



XAFS基础

陈栋梁

北京同步辐射装置
中国科学院高能物理研究所
北京, 2011.12.7-8



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

主要内容



- ◆ X射线吸收
- ◆ X射线吸收谱 (XAFS/XAS)
- ◆ X射线吸收谱与多重散射
- ◆ 扩展X射线吸收谱 (EXAFS)
- ◆ EXAFS若干问题



主要内容



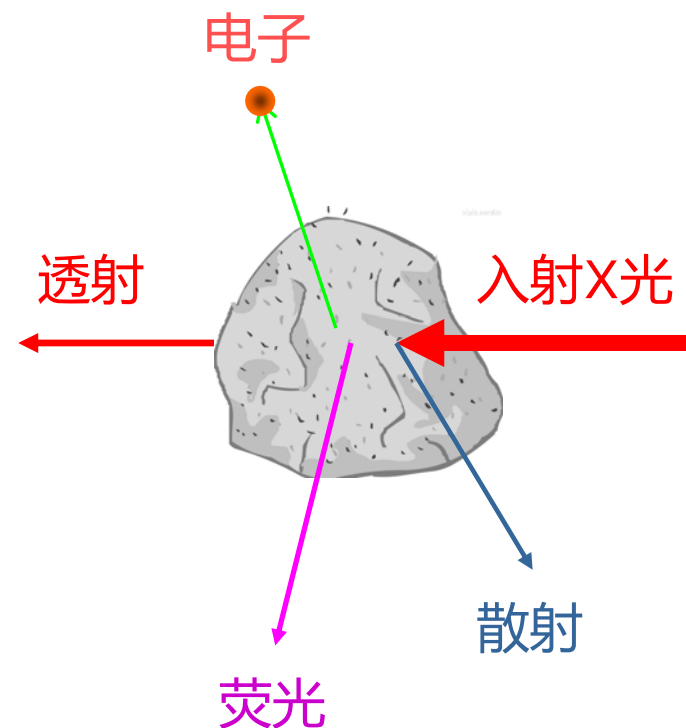
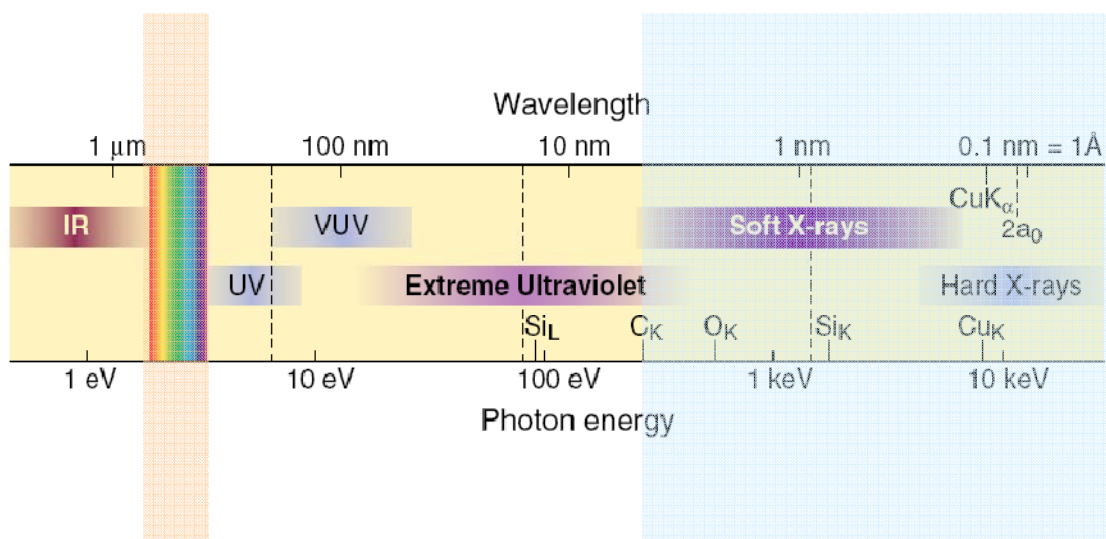
- ◆ X射线吸收
- ◆ X射线吸收谱 (XAFS/XAS)
- ◆ X射线吸收谱与多重散射
- ◆ 扩展X射线吸收谱 (EXAFS)
- ◆ EXAFS若干问题



X射线吸收



■ 光与物质的相互作用



可见光波长390-760纳米 X光波长1-0.1纳米



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

X射线吸收谱



X射线吸收系数

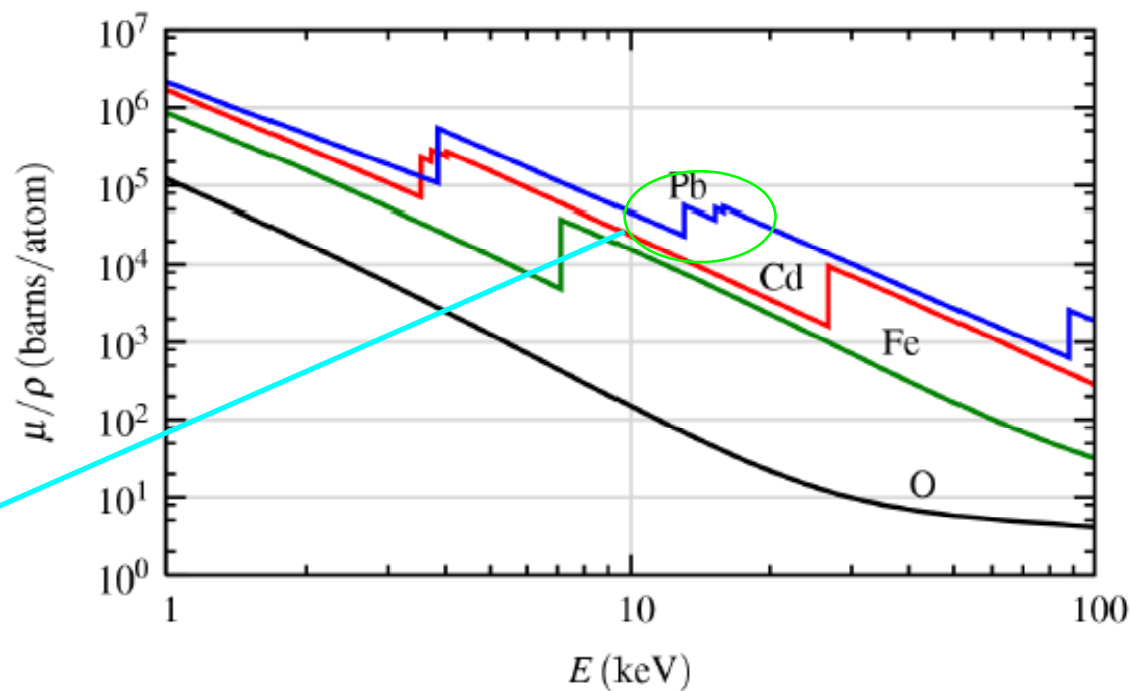
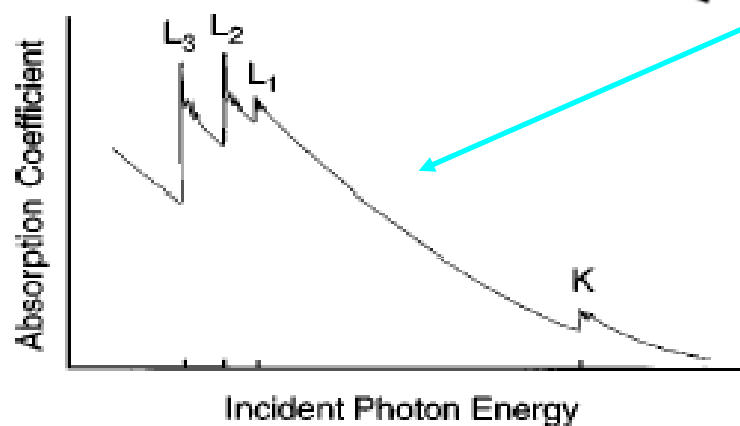
$$\mu \sim (\rho Z^4)/(AE^3)$$

ρ : 密度

Z : 子序数

A : 原子质量

E : 能量



X射线吸收谱



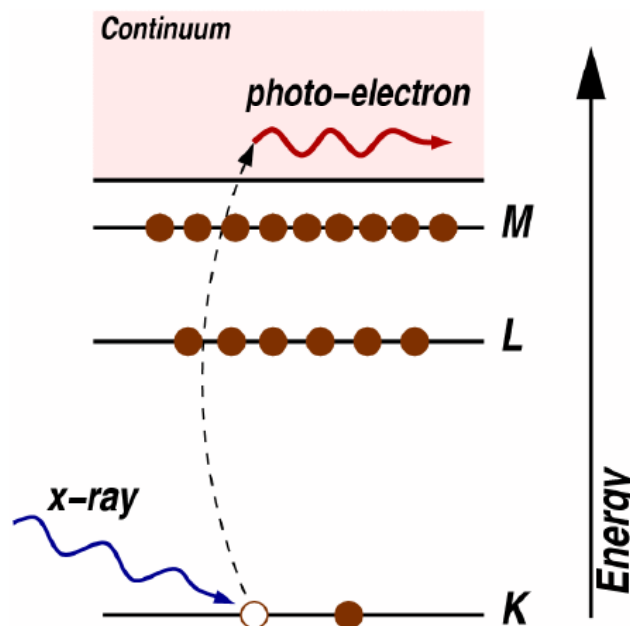
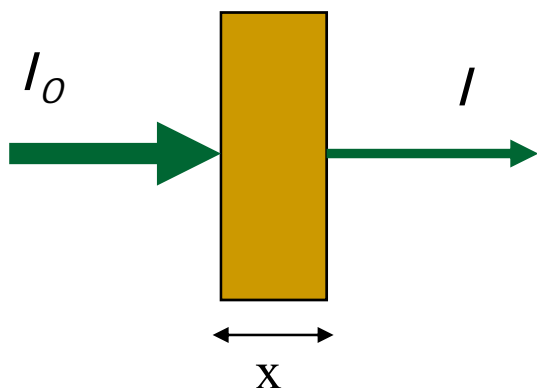
■ 物质X射线吸收机制

■ 透射:

物质通过光电效应吸收X射线

Absorption edge	Core level
K	1s
L _I	2s
L _{II}	2p _{1/2}
L _{III}	2p _{3/2}
M _I	3s
M _{II}	3p _{1/2}
M _{III}	3p _{3/2}
M _{IV}	3d _{3/2}
M _V	3d _{5/2}

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

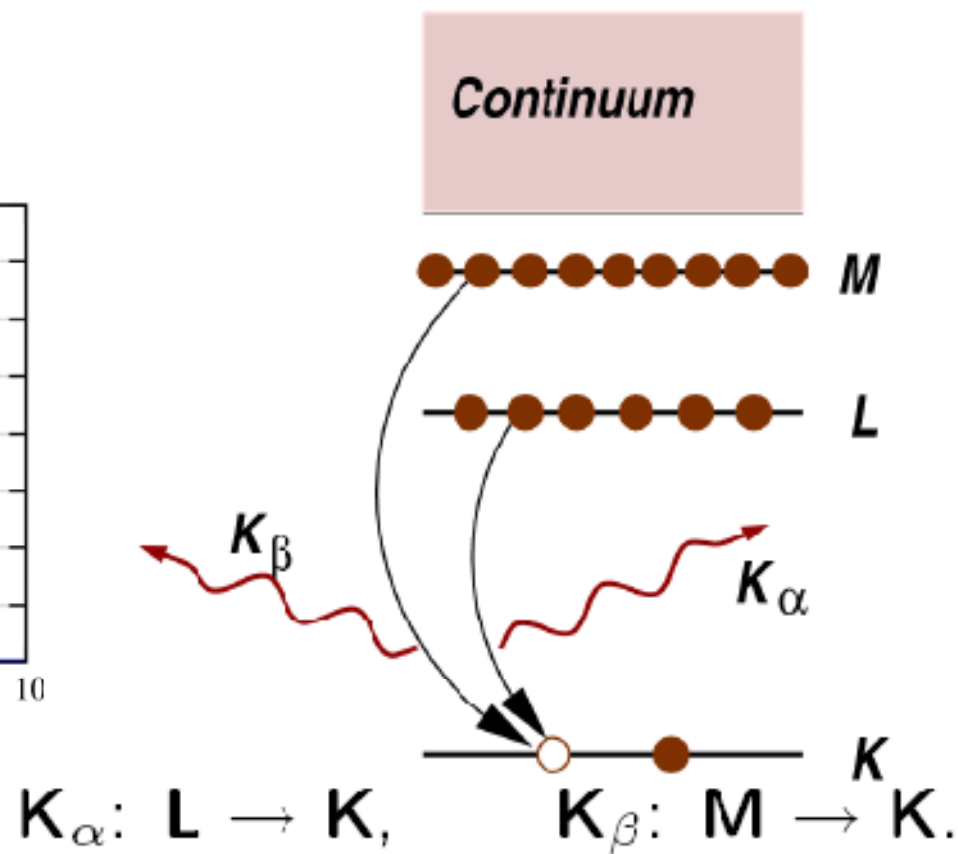
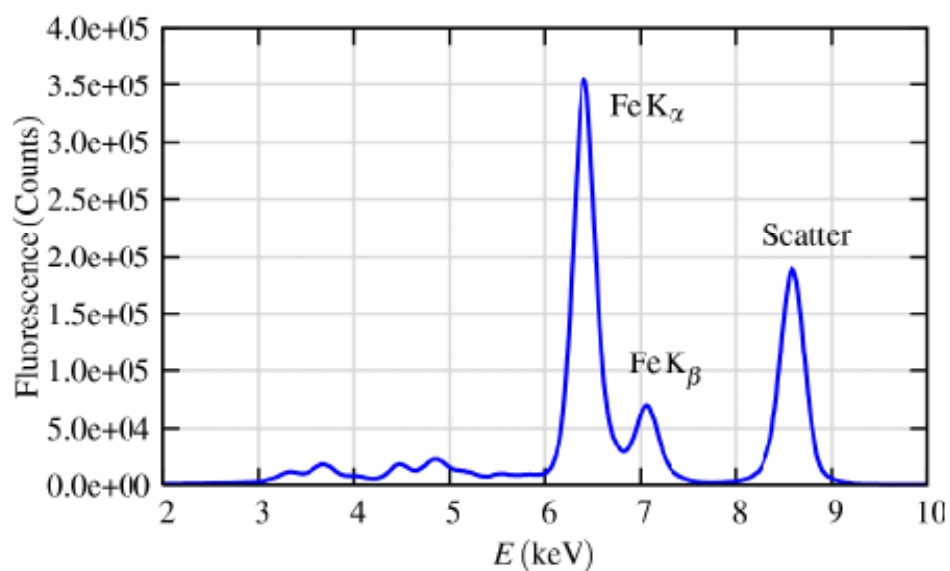


X射线吸收谱



■ 物质X射线吸收机制

■ 荧光产额:



X射线吸收谱

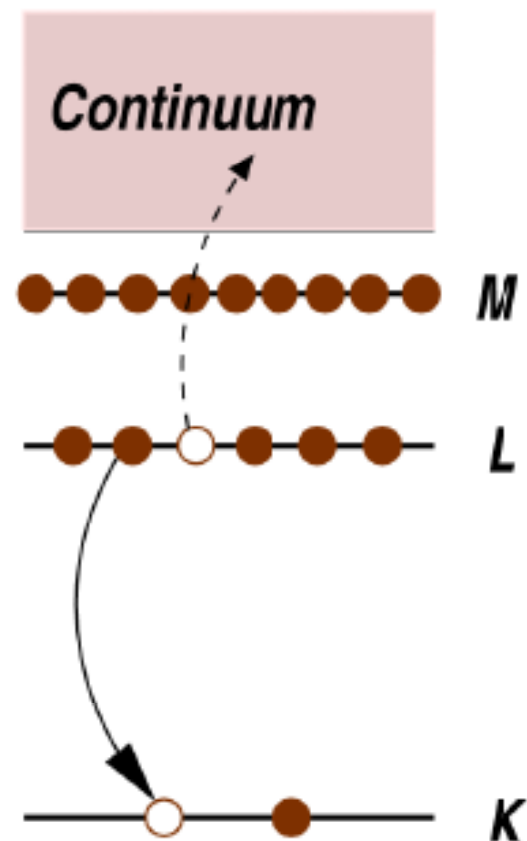


■ 物质X射线吸收机制

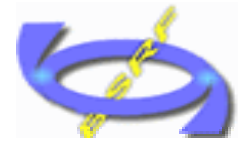
■ 电子产额:

原子退激的另一条通道，产生俄歇电子

俄歇效应:1925年法国物理学家俄歇 (P. Auger) 发现，当元素原子壳层中由X射线入射或其他方式产生空穴时，产生X射线荧光是释放能量的一种方式，但另一种方式也可能是发射一个电子。如原子在K层中有一个空穴，当L层的一个电子跃迁到K层时，多余的能量可以释放出X射线，也可以不释放X射线而把能量传给另一层（如M层）中的一个电子，这个电子就可以脱离原子并被称为俄歇电子。这些电子的动能与入射的X射线频率无关，只随被照射的原子而异，这种效应称为俄歇效应。



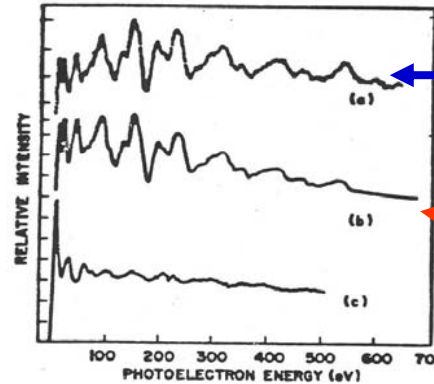
X射线吸收谱



X射线吸收谱

1974 年在SPEAR
上进行的铜箔
XAFS 实验

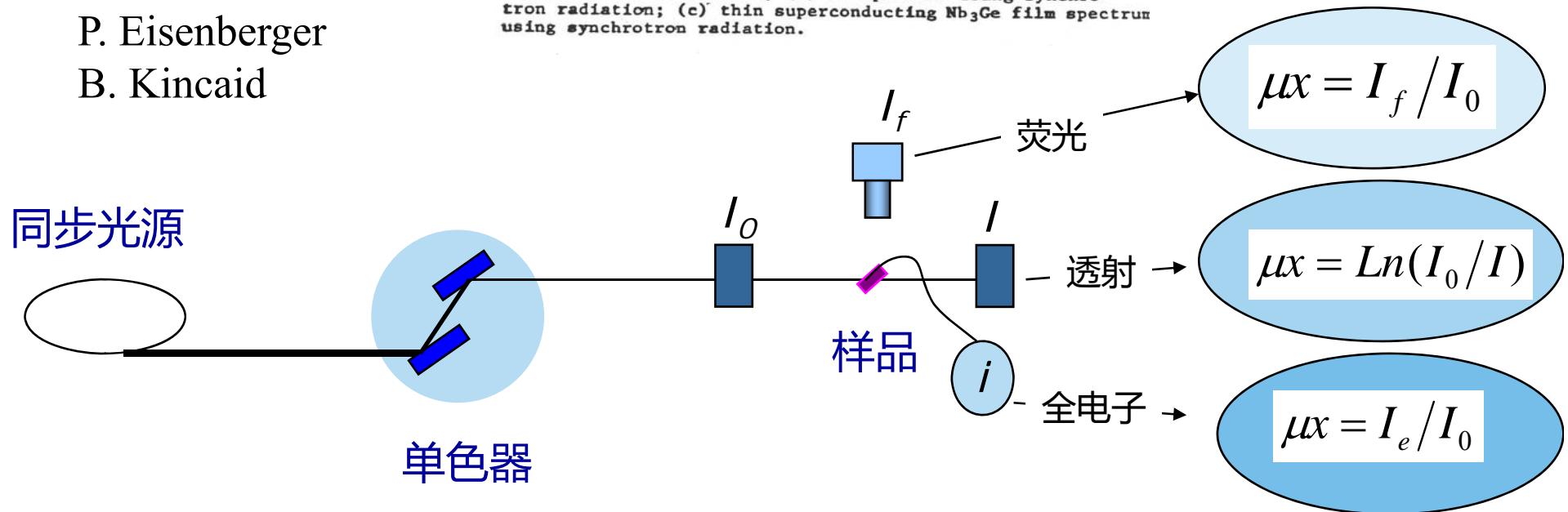
P. Eisenberger
B. Kincaid



使用X射线常规光源
(转靶) 耗时10天

使用同步辐射弯铁
光源仅用20分钟

X-ray absorption spectra: (a) Cu spectrum using conventional sources; (b) Cu spectrum using synchrotron radiation; (c) thin superconducting Nb₃Ge film spectrum using synchrotron radiation.



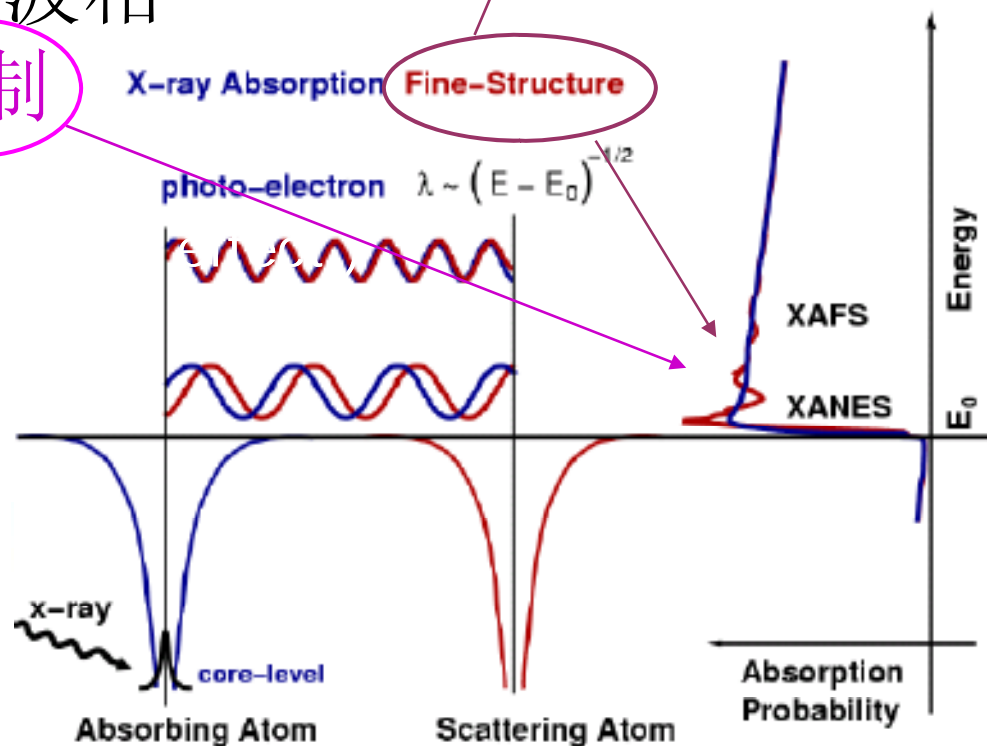
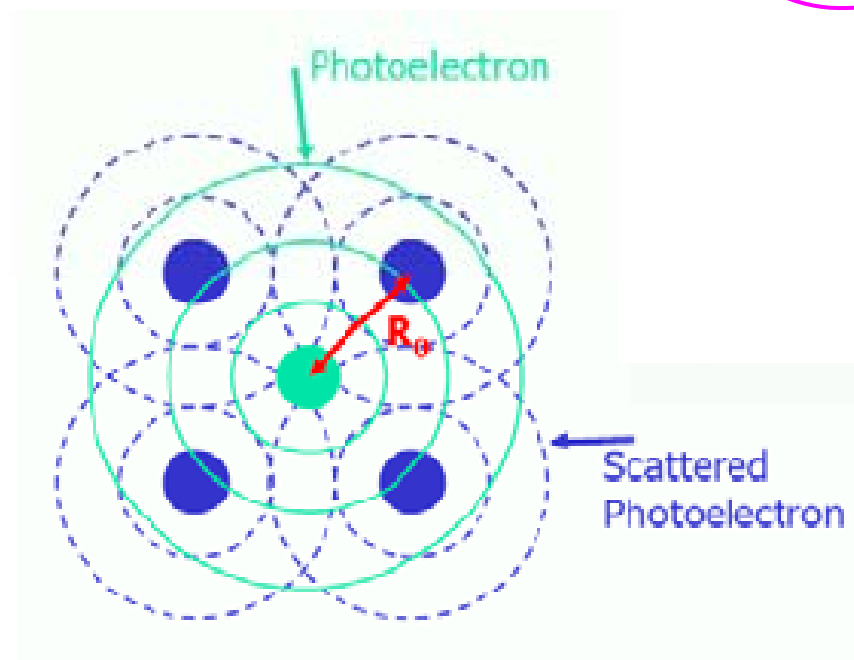
X射线吸收谱



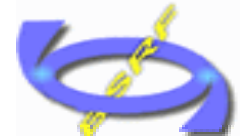
■ X射线吸收精细结构

■ 出射光电子波与散射波相互作用-对吸收系数调制

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$



主要内容



- ◆ X射线吸收
- ◆ X射线吸收谱 (XAFS/XAS)
- ◆ X射线吸收谱与多重散射
- ◆ 扩展X射线吸收谱 (EXAFS)
- ◆ EXAFS若干问题



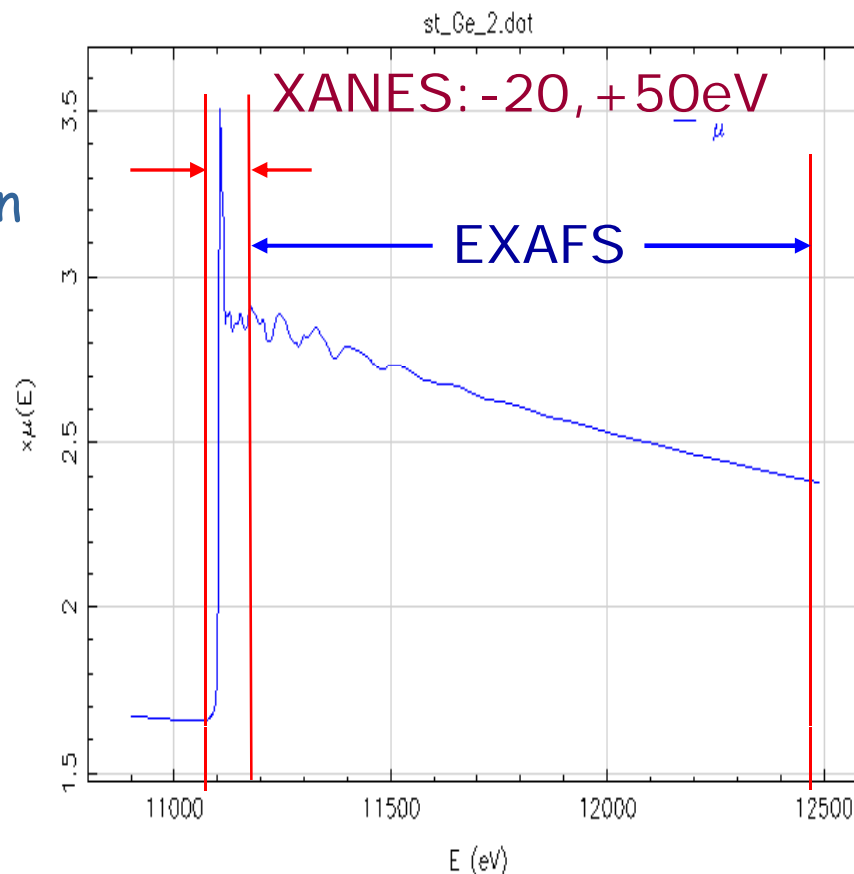
X射线吸收谱



■ XANES & EXAFS

■ XANES
X-ray Absorption
Near-Edge
Spectroscopy

■ EXAFS
Extended X-ray
Absorption Fine
Structure



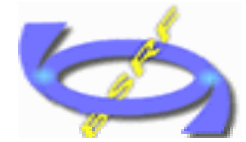
特点:

- 原子局域配位
- 电子结构
- 元素选择性
- 任意物质形态
- 任意元素
- 化学价态
- 低浓度
- 样品量少
-



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

X射线吸收谱与多重散射



■ X射线吸收

■ Feimi黄金规则

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \Psi_i^N | H_I | \Psi_f^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega)$$

$$|\Psi_j^N\rangle \cong |\Psi_j^{N-1}\rangle \otimes |\phi_j\rangle \quad \longrightarrow \quad \langle \Psi_i^N | H_I | \Psi_f^N \rangle = \frac{-e}{mc} \langle \phi_i | \vec{A} \cdot \vec{p} | \phi_f \rangle \langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_f^{N-1} \rangle$$

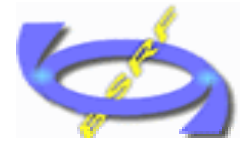
$\langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_f^{N-1} \rangle$ 为所有那些未直接被X射线激发的电子（所谓“被动”电子）的初态和终态的重叠积分

$$|\langle \Psi_i^{N-1} | \Psi_f^{N-1} \rangle|^2 \xrightarrow{\text{定义}} S_0^2$$

对能量弱依赖，表示吸收原子内多电子效应， $0. ? < S_0^2 < 1$



X射线吸收谱与多重散射



■ 偶极近似

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega cm^2} \sum_f |\langle \phi_i | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{p} \cdot \vec{\varepsilon} | \phi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

■ 偶极近似 $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{q}\cdot\vec{r} + \dots \approx 1$

$$\sigma(\omega) \sim \sum_f |\langle \phi_i | \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon} | \phi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega)$$

$\langle \phi_i |$: 初态; $|\phi_f \rangle$: 末态; \vec{r} : 电子位置; $\vec{\varepsilon}$: 光偏振矢量



X射线吸收谱与多重散射

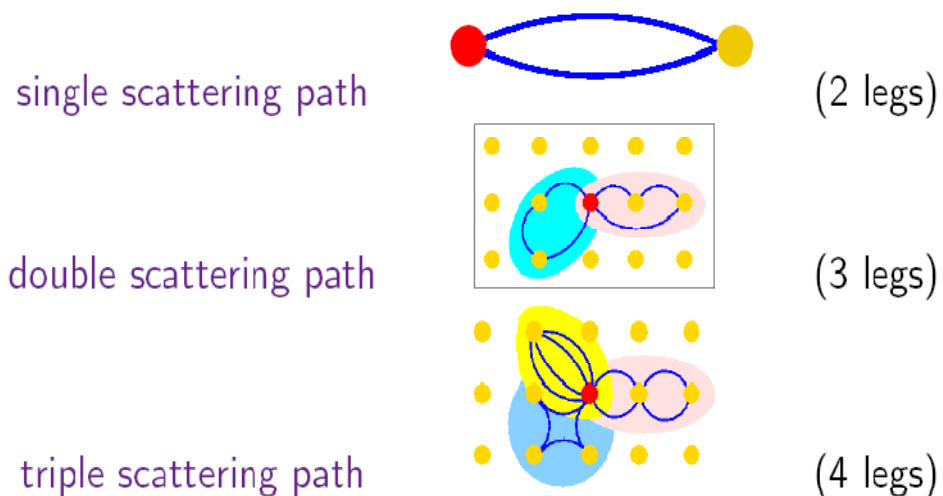


■ 多重散射图像

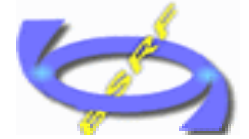
$$\sigma(\omega) \sim \sum_f |\langle \phi_i | \vec{r} \cdot \vec{\varepsilon} | \phi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\omega)$$

计算需要

- Green 函数，传播子
- 多重散射路径展开
- 势函数：Muffin tin



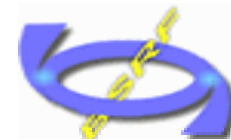
主要内容



- ◆ X射线吸收
- ◆ X射线吸收谱 (XAFS/XAS)
- ◆ X射线吸收谱与多重散射
- ◆ 扩展X射线吸收谱 (EXAFS)
- ◆ EXAFS若干问题



扩展X射线吸收谱 (EXAFS)



■ EXAFS一般表达式

对于任意散射路径 Λ ,

$$\chi_{\Lambda}(k) = \text{Im} \left[\frac{f_{\text{eff}}(k)}{kR^2} e^{i(2kR + \delta_l(k))} \right]$$

其中 R 为总路径长度的一半。

EXAFS一般的表达式可写为

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{k} \int_0^{\infty} \frac{g(r_j)}{r_j^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \sin(2kr_j + \varphi(k)) dr$$

式中 j 表示第 j 个配位壳层, N_j 为配位数, $F_j(k)$ 为散射幅度, $\lambda_j(k)$ 为平均自由程, $\varphi(k) = \varphi_c(k) + \varphi_d(k) - l\pi$

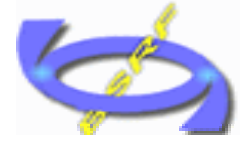
为相移函数, (其中 $\varphi_c(k) = 2\delta(k)$ 为中心原子的相移, $\varphi_d(k)$ 为散射原子的相移, $l\pi$ 引入是为了使振幅为正值),

$g(r_j)$ 为散射原子的径向密度分布函数。



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京

扩展X射线吸收谱(EXAFS)



■ EXAFS谱

对于无序度较小的体系，一般采用对称的高斯分布函数：

$$g(r) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

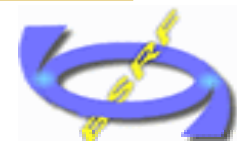
r_0 为平均键长, σ^2 为无序度因子,

将上式代入前式积分便得到标准的EXAFS方程：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_{eff}(k)}{kR_j^2} e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin[2kR_j + 2\delta(k) + \varphi(k)]$$



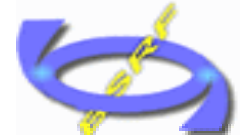
主要内容



- ◆ X射线吸收
- ◆ X射线吸收谱 (XAFS/XAS)
- ◆ X射线吸收谱与多重散射
- ◆ 扩展X射线吸收谱 (EXAFS)
- ◆ EXAFS若干问题



EXAFS若干问题



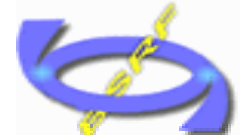
1. 拟合用公式适用范围

- 有序体系：√ 晶体
- 弱无序体系：√ 纳米、掺杂……
- 局域有序体系：？，有统计分布
- 大无序体系：？ **GNXAS, RMC, etc**

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 f_{eff}(k)}{kR_j^2} e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin[2kR_j + 2\delta(k) + \varphi(k)]$$



EXAFS若干问题



2. 多体效应

■ S_0^2

◎元素相关，与配位环境弱相关

◎理论上， $0.7 < S_0^2 < 1$

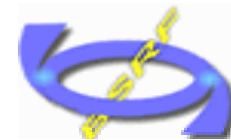
■ 平均自由程 λ

◎出射光电子与散射原子的多体相互作用

◎由**FEFF**路径文件提供



EXAFS若干问题



3. 累积量展开法

- 提供了一种模型无关的近似方法来表征原子分布的形状。
- 弱无序体系：
- 中等无序体系

对每条散射路径，EXAFS函数 $\chi(k)$ 的热平均为：

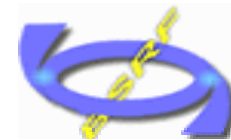
$$\langle \chi(k) \rangle = \frac{NS_0^2}{k} \left\langle \frac{f(k)}{R^2} e^{-2R/\lambda} \operatorname{Im} \left\{ e^{i(2kR + \delta(k))} \right\} \right\rangle$$

令 R_0 为平均键长。令 $r=R-R_0$ ，则热平均可以展开成

$$\langle \chi(k) \rangle = \frac{NS_0^2 f(k)}{kR_0^2} e^{-2R_0/\lambda} \left[\operatorname{Im} e^{i\delta(k)} \langle e^{i2kR} \rangle \right]$$



EXAFS若干问题



3. 累积量展开法

$$\langle e^{i2kR} \rangle = \exp \left[i2kR_0 + \sum_{n=1} \left(\frac{(2ik)^n}{n!} C_n \right) \right]$$

其中 $C_n = \langle (r - \langle r \rangle)^n \rangle$ 是第n阶累积量

前4阶累积量由下式给出:

$$C_1 = \langle r \rangle,$$

$$C_2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = \sigma^2,$$

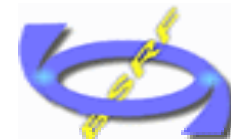
$$C_3 = \langle (r - \langle r \rangle)^3 \rangle = \langle r^3 \rangle - 3\langle r^2 \rangle \langle r \rangle + 2\langle r \rangle^3,$$

$$C_4 = \langle (r - \langle r \rangle)^4 \rangle - 3C_2^2$$

$$= \langle r^4 \rangle - 3\langle r^2 \rangle^2 - 4\langle r^3 \rangle \langle r \rangle + 12\langle r^3 \rangle \langle r \rangle^2 - 6\langle r \rangle^4。$$



EXAFS若干问题



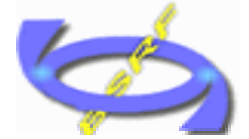
3. 累积量展开法

对于高斯分布，除了二阶累积量 C_2 不为0以外，其它各阶累积量都等于0。利用前4项累积量展开，XAFS方程可以写成：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k) F_j(k)}{k R_j^2} \exp[-2k^2 \sigma^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4] e^{-2R_j/\lambda} \sin(2kR_j + \varphi_j(k) - \frac{4}{3} C_3 k^3)$$



参考文献



- Mailing Lists

http://leonardo.phys.washington.edu/feff/html/mailling_list.html

论坛

- Related Papers

<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/html/references.html>

发展历程， 博士论文



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日，北京



谢谢!



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日, 北京