







- →模拟计算
- → PCA分析
- ✤ XANES谱分析实例





主要内容



和数据分析讲习班



- → 模拟计算
- → PCA分析

◆ XANES谱分析实例





主要内容









XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure
 NEXAFS : Near Edge X-ray Absorption Fine Structure













Ф





- \rightarrow
- 模拟计算 \rightarrow
- → PCA分析

♥ XANES谱分析实例







主要内容





- ◆ 边前 (pre-edge): 有许多分立的峰,源于由芯电子向束缚空态跃 迁。
- 边(edge): 电离, 向连续空轨道跃迁。
- 边后 (post-edge): 散射的叠加。





北 Beijing Synchrotron Radiation Facility A. 同步 辐射装置

XANES谱基本原理

XAFS谱描述

▶ 基于**Fermi**黄金规则,在外场 \vec{E} 作用下,原子吸收X射 线光子,在初态 Ψ_i 和终态 Ψ_f 的跃迁吸收系数:

$$\mu \propto \left| \int \psi_{\rm f}^* \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{\rm i} d^3 r \right|^2$$

▶ 把<u>指数项</u>做多级展开,保留电<u>偶极</u>和<u>四级</u>项:

$$\approx \left| \int \psi_{\rm f}^* \left(\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} + i \left(\hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} \right) \left(\vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right) \psi_{\rm i} d^3 r \right|^2$$

- ◆ 四级/偶极~ (Z_{eff}/2×137)
- ◆ 初态决定吸收边(K, L_x, M_x等), 终态是激发态 (困难的由来)。









XANES谱基本原理



和数据分析讲习X射线吸收谱学实





XANES谱基本原理

定性判定: 单原子/连续体

<u>单原子</u>:对于电偶极跃迁

- ◆ *K*边: 初态为1s (n=1, l=0, m=0); 终态为p
- ◆ *L*_I边:初态为2s (n=2, l=0, m=0); 终态为p
- ◆ *L*_Ⅱ边:初态为2p_{1/2} (n=2,l=1,j=1/2); 终态为d, s
- ◆ *L*Ⅲ边:初态为2p_{3/2} (n=2, l=1, j=3/2); 终态为d, s

<u>连续体</u>: 多原子分子,液体,固体等凝聚态体系

- 简单的初态: 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}
- 复杂的终态:原子轨道(态)的相互作用,杂化!(分子轨道和晶体场理论,多重散射理论和能带理论等);激发态!

■ 基本的跃迁:

↖ s→p,K边(1s);L_I边(2s)

ベ p→d, L_{II} 边 (2p_{1/2}) , L_{III} 边 (2p_{3/2})



和数据分析讲习X射线吸收谱学实

XANES谱分析的关键: 终态! 包括什么态才是可以允许跃迁的(跃迁规则),及能够跃迁多少(态密度)。





EXX•2014



定性判定:凝聚态体系

试着: Cr₂O₃和Na₂CrO₄, Cr K-边XANES

Cr:1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁵4s¹4p⁰





XANES谱基本原理

5 中国科学院高能物理研究所

XANES谱分析与结果 分析原则:

- ▶ 体系:结构,吸收原子,配体等
- > 跃迁: 偶极跃迁规则, 四级跃迁规则
- ▶ 初态: 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}
- 终态:构型,对称性,价态,极化等

分析工具:

- 分子轨道和晶体场理论:轨道相互作用,对称性与杂化!
- 多重散射理论和能带理论:计算XANES谱和LDOS

所获信息:

- ◆ 边前(pre-edge): 束缚空态,偶极和四级,对称性与杂化
- ◆ 边(edge): 电离阈及边移动,吸收边结构,扩展态,价态
 - 边后(post-edge):多重散射共振,多电子激发,几何构型

和数据分析讲习uX射线吸收谱学实验









- → 指纹效应
- → 模拟计算
- → PCA分析

◆ XANES谱分析实例





主要内容







XANES谱实验技术

- XANES谱:实验测量
- **↓ XANES:-100 ~ +200eV**,便于归一化
 ↓ 能量步长:要充分考虑"边前+边"的谱特征
- ₩ 积分时间: 信噪比







XANES谱:芯空穴寿命与展宽

▲ T~飞秒量级
▲ 元素Z越高,寿命越短,能量展宽越大(测不准关系)
▲ 高Z元素的XANES实验谱特征被"抹"了!
▲ 低Z元素的"NEXAFS"很"sharp"!



HR-XANES谱: > RIXS, PFY-XANES, > XRS









- → 指纹效应
- → 模拟计算
- → PCA分析

◆ XANES谱分析实例





主要内容







- XANES谱分析主要方法:
- 1. 指纹效应
 - ↗ 谱的指纹特征
 - ▶ 定性分析:利用边前和边结构的指纹特征作模型比较
- 2. 模拟计算
 - ↗ 多重散射计算
 - ▶ 第一性原理计算
- 3. PCA分析(略)
 - ス 主元素分析ス 混合物谱的拆分







12014



Simon R. Bare, X-ray Absorption Spectroscopy, 2006







CYX • 2014



✔ 价态: Cr^{0~+6}

XANES谱分析简介

- ✓对称性
- ✔几何结构
- ✓吸收边的移动
- ✔吸收边结构
- ◆ Cr 箔,Cr₂O₃, Ca₅Cr3O₁₂, Ca₁₀Cr₆O₂₅, Ca₃Cr₂O₈, CaCrO₄的Cr K-边 XANES谱。
- ◆ 能量标定相对于Cr箔(5989.0 eV)

J. Am. Ceram. Soc. 81/1 (1998) 222-224





1. 指纹效应-1

谱的指纹特征分析: TM八面体

▶ 边前:

/ 偶极: 1s→ (eg*和t2g) 跃迁禁闭。但是,扭曲或振动破坏中心反演对称, 使得3d-4p杂化,发生向3d(带)的4p部分偶极跃迁。

/ 四极: 1s→3d跃迁允许,但是强度~1-3%。

▶ 边:

/ 偶极: 主峰归结于1s → +_{1u}* 跃迁。
 / 对称性: 由于扭曲或振动使对称性降低,导

致†"*轨道分裂,出现主峰的劈裂。







和数据分析讲习X射线吸收谱学实



和数据分析讲习

RX •2014



1. 指纹效应-1

谱的指纹特征分析: TM四面体

▶ 边前:

/ 偶极: 1s→+2(2) (3d+4p)跃迁允许。
 / 四极: 1s→3d跃迁允许。

≻ 边:

ο

- / 偶极: 主峰归结于1s →t₂(3)跃迁。
- ↗ 态密度:由于+₂(3)轨道上空穴态密度的减少,导致峰强度相对于八面体配位的降低许多。







武汉 • 2014







1. 指纹效应-3

L_{II}和L_{III}边XANES是2p→nd(+ns)跃迁



武汉·2014

Simon R. Bare, X-ray Absorption Spectroscopy, 2006





● 中国科学院高能物理研究所

1. 指纹效应-3

L_{II}和L_{III}边XANES是2p→nd(+ns)跃迁









- ▶ 对于1s XANES谱,芯电子能够用单电子激发模型描述(可以忽略电荷转移)。
- ▶ 而对于2p XANES谱,特别是3dTM体系,需要考虑 空穴-电子的相互作用TDDFT,或用考虑了电荷转移 和共价效应的多重态分析方法。

▶ 态密度计算是谱分析的关键。

定量分析:

尽分解谱,pDOS

简化模型:

⊾ 越清晰, 越粗糙



和数据分析讲习X射线吸收谱学实







所用软件:

▶ 实空间多重散射:

- FDMNES [1]
- 1 FEFF [2]
- CONTINUUM [3]
 MXAN [4]



Joly Y 2003 J. Synchrotron Radiat. 10 58
 Rehr J J and Albers R C 2000 Rev. Mod. Phys. 72 621
 Wu Z Y, Xian D C, Hu T D, Xie Y N, Tao Y, Natoli C R, Paris E and Marcelli A 2004 Phys. Rev. B 70 33104
 Benfatto M, Della Longa S and Natoli C R 2003 J. Synchrotron. Radiat. 10 51







软件:

▶能带结构:

↗ PARATEC [5, 6]

WIEN2K [7]
 CASTEP [8]

和数据分析讲习研《射线吸收谱学实验

[5].Cabaret D, Mauri F and Henderson G S 2007 *Phys. Rev.* B **75** 184205
[6] Gaudry E, Cabaret D, Sainctavit P, Brouder C, Mauri F, Goulon J and Rogalev A 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 5467
[7] Schwarz K, Blaha P and Madsen G K H 2002 *Comput. Phys. Commun.* **147** 71
[8] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatskaya E V and Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895





CYX • 2014



Cabaret D, Joly Y, Renevier H and Natoli C R 1999 J. Synchrotron. Radiat. 6 258







TM氧化物: 四级, 八面体

- - ◆通常八面体只有四级跃迁,
 可以用 3d^N →1s¹ 3d^{N+1}多重
 态跃迁模拟。
- ◆ 晶场参数10Dq~1.2eV
- ◆能量零点为3d^N初态的平均
- ◆ 1s¹ 3d^{N+1}终态为N=1~9



Westre T E, et al., 1997 J. Am. Chem. Soc. 119 6297







TM氧化物: 偶极+四级, 扭曲八面体

- ▶ 扭曲八面体,失去了中心反演 对称性,发生3d和4p杂化。
- 不同极化角度的计算表明,α-Fe₂O₃的Fe的K边XANES谱 的边前峰为偶极和四级的和.

▶ 强度贡献~1:1







TM氧化物:局域和非局域偶极,扭曲八面体



武汉·2014

和数据分析进X射线吸收谱



武汉•2014







LaFeAsO的As的K边 散射分壳层拆分 FEFF:HL Normalized Absorption (arb.unit.) ormalized Absorption (arb.unit.) As K edge As Kedge B' exp 10.3Å (305atoms) 1.5 - FEFF 8.7Å (181atoms) 7.4Å (115atoms) 7.03Å (99atoms) .0 7.0Å (91atoms) 5.7Å (47atoms) 3.5Å (13atoms) 3.3Å (9atoms) 0.5 2.3Å (5atoms) LaFeAsO LaFeAsO ž 11860 11880 11900 11920 11870 11890 11910 11930 Energy (eV) Energy (eV) 5 中国科学院高能物理研究所







V2. 模拟计算 OsCl₃的Os的L_{III}

FDMNES

- ▶ 有限差分方法(finite difference method) 离散格点 解薛定谔方程
- ➤ Hedin and Lundqvist 交换关联 模型

ADF

▶ 全电子单点计算.



Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 16152--16159











非**Muffin-tin**势效应

FDMNES: 可以使用Muffin-tin势或全势













Grant Bunker, Interpreting XANES







- → 模拟计算
- → PCA分析

✤ XANES谱分析实例





主要内容



I

XANES谱分析实例

- 1. 氧化物OK-边谱计算
- 固熔体Ni_cMg_{1-c}O中O的K-XANES
- A prototype of a diluted face-centred-cubic(fcc) antiferromagnet.
- Multi-phases:
 - Homogeneous antiferromagnet for 0.63 < c < 1</p>
 - Cluster antiferromagnet
 - A spin-glass state
 - Paramagnet

- for 0.40 < c < 0.63 for 0.25 < c < 0.40 for c < 0.25
- 3d(Ni²⁺)-2P(O²⁻) hybridization play a crucial role in magnetic interaction.
- Doping dependence of 3d(Ni²⁺)-2P(O²⁻) mixing probed by O K-XANES



O K-edge XANES spectra of pure NiO and $Ni_cMg_{1-c}O$ solid solutions





逐层计算NiO的O K-XANES 谱

- Hedin-Lundqvist model
- No shift and additional broadening 0.6 eV
- > No thermal disorder





in







570

Energy (eV)



◆强度随Mg的掺杂浓度增加而降低



CX•2014



CuO, CuO₅ CuO_c CuO₆+Al₇O1 CuO₆+Al₇O₄ CuO₆+Al₇O₂₀ CuO₆+Al₃₆O₆₅ 0.4mmol/cm² CuO powder 9100 9150 Energy (eV) CuO是以团簇的形式分散在 γ-Al2O3上,不是单分散。 Rad. Phys. Chem., 2006.









➤ FEFF > Gd@C82 μ(E) (arb.units) Exp. (a) (b) (c) (d) Gd LIII-edge 7240 7260 7280 7300 7320 Energy (eV)

4. 碳笼 Gd LⅢ边谱计算



Chem. Commun.2008

XANES谱分析实例



CX • 2014



New Journal of Physics 16, 023022 (2014)

