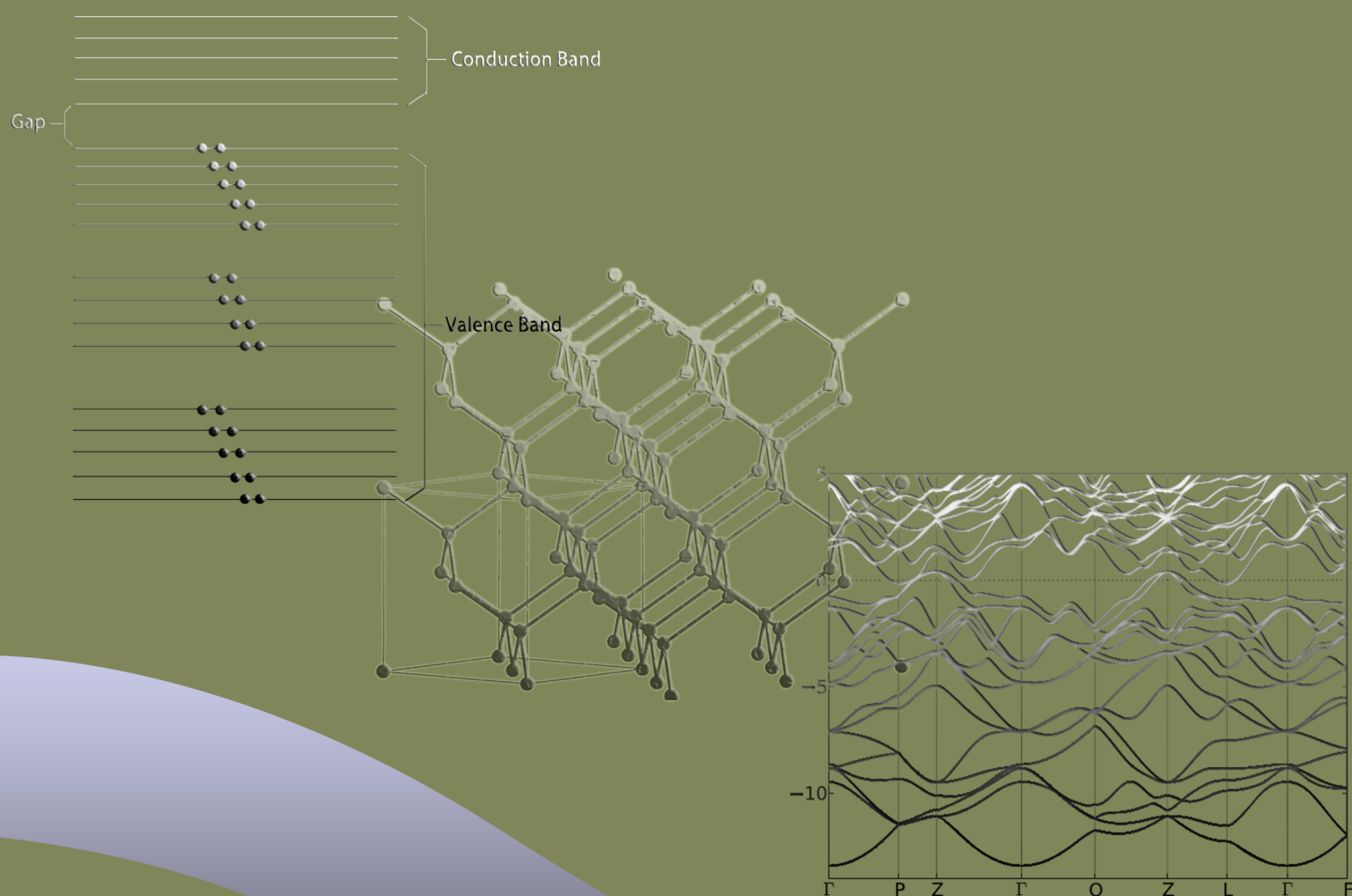


Queen Mary, University of London

School of Physics and Astronomy

XAFS理论基础释疑



一、能级与能带

对于孤立原子而言，内部电子自旋与轨道自旋以及电子自旋之间的相互作用综合的结果产生了分立的能级结构，但是对于具有周期结构的晶体材料而言，由能带论可知，分立的能级结构展宽成能带，定性的说这是周期排布的原子彼此之间轨道相互耦合的结果，但是原子轨道之间耦合作用并没有改变原子轨道的根本属性，首先，虽然轨道能级展宽成能带，但是能级依然是不连续的，其次耦合得到的能带结构依然保留着孤立原子的能级结构特征，这就是为什么在处理X-ray吸收的问题时，依然采用K, L, M等标记吸收边的重要原因。

所以X-ray与晶体结构材料相互作用的过程实际等效于X-ray先与孤立的原子发生相互作用（被吸收），这一状态在处理吸收系数的计算问题时被认为是初态（即光电子+原子），之后发生了X-ray的吸收（孤立原子吸收X-ray），产生了core-hole以及光电子，这一状态对应的则是与初态相对的终态，计算吸收系数就是根据初态与终态以及量子跃迁算符（微扰算符）的电偶极子近似计算得到的，在内层电子受激发成为光电子之后的传播过程中由于与周围原子之间的散射以及core-hole重组等的作用，晶体结构的终态与孤立原子受激发之后的终态不同，正是这个不同导致了吸收谱中出现了EXAFS的特征波动，由此也可以看出这些特征波动与吸收原子周围的配位之间存在密切的关系。

这里另外给出对量子跃迁过程的理解，根据量子跃迁理论（参见《量子跃迁》一文），在电偶极近似条件下，可以得到跃迁几率（《量子跃迁》一文使用 a_m 符号表示）与微扰算符之间的关系，这一表达式实际上就是量子跃迁的费米黄金法则（Fermi's Golden Rule，计算的是由初态向一系列可能的终态跃迁的概率），在偶极子近似下，量子跃迁算符为 $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}$ ，其中 $\hat{\mathbf{p}}$ 为偶极子算符， $\hat{\mathbf{A}}$ 为矢势算符，在给出了偶极子及矢势算符之后，重要的便是初态与终态波函数的计算，初态作为定态，波函数的计算相对较为容易，终态由于涉及到与周围原子之间的相互作用，而且光电子不再局域化，这要求计算过程必须适当的给出光电子传播过程中感受到的势函数，通常对于EXAFS谱段的计算，采用的是muffin-tin近似的方法处理。在EXAFS谱线的拟合过程中，应用IFEFFIT或其他算法只是对通过改变理论表达式参数拟合得到的实验数据，而理论表达式中涉及到的散射因子 f 与 δ 需要基于FEFF（目前比较常用）或其他算法给出，这就是整个EXAFS拟合软件的算法结构。

二、XANES与pre-edge

在XANES谱段，产生的光电子能量很低，波长相对于EXAFS谱段的光电子大很多，因此光电子在晶体材料中传播的平均自由程也大很多，这意味着需要考虑多重散射（multiple scattering），更重要的是，由于入射X-ray能量与费米能级接近，因此在费米能级附近的一些原本禁止的跃迁可能由于轨道杂化等作用成为可能，这些可能的跃迁是由于初态向未占据态的跃迁，例如在氧化物中由于轨道耦合作用，原本的s轨道与p轨道杂化而具有了p轨道的量子化特征（通常指角动量），这样原本的s轨道便成为了未占据态（unoccupied state），这样的跃迁在EXAFS谱段中没有多大影响，因为入射X-ray能量足以将内层电子激发至连续态（continuum state）从而远离了（从能量的角度看）未占据态。上述这些综合因素的作用使得XANES很难从理论上给出严格的表达式，但



是XANES可以用来表征化合物的氧化态（俗称“fingerprint”），配位数以及在化学研究中非常重要的未占据态特征。

而边前特征（pre-edge）则主要是由于core-hole对于光电子的吸引作用降低了光电子的能级从而产生了所谓的“pre-edge”特征（因为在严格定义了吸收边的能量之后，实际上并不应该存在低于吸收边的特征吸收），从自由电子模型下的费米-狄拉克分布函数出发，对于半导体而言，在导带与费米能级之间电子有相当的概率分布，因此在费米能级下如果有非零态密度的能级存在（产生的原因就是由于core-hole与光电子之间的作用从而降低了能级，该能级就有可能落在费米能级之下），电子就有可能占据该能级，从而就有相应的X-ray吸收特征的出现，这就解释了为什么在严格定义了吸收边的前提下还是会存在pre-edge吸收特征。

三、 EXAFS理论推导释疑

EXAFS表达式的推导是从费米黄金法则（Fermi's Golden Rule）出发，即首先应有：

$$\mu(E) \propto |\langle i | \mathcal{H} | f \rangle|^2 \quad (3-1)$$

其中 \mathcal{H} 指的是跃迁算符， $|i\rangle$ 指初态， $|f\rangle$ 指终态，并且有以下关系：

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle \quad (3-2)$$

3-2式中 $|f_0\rangle$ 指的是孤立原子的终态波函数， $|\Delta f\rangle$ 指的是由于近邻原子的作用导致的终态的改变，这里需要对孤立原子终态波函数以及与周围原子作用之后的态函数改变做出说明，所谓孤立原子终态波函数，是指相应的能级波函数未受其他原子的影响，更进一步的理解，应该是不考虑分布于该能级的电子在晶体结构中传播对波函数造成的影响，因此孤立原子终态波函数就是内层电子未受激发（未与外界广场发生作用）之前的态函数，这一态函数可以通过能带结构的各种计算方法计算得到，但是考虑到光电子在晶体结构中的传播，就必须考虑光电子在传播过程中给终态波函数造成的改变（实际上这一改变是光电子与周围原子碰撞之后传播回来与新激发的光电子之间的干涉造成的终态波函数的改变），这种改变就是上面提到的 $|\Delta f\rangle$ ，而对 $|\Delta f\rangle$ 的计算，在EXAFS的实际的计算过程中， $f(k)$ 与 $\delta(k)$ 的计算（FEFF算法）就是在计算光电子传播与周围原子作用对终态波函数的影响。在XANES的计算过程中，由于出现了多重散射，所以对终态波函数改变 $|\Delta f\rangle$ 的计算就需要采用不同于FEFF等的算法，fdmnes中，则使用了Finite Difference Method (FDM)算法计算终态波函数的改变。

将3-2式带入3-1式可以得到：

$$|\langle i | \mathcal{H} | f \rangle| = |\langle i | \mathcal{H} | f_0 + \Delta f \rangle|^2 \quad (3-3)$$

$$= \langle i | \mathcal{H} | f_0 + \Delta f \rangle^* \langle i | \mathcal{H} | f_0 + \Delta f \rangle \quad (3-4)$$

$$= (\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle^* + \langle i | \mathcal{H} | \Delta f \rangle^*) (\langle i | \mathcal{H} | f_0 \rangle + \langle i | \mathcal{H} | \Delta f \rangle) \quad (3-5)$$



$$= |\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2 + \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle^* \langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle + \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle \langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle^* + |\langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle|^2 \quad (3-6)$$

$$\approx |\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2 (1 + \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle \frac{\langle f_0|\mathcal{H}|i\rangle}{|\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2} + C.C.) \quad (3-7)$$

其中式3-7中的C.C.表示前一项的复共轭，值得指出的是，从3-6式到3-7的变化利用了如下两个关系式：

$$\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle^* = \langle f_0|\mathcal{H}|i\rangle \quad (3-8)$$

$$|\langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle|^2 \approx 0 \quad (3-9)$$

关于3-8式，这里需要给出量子力学中有关厄米算符的相关知识，具体关系式如下：

$$(\phi_i, \mathcal{H}\phi_f)^* = (\phi_i^*, \mathcal{H}^*\phi_f^*) \quad (3-10)$$

$$= (\mathcal{H}\phi_f, \phi_i) \quad (3-11)$$

而如果算符 \mathcal{H} 是厄米算符，则应该有：

$$(\mathcal{H}\phi_f, \phi_i) = (\phi_f, \mathcal{H}\phi_i) \quad (3-12)$$

由于这里涉及的量子跃迁算符是厄米算符，于是才有了式3-8的成立，而对于式3-9，近似的认为终态波函数受周围原子的影响相对跃迁吸收而言非常小，因此近似为零。

3-7式与X-ray吸收的一般表达式形式存在直接的对应关系：

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad (3-13)$$

如果令 $\mu_0 = |\langle i|\mathcal{H}|f_0\rangle|^2$ ，则可以得到下面的关系式：

$$\chi(E) \approx \langle i|\mathcal{H}|\Delta f\rangle \quad (3-14)$$

这里给出量子跃迁算符的具体表达式，首先有： $\mathcal{H} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ ，在讨论X-ray的吸收问题时，将这一项简写为 e^{ikr} （源于A simple Theoretical Description of XAFS一文），并且将初态波函数写成 δ 函数（1s态core level），而终态就是散射波函数本身 $\psi_{scatt}(r)$ ，于是应该有：

$$\chi(E) \propto \int dr \delta(r) e^{ikr} \psi_{scatt}(r) = \psi_{scatt}(0) \quad (3-15)$$

即EXAFS信号（经过 $\mu(E) \rightarrow \chi(k)$ 变换） $\chi(k)$ 与散射波函数的振幅成正比，通过将光电子波函数写成球面波形式并考虑近邻原子的散射，可以得到：

$$\chi(k) \propto \psi(k, r=0) \quad (3-16)$$

$$= \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + C.C. \quad (3-17)$$



方括号内 $f(k)$ 与 $\delta(k)$ 分别为近邻原子的散射振幅与相位因子，而球面波表达式中的 k 因子则是考虑到了信号随 k 的衰减。

考虑到近邻原子的热振动（dynamic disorder）以及平衡位置的偏离（static disorder）引入了Debye-Waller因子，在式3-17中添加含有Debye-Waller因子的项（具体过程不详述），这里直接给出 $\chi(k)$ 表达式（考虑到了吸收原子周围的多个原子散射）：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \delta_j^2} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (3-18)$$

这里的参数 j 指的是不同的配位层，相同的配位层上近邻原子与吸收原子的距离（ R_j ）相同，而 N_j 指的是相应配位层的配位数，需要指出的是，式（3-17）中的因子‘2’在在最终的计算结果中略去不计（因为不影响计算结果的相对值），同时，考虑到对应的共轭项‘C.C.’，计算结果中本应含有‘cos’项，但是这里以‘sin’项作为替代，将多余的 $\frac{\pi}{2}$ 项因子归结为近邻原子的作用。

至此，讨论的光电子的散射还是建立在弹性散射的基础上的，如果考虑光电子在传播过程中的能量损失以及core-hole lifetime（指的是从内层电子被激发到core-hole被填充之间的间隔，如果散射光电子在到达吸收原子之前core-hole已经被填充，则表示激发态已经退化-decay，这样便不会形成有效的吸收），则需要引入在 $\chi(k)$ 表达式中引入电子平均自由程（electron mean free path），电子平均自由程越大，光电子能量衰减越慢，core-hole lifetime越长，即吸收信号衰减越弱，综合考虑以上所有因素，最终给出 $\chi(k)$ 表达式如下：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \delta_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (3-19)$$

4. Understanding of final state

The ‘state’ is actually how electrons behaves. Specifically, it refers to the momentum, energy, etc. of electrons. And basically, all of these ‘behaviors’ can be described by wavefunction. The so-called *final state* refers to the state where electron is excited by incoming light (X-ray, etc.). Thus the energy of electron should obviously change which will definitely make the ‘final’ wavefunction different from initial core-level wavefunction. Taking both the initial state (wavefunction) and final state (wavefunction, where something is changed compared to initial state) into consideration, and also following Fermi’s Golden Rule, we can calculate the possibility of electron jumping from initial to the final state (‘jump’ here means the change of state of electron). When discussing the X-ray absorption issues, besides the energy changing, some other features such as momentum and phase will also be changed due to the interaction of excited photoelectron with surrounding atoms. This makes the absorption coefficient for real matter obviously different from that of isolated atom. However, when we talk about the electron jumping from initial state to specific final state (actually the initial-final pair is restricted by selection rule), the energy of excited photoelectron should never change no matter how it interacts with surroundings because otherwise it will never contribute to



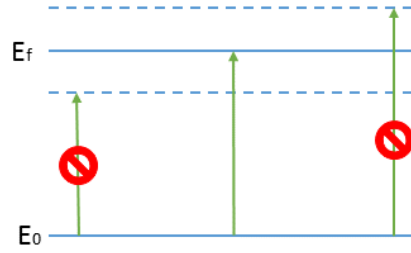


Figure 1. Initial & final state for absorption.

the absorption as illustrated in Fig. 1. More importantly, this is where mean free electron path is introduced to account for those electrons losing energy during propagation.

5. About Muffin-Tin Approximation

Muffin-Tin potential approximation is one of the methods for multiple electrons system wavefunction calculation, in which the potential within sphere area around atom is taken as spherically symmetric and the interstitial potential taken as constant as illustrated in Fig. 2.

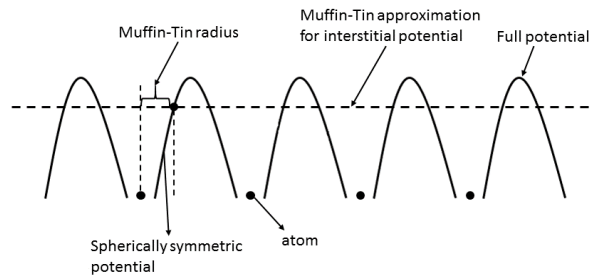


Figure 2. Muffin-Tin approximation.

The basic idea is to first solve Shrödinger equation within muffin-tin radius using the spherically symmetric potential, and then the wavefunction for interstitial area can be given by plane wave solutions based on constant potential. If the solutions for two areas are forced to match with each other at the crossing point, exact wavefunction basis solutions can then be obtained. Then further linear combination and optimization of coefficients is needed to get the ground state solutions for the system. This is basically how muffin-tin approximation works. However, before the determination of wavefuctions, the muffin-tin radius should be determined necessarily, where Norman procedure is used (specifically for FEFF algorithm, some other methods are used in other programs such as FDMNES, etc.). The charge within spherically symmetric area is the same as that of atom (*Introduction to XAFS* by Grand Bunker, P119). For FEFF calculation, the Fermi level (which concerns about the kinetic energy of photoelectrons) and atomic configuration which is necessary for

determination of final state wavefunction is built in the package. Once the wavefunction for final state is determined, the next step is to determine the scattering phase shift and scattering path. In FEFF calculation, these two factors are all needed for the determination of effective scattering amplitude. The only left stuff here is the determination of mean free electron path which concerns the energy loss of photoelectrons, and FEFF uses the imaginary part of the average interstitial potential accounting for the energy loss (refer to [webpage](#)).

