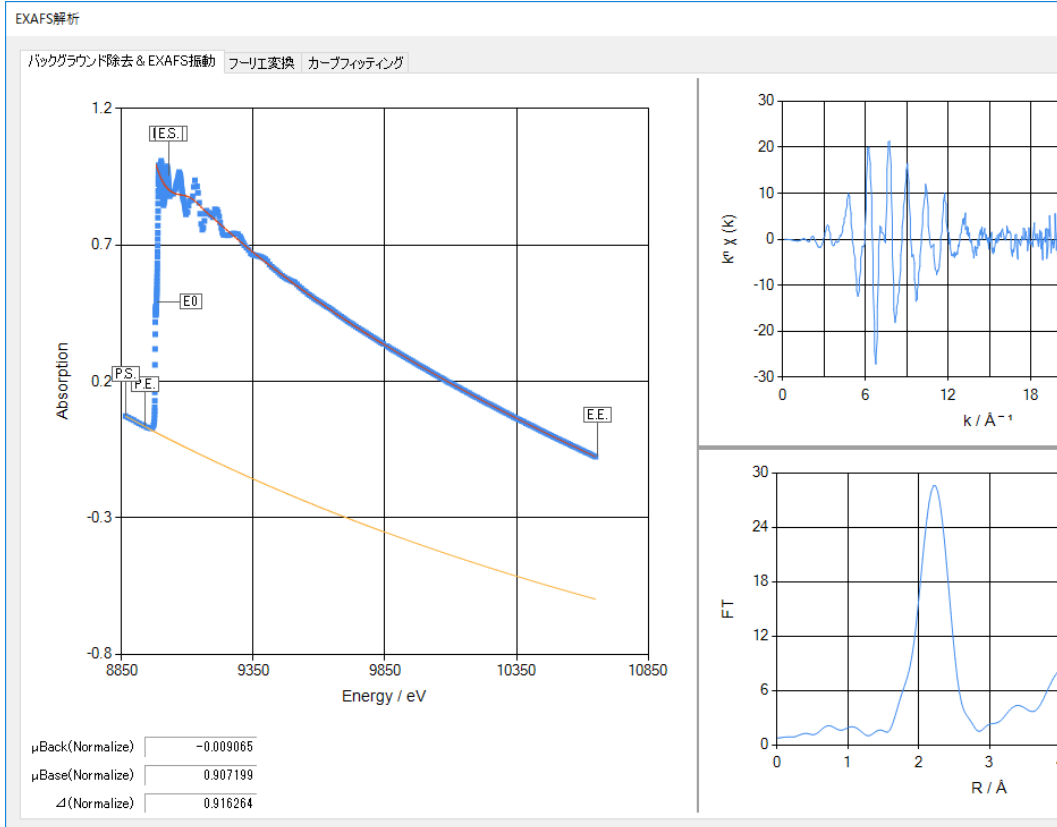
Ebackstart    Victoreen    Victoreen(NoConst)    グラフ

Ebackend    McMaster    Polynomial(1st)    グラフ

FT →    キャンセル

# xTunesを使った解析

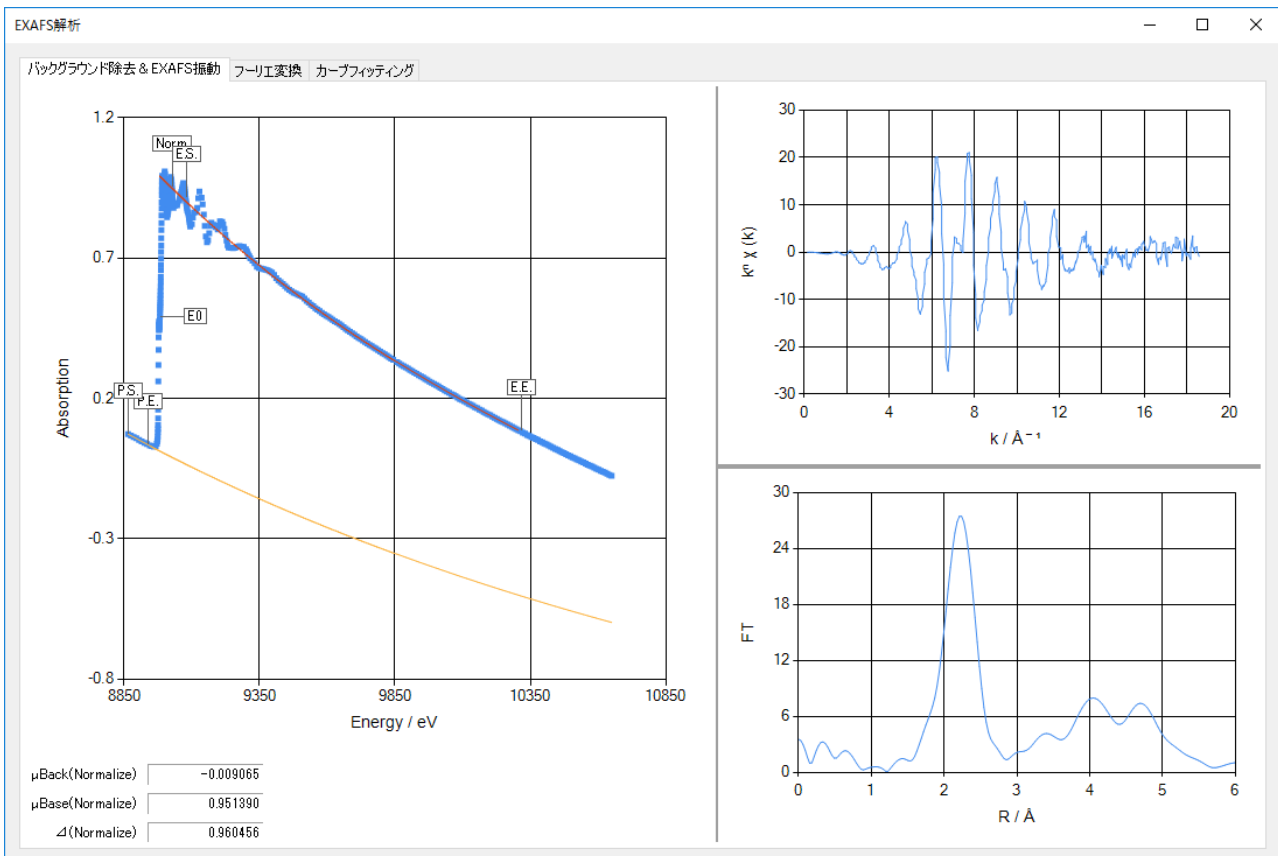
## 吸収端の位置の決定



微分して変曲点を選択

# xTunesを使った解析

## EXAFSのベースを引く



バックグラウンド処理

PreEdgeBG    吸収端    EXAFS BG    規格化    kの重み    一覧

EXAFSバックグラウンド

$\mu_0$  Method    Cook&Sayers    ▾

Ebasestart    9077.250    < >    グラフ

Ebaseend    10298.246    < >    グラフ

Spline Termination 1    0.002    ▾

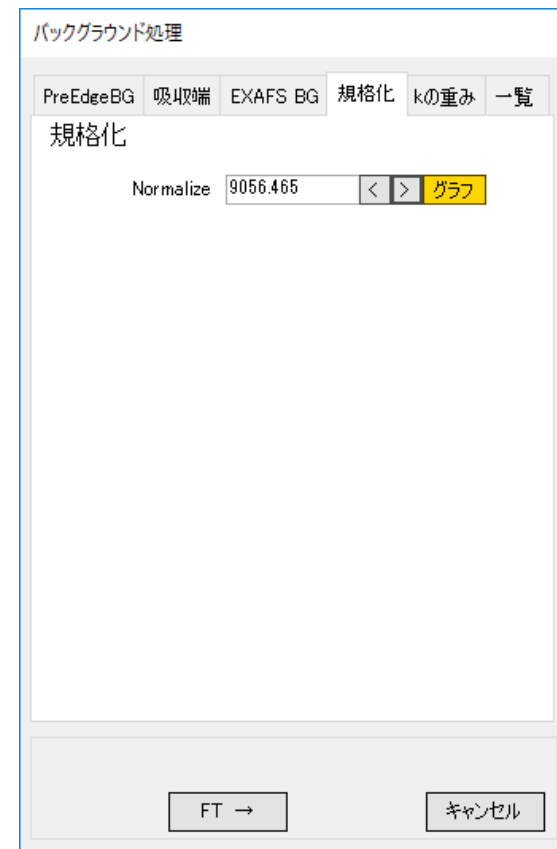
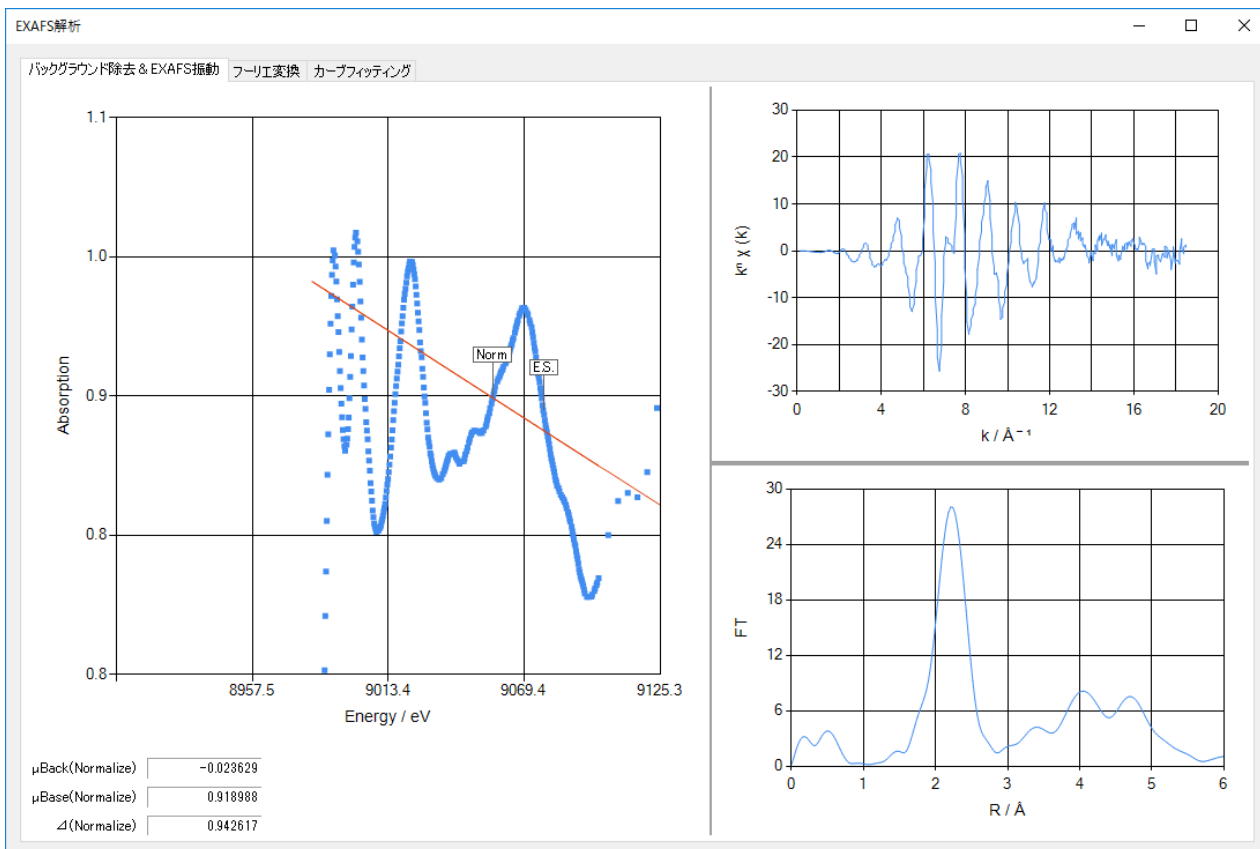
Spline Termination 2    0.02    ▾

Spline Range    3    ▾

FT →    キャンセル

# xTunesを使った解析

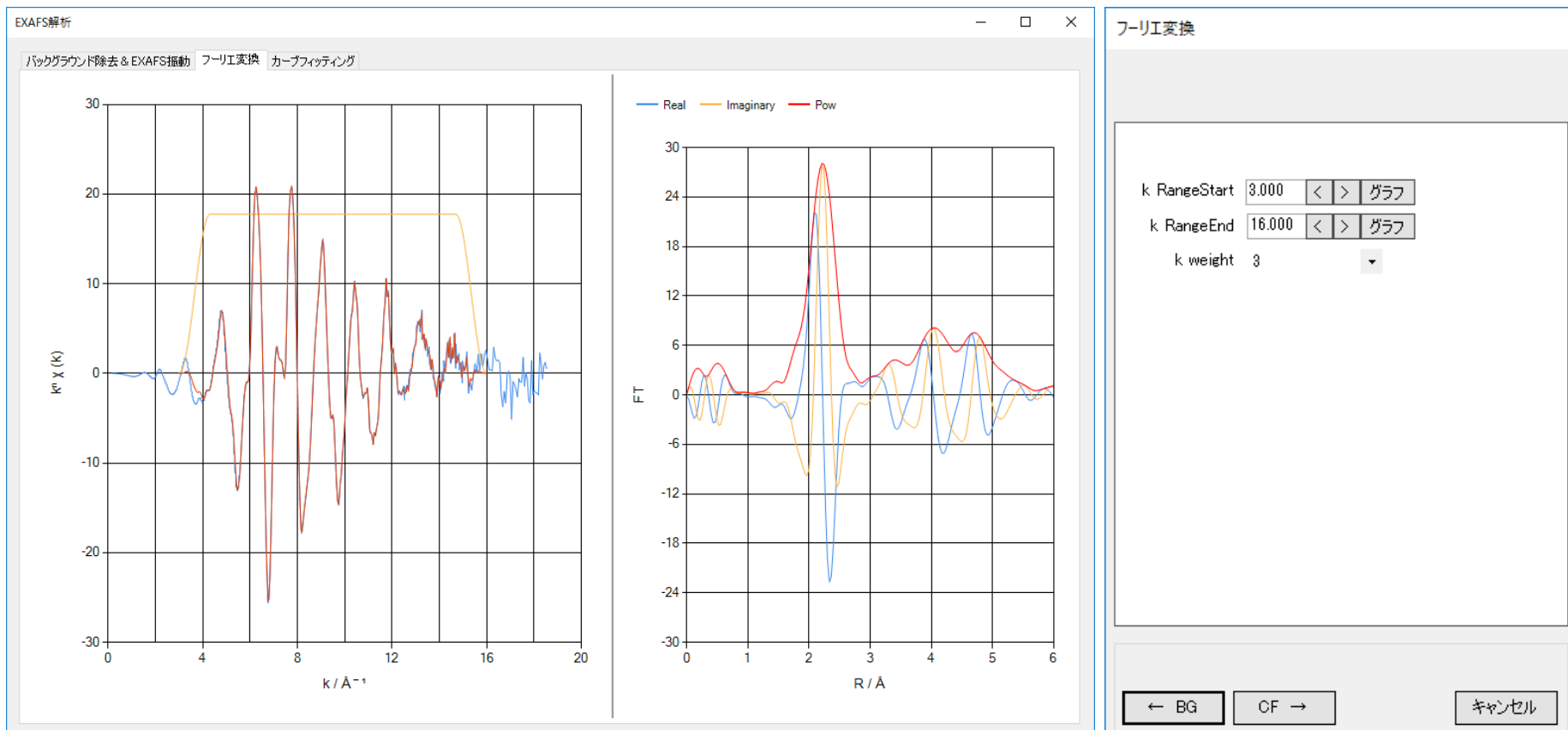
## スペクトルの規格化を行う。



目安: 吸収端のエネルギーから50-100 eV離れた点で  
EXAFSのベースとスペクトルの交点を規格化のポイントとする。

# xTunesを使った解析

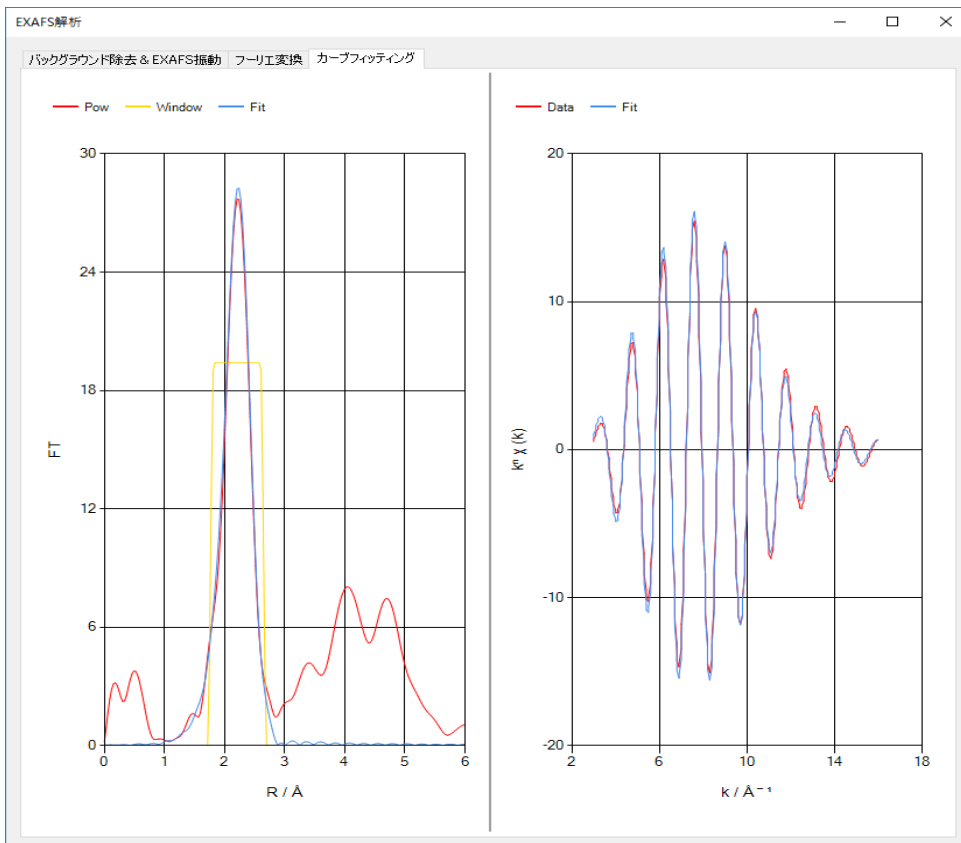
## EXAFSの解析範囲を指定する.



目安: 意味のある振動が見えるところまで使用する。  
スペクトル間を比較するときには解析範囲を統一する。

# xTunesを使った解析

## カーブフィッティング解析



カーブフィッティング

カーブフィッティング

R Range: 1.700 < > グラフ ~ 2.700 < > グラフ  
Back K Range: 3.000 < > グラフ ~ 16.000 < > グラフ

追加 非表示削除 全削除

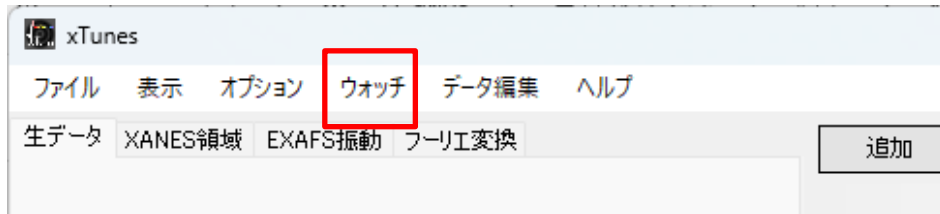
File Type	File Name	S.Atom	N	R	dE	DW
<input checked="" type="checkbox"/> FEFF	Cu-(2.556)-Cu	Cu	11.154	2.534	-2.366	0.096

R(%) 6.3 iter 4 Fit Method Back k-space 束縛条件 e.s.d

Fit Undo Redo BA・PS抽出  
← BG ← FT 保存 キャンセル



# Watchによる自動読込



**ウォッチ**

ウォッチするフォルダ  
Z:\大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch 参照

ファイル読込

- 9809形式(\*\*)
- 9809形式SSD(\*\*) 0.25 $\mu$ s Dead Time
- 9809形式QXAFS(\*\*) par参照
- E- $\mu$ 2列形式(\*\*)

EXAFS-XANES解析  
C:\D\_drive\東京都立大学\授業\XAFS\ xts参照

閉じる

ログ

```
FindNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8_Mo6_10K_AuL3.d
AddNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8_Mo6_10K_AuL3.d_analyzed.xts
FindNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8Pmo12_20K_AuL3.d
AddNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8Pmo12_20K_AuL3.d_analyzed.xts
FindNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8Pmo12_50K_AuL3.d
AddNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8Pmo12_50K_AuL3.d_analyzed.xts
FindNewFile: C:\D_drive\東京都立大学\授業\XAFS\XAFS講習会\watch\PdAu8Pmo12_100K_AuL3.d
```

Primary

Raw Data  
Norm. XANES  
EXAFS vib.  
 FT-EXAFS

1.9

File Index	Meas. Time
E0	
EXAFS N	
EXAFS R	
EXAFS dE	
EXAFS dE	
EXAFS DW	
EXAFS MF	
EXAFS C3	
EXAFS C4	
EXAFS R%	
XANES F	
XANES %	
XANES R%	



---

# xTunesに関するご連絡

---

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

山添 誠司

E-mail: [yamazoe@tmu.ac.jp](mailto:yamazoe@tmu.ac.jp)