

XAFS について

(X-ray Absorption Fine Structure)

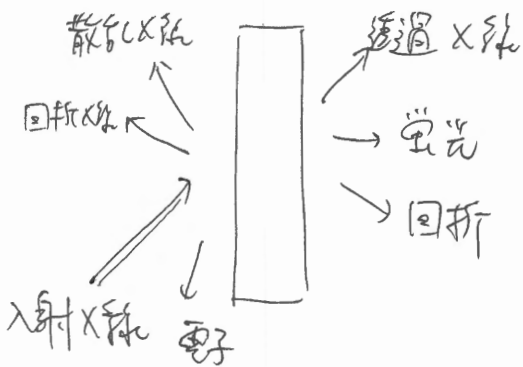
X線吸収(端近傍)微細構造

EXAFS ... Extended XAFS

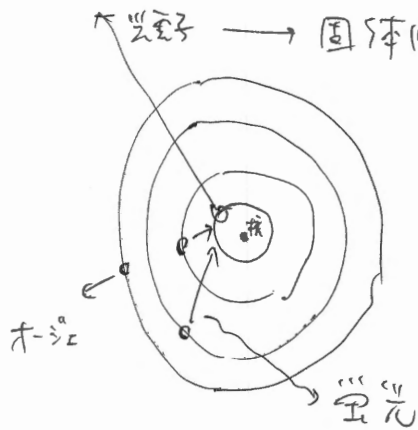
XANES ... 吸収端近傍

XAS

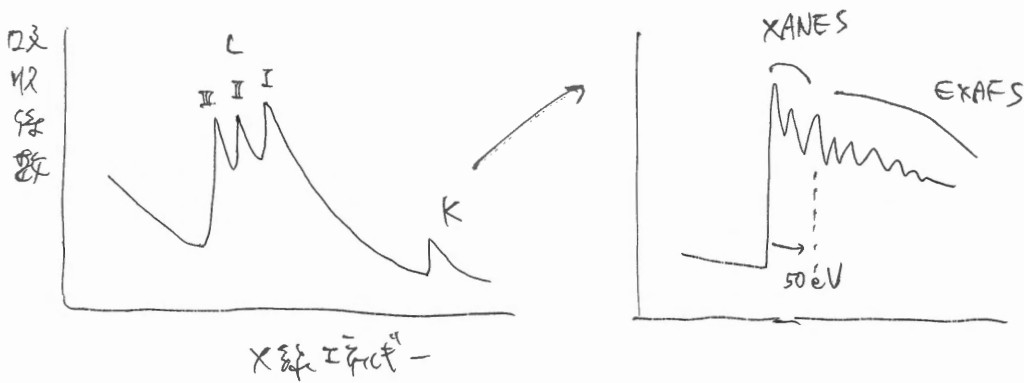
物質の応答と関係 → 構造 (原子配列)
物性 (電子状態)
反応



原子内内殻励起



→ 固体内之周囲の原子に散射され
→ 干渉効果
→ EXAFS
→ 原子間配列判別



Fermi の黄金律

・時間依存性 (擾動)

$$\hat{H} \psi(x, y, z, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad (1)$$

\hat{H} が時間不変ならば, $\psi_n(r, t) = u_n(r) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ と変数分離.

\uparrow
 $\hat{H}u_1 = E_1 u_1$
 $\hat{H}u_2 = E_2 u_2 \dots$

かつ u_n が (1) を満たす \rightarrow 非摂動系も同じ

$$\psi(r, t) = \sum_n C_n \psi_n = \sum_n C_n u_n(r) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

擾動 \hat{H}' が加わると

$$(\hat{H} + \hat{H}') \psi(r, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t)$$

\rightarrow 一般解 $C_n \rightarrow C_n(t)$ とする $\psi(r, t) = \sum_n C_n(t) u_n(r) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$

$$\rightarrow \dot{C}_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n C_n(t) \langle u_f | \hat{H}' | u_i \rangle e^{-i\frac{E_f - E_i}{\hbar}t}$$

$$\langle u_f | \hat{H}' | u_i \rangle = \int u_m^* \hat{H}' u_n dt$$

$t=0$ だと $u_i(r)$ だと $(\psi(r, 0) = u_i(r))$

$$C_i(0) = 1, C_n(0) = 0 \quad (n \neq i)$$

$t=0 \rightarrow t$ だと $C_i(t) = 1, C_n(t) = 0$ と仮定して

$$\dot{C}_f(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{i\omega_{fi}t} \langle u_f | \hat{H}' | u_i \rangle \quad \omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

$$t \rightarrow \infty \text{ とすると } C_f(t) = \frac{1 - e^{i\omega_{fi}t}}{t\omega_{fi}} \langle u_f | \hat{H}' | u_i \rangle$$

$$\text{つまり } |C_f(t)|^2 = \left(\frac{2 \sin \frac{\omega_{fi}t}{2}}{t\omega_{fi}} \right)^2 \left| \langle u_f | \hat{H}' | u_i \rangle \right|^2$$

時刻 t に f 状態に移る確率は

光の吸収と放出

光 $\rightarrow E_0 \cos \omega t$ と表す (古典的振動電場)

電子が受けるポテンシャル $\hat{H}' = e z E_0 \cos \omega t = e z E_0 \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$

これを代入して,

$$C_f(t) = \frac{e E_0}{2} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] \langle u_f | z | u_i \rangle$$

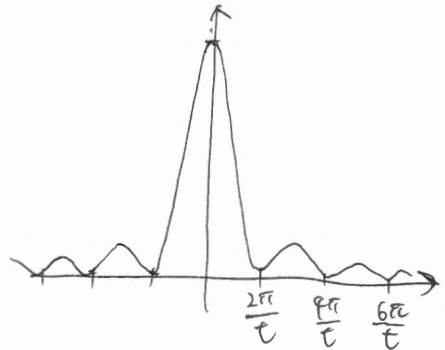
光吸収により, $E_f > E_i$ となるので第一項は $t \rightarrow \infty$ に向かう ($t \rightarrow \infty$)
 $\omega_{fi} > 0$ として \rightarrow 第二項が重要.

$$|C_f(t)|^2 = \frac{e^2 E_0^2}{4} \left[\frac{2 \sin \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right]^2 |\langle u_f | z | u_i \rangle|^2$$



これを可視光として幅 Δt のパルス

$$\rightarrow |C_f(t)|^2 = \frac{\pi e^2 E_0^2}{2 \hbar^2} |\langle u_f | z | u_i \rangle|^2 t \delta(\omega - \omega_{fi})$$



単位時間あたり

$$|C_f(t)|^2 = \frac{\pi e^2 E_0^2}{2 \hbar^2} |\langle u_f | z | u_i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad \text{Fermi's golden rule.}$$

光は放出の場合, $\omega_{fi} < 0$ となり, 第二項が重要

\rightarrow 結果変わらない
 \nwarrow
 \rightarrow 第一項

$|\langle u_f | z | u_i \rangle|^2$ が $t \rightarrow \infty$ になると遷移確率は

$$\rightarrow \begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (\text{制限 (selection rule)})$$

水素原子の電子遷移の選択律

波動関数 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = C_{lm} \underbrace{P_l^{|m|}(\cos\theta)}_{\text{Legendre 多項式}} e^{im\phi}$$

$n, l, m \rightarrow n', l', m' \wedge$ 遷移

$$M_{n'l'm' \leftarrow nlm} = \int \Psi_{n'l'm'}^*(-er) \Psi_{nlm} d\tau$$

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\phi \\ y = r \sin\theta \sin\phi \\ z = r \cos\theta \\ d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \end{cases}$$

まず、z 方向に電場をかける ($\mu^z = -e z$)

$$\mu^z = -e C_{lm}^2 \underbrace{\int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr}_{\text{r の積分}} \cdot \underbrace{\int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta}_{\text{①}} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\phi} d\phi}_{\text{②}}$$

① 式 $\cos\theta \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{l-|m|+1}{2l+1} P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta) + \frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^{|m|}(\cos\theta)$ (E. 11.2)

$$\begin{aligned} \text{①} \rightarrow &= \frac{l-|m|+1}{2l+1} \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta + \frac{l+|m|}{2l+1} \int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) P_{l-1}^{|m|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \\ &= \frac{l-|m|+1}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{|m'|}(x) P_{l+1}^{|m|}(x) dx + \frac{l+|m|}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{|m'|}(x) P_{l-1}^{|m|}(x) dx \end{aligned}$$

② $\rightarrow m' = m$ (z 方向に電場をかける)

よって、 $l' = l \pm 1$ かつ $|m'| = |m|$ が必要となる。

次に、x, y 方向に電場をかける。 $\mu^{x,y} = -e x$ or $-e y$
 $x = r \sin\theta \cos\phi$ $y = r \sin\theta \sin\phi$

① 式 $\int_0^\pi P_{l'}^{|m'|}(\cos\theta) \cdot \sin\theta P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot \sin\theta d\theta$

① 式 $\sin\theta P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2l+1} \left\{ P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta) - P_{l-1}^{|m|}(\cos\theta) \right\}$ (E. 11.2)

$\rightarrow l' = l \pm 1$ かつ $|m'| = |m| + 1$ かつ $|m'| = |m| - 1$ の遷移が可能

$\phi \in [0, 2\pi)$

$$\int_0^{2\pi} \cos\phi e^{i(m'-m)\phi} d\phi = \frac{1}{2} \left(\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\phi} d\phi + \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\phi} d\phi \right)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin\phi e^{i(m'-m)\phi} d\phi = \frac{1}{2i} \left(\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m+1)\phi} d\phi - \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m-1)\phi} d\phi \right)$$

$\rightarrow m' = m \pm 1$ である。これは、 $e^{i\phi}$ と $e^{-i\phi}$ である。

量子数

$\Delta l = \pm 1$ (方位量子数)

$m = 0$ or ± 1 (磁気量子数)

である。

一回散光 XAFS (散光の量子論)

• Fermi 黄金律

$$\text{吸収 } \mu \propto \sum_f |\langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$H' = -\frac{e}{mc} A(r) \cdot p$$

• 双極子近似

X線a波長 \sim 原子a半径

$$A(r) = \hat{e} A_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sim 1$$

$$[r, H] = \frac{i\hbar}{m} p, \quad \sum_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| = 1, \quad \langle \Psi_i | \Psi_k \rangle = \delta_{jk} \sim 1$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \hat{e} \cdot p | \Psi_i \rangle &= -\frac{im}{\hbar} \hat{e} \langle \Psi_f | [r, H] | \Psi_i \rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar} \hat{e} \left\{ \langle \Psi_f | r \sum_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| H | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_f | H r | \Psi_i \rangle \right\} \\ &= -\frac{im}{\hbar} \hat{e} \left\{ \langle \Psi_f | r \sum_j |\Psi_j\rangle E_j \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle - E_f \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle \right\} \\ &= +im\omega \langle \Psi_f | \hat{e} \cdot r | \Psi_i \rangle \end{aligned}$$

$$\text{F.2. } \mu \propto \sum_f |\langle \Psi_f | \hat{e} \cdot r | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

双極子近似

EXAFS の主要因

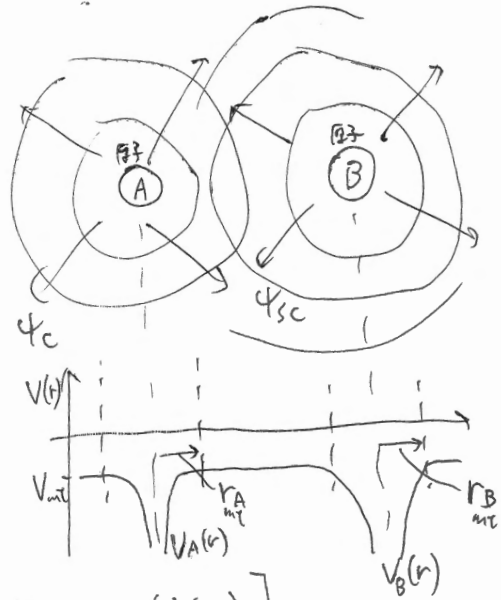
$$\Psi_f = \Psi_c + \Psi_{sc}$$

\downarrow \downarrow
 原子核の 散乱波
 外向きの波

始状態 (内殻) $\Psi_i = R_{l_0}(r) \Omega_{l_0}(\theta, \phi)$

K 殻 $\rightarrow l_0 = 0 \quad \Omega_{l_0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\hat{e} \cdot \mathbf{r} = r \left[\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sin\theta \cdot (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) + \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cos\theta \cdot (Y_{1,0}) \right]$$



• 吸収原子 A のポテンシャルの内側 Ψ_c^{in}

\rightarrow 内側 $V = \frac{1}{r}$ (境界 V_{mt})
 外側 $- \frac{1}{r}$ (境界 V_{mt})

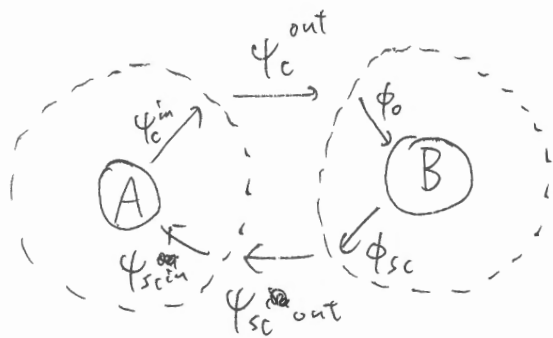
電子の Schrödinger eq.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(r) \right) \Psi_c = E \Psi_c$$

$$\Psi_c^{in}(r) = R_l(r) \Omega_l(\theta, \phi)$$

と書ける

$$\Omega_l(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \left(Y_{l,-1}(\theta, \phi) - Y_{l,1}(\theta, \phi) \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} Y_{l,0}(\theta, \phi)$$



• 原子 A の散乱シフト (1-12) ψ_c^{out}

$$\psi_c^{out}(r) = C \left[\underbrace{h_l(kr) e^{i\delta}}_{\text{Hankel 関数}} + \underbrace{h_l^*(kr) e^{-i\delta}}_{\text{位相シフト}} \right] \Omega_l(r) \quad (r < r_{int}^A)$$

→ 逆方向.

$r = r_{int}^A$ は連続. 微分可能な境界条件を生成

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - V_{int})}}{\hbar}$$

$$kr \gg 1 \text{ (注. } h_l(kr) \longrightarrow (-1)^{l+1} \frac{e^{ikr}}{kr}$$

• 散乱原子 B の入射波 ϕ_0

$$\phi_0(r) = C h_l(kr) e^{i\delta} \Omega_l(r)$$

$h_l^*(kr)$ は逆方向を無視

$$\phi_0(r \rightarrow R) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} C e^{i\delta} h_l(kR) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B}$$

$$r_B = r - R.$$

平面波近似

$$\text{公式} \quad e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} = \sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1) i^{l'} \underbrace{j_{l'}(kr_B)}_{\text{球 Bessel 関数}} \underbrace{P_{l'}(\cos\theta)}_{\text{Legendre 多項式}}$$

Legendre 多項式

$$j_{l'}(kr_B) = \frac{1}{2} \left(h_{l'}(kr_B) + h_{l'}^*(kr_B) \right)$$

$$P_{l'}(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{m=-l'}^{l'} Y_{l'm} Y_{l'm}^*$$

• 散乱原子 B による散乱波 ψ_{sc}

合成波は、B の外側 $r > r_B$ 側、 $\frac{1}{2} (h_2(kr_B) e^{2i\delta_B} + h_2^*(kr_B))$ の形になる。
 入射波 $r > r_B$ 側、 $\frac{1}{2} h_2(kr_B) (e^{2i\delta_B} - 1)$

$$\psi_{sc}(r) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} C e^{i\delta_A} h_2(kr) \sum_{l'} (2l'+1) t_B P_{l'}(\cos\theta) i^{l'+1} h_{l'}(kr_B)$$

$$\hookrightarrow t_B = \frac{1}{2i} (e^{2i\delta_B} - 1) = e^{i\delta_B} \sin\delta_B$$

• 散乱波 ψ_{sc} の原子 A への伝播

ψ_{sc} の $r=0$ (A の近傍) 付近の形は $r > r_B$ 側で散乱波 (散乱角 $\theta = \pi$)
 $k r_B = k|r-R| \gg 1$

$$\psi_{sc}(r \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} C e^{i\delta_A} h_2(kr) \frac{e^{ikr_B}}{r_B} f_B(\pi)$$

\uparrow
 $h_{l'}(kr_B)$ の漸近形は i^l の形。

$$f_B(\pi) = \frac{1}{k} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1) t_B P_{l'}(\cos\pi) = \frac{1}{2ik} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l'+1) (e^{2i\delta_B} - 1) (-1)^{l'}$$

原子 A への伝播は、

$$\psi_{sc}(r) = \sum_{l'} \sum_{m=-l'}^{l'} \alpha_{lm} 2j_{l'}(kr) Y_{lm}(r)$$

$$\text{展開公式 } \frac{e^{ikr_B}}{r_B} = \frac{e^{ik|r-R|}}{|r-R|} = 4\pi i k \sum_{l'} \sum_{m=-l'}^{l'} j_{l'}(kr) h_{l'}(kr) Y_{lm}(r) Y_{l'm}^*(r)$$

$(r < R)$

k 波長程度より散乱波は $l'=1$ ($m=1, 0, -1$) のみあり。

$$\rightarrow \alpha_{1,1} = \alpha_{1,-1} = 0$$

$$\alpha_{1,0} = \frac{3}{2\sqrt{2}} i k C e^{i\delta_A} (h_2(kr))^2 f_B(\pi)$$

• 散乱波 Ψ_{sc}

ポテンシャル A の (角動) $l=2$. $\Psi_{sc}^{in} = d_{l,0} e^{i\delta_A} R_{l'}(r) Y_{l,0}(\theta, \phi)$

5.2. 原子 A の終状態は

$$\Psi_f(r) = R_{l'}(r) (\Omega_{l'}(\theta, \phi) + X Y_{l,0}(\theta, \phi))$$

$$X = d_{l,0} e^{i\delta_A} \longrightarrow \frac{3}{2\sqrt{2}} (-1)^{l'+1} \frac{e^{2i\delta_A}}{kR^2} f_B(\pi) e^{i(kR + \delta_A)}$$

• EXAFS 係数 $\chi(k)$

$\Psi_i = R_l(r) \Omega_l(\theta, \phi)$, $\hat{e} \cdot \mathbf{r}$ の成分, $\Omega_l(r)$ の Y_{lm} に係数, Ψ_f を用いて.

$$\mu = \mu_0 [1 + 2\sqrt{2} \cos^2 \theta_0 \cdot \text{Re } X]$$

$$\mu_0 \propto |\langle \Psi_0 | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2$$

$$= \left| \int_0^\infty R_l^*(kr) R_{l'}(kr) r^3 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Omega_{l'}^*(\theta, \phi) \hat{e} \cdot \mathbf{r} \Omega_l(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \right|$$

$$= \frac{1}{6} \left| \int_0^\infty R_l^*(kr) R_{l'}(kr) r^3 dr \right|$$

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad \text{ε tan } \alpha \quad \chi(k) = 2\sqrt{2} \cos^2 \theta_0 \text{Re } X$$

$$= -\frac{3 \cos^2 \theta_0}{kR^2} \text{Im} \left[f_B(\pi) e^{2i(kR + \delta_A)} \right]$$

AB 核の配向が $\gamma = \gamma_0 \rightarrow \cos^2 \theta_0 = \frac{1}{3} \text{ε tan } \alpha$ ↓
R/E 比

EXAFS (ε tan α), R/E 比は X-γ ε tan α.

他の因子

1. 中性原子の配位

2. 中性原子の効果

中性原子の効果は EXAFS の 零点 \rightarrow 平均距離 λ の効果. 全体に寄与せず
 \rightarrow EXAFS 振幅を減らす

$$S_0^2 = \left| \langle \psi_i^{N-1} | \psi_f^{N-1} \rangle \right|^2$$

3. 電子の非弾性散乱

$$e^{-\frac{2R}{\lambda(R)}}$$

$\lambda(R)$: 平均自由行程

往復距離 $2R$

4. 原子の熱振動による disorder

R が一定ではなく, Gauss 分布による

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\frac{(r-R)^2}{2\sigma^2}\right]$$

σ^2 : 分散

Debye-Waller 因子

位相因子 $e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ の平均

$$\langle e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^\infty \exp\left[2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{(r-R)^2}{2\sigma^2}\right] dr \approx e^{2i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{-2\sigma^2 k^2}$$

よって, 一回散乱に於ける EXAFS 関数は,

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + 2\sigma_A + \varphi)$$

N_j : 配位数

とある \triangle

99 重散乱理論

Green 関数

- 電子近似的: 光電子の波関数は $V = \sum_i V_i$ 相互作用

$$H = H_0 + V$$

$$G^\pm \equiv \frac{1}{E - H \pm i\eta} = \sum_f \frac{|\psi_f\rangle \langle \psi_f|}{E - E_f \pm i\eta} \quad (\omega=1, \hbar=1, e=1)$$

$$\langle r | G^\pm | r' \rangle = \sum_f \frac{\langle r | \psi_f \rangle \langle \psi_f | r' \rangle}{E - E_f \pm i\eta} = \sum_f \frac{\psi_f^*(r) \psi_f(r')}{E - E_f \pm i\eta}$$

自由電子 $\rightarrow V=0$ $\epsilon \ll 2$. $\langle r | \psi_f^0 \rangle = \psi_f^0(r) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ϵ の f は f_+ と f_- .

$$G^{0\pm}(r, r') = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{\pm i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad G^{0+}: \text{外向性} \quad G^{0-}: \text{内向性}$$

Green 関数の逐次展開

$$G \equiv \frac{1}{E - H} = \frac{1}{E - H_0} + \frac{1}{E - H_0} V \frac{1}{E - H} \quad (\pm i\eta \text{ 無視})$$

$$= G^0 + G^0 V G$$

右辺の G に t_i - 度代入

$$G = G^0 + G^0 V (G^0 + G^0 V G)$$

$$= G^0 + G^0 V G^0 + G^0 V G^0 V (G^0 + G^0 V G) = \dots$$

$$\therefore T = V + V G^0 V + V G^0 V G^0 V + V G^0 V G^0 V G^0 V + \dots \quad \text{遷移振幅}$$

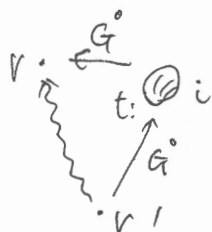
$$\Rightarrow G = G^0 + G^0 T G^0$$

$$T = \sum_i t_i + \sum_{i \neq j} t_i G^0 t_j + \sum_{\substack{i \neq j \\ k \neq l}} t_i G^0 t_j G^0 t_k + \dots$$

$G^0 t_i G^0$ の r, r' 成分

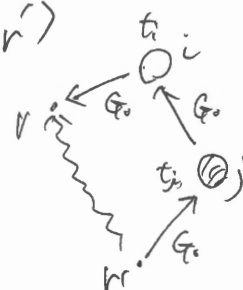
$$\langle r | G^0 t_i G^0 | r' \rangle$$

- 回散乱



$$\langle r | G^0 t_i G^0 t_j G^0 | r' \rangle$$

= 回散乱



• Green 関数の公式

$$G^0(r, r') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i k |r-r'|}}{|r-r'|}, \quad G^0(r) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i k r}}{r}$$

$$G^0(r, r') = -i \sum_{l, m} j_l(kr) Y_{lm}^*(r) h_l(kr) Y_{lm}(r) \quad - \Phi(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1)$$

$$G^0(r, r') = \sum_{l, m} \sum_{l', m'} j_l(r-r_0) G_{ll'}^0(r_0) j_{l'}(r'-r_0) = \Phi(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2)$$

$$\begin{cases} j_l(r) = i^l j_l(kr) Y_{lm}(r) \\ G_{ll'}^0(r_0) = \langle L | G^0(r) | L' \rangle \\ L = (l, m), \quad L' = (l', m') \end{cases}$$

$$\begin{cases} i^{l+1} h_l(kr) Y_{lm}(r) = -\sum_{L'} j_L(r-r_0) G_{LL'}^0(r_0) \\ (-i)^l i h_l(kr) Y_{lm}^*(r) = -\sum_{L'} j_L^*(r-r_0) G_{LL'}^0(-r_0) \end{cases}$$

• 状態密度と Fermi 黄金律

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x), \quad \mathcal{P} \int_{-a}^a \frac{dx}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-a}^{-\epsilon} \frac{dx}{x} + \int_{\epsilon}^a \frac{dx}{x} \right]$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Im} G(E) &= -\frac{1}{2} \text{Im} [G^-(E) - G^+(E)] = -\pi \delta(E-H) \\ &= -\pi \underbrace{\sum_f |\langle \psi_f | \delta(\frac{E-H}{E-E_f}) \langle \psi_f |}_{\text{DOS}} \end{aligned}$$

$$M \propto \sum_f \langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r}' | \psi_i \rangle \delta(E_f - E_i - \omega)$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} G(r, r') \hat{e} \cdot \mathbf{r}' | \psi_i \rangle \theta(E_f - E_i) \quad \left(\begin{array}{l} \theta(x) = 1 \quad (x > 0) \\ \theta(x) = 0 \quad (x < 0) \end{array} \right)$$

← E_f 準位

μ 準位より低く、 $G(r, r')$ の行列の中核より
↑
α 準位

Dyson 方程式

$$G = G^c + G^{sc} = G^c + G^c T^c G^c$$

$$G^c = \sum \frac{\psi_f(r) \psi_f^*(r)}{E - \epsilon_f + i\eta}$$

$$\Rightarrow \psi_f(r) \neq 0$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c\right) \psi_f(r) = E \psi_f(r) \quad E \neq \epsilon_f$$

• 球对称 Green 函数

$$G^c(r, r') = -2R \sum_l (-i)^l R_l(r) Y_{lm}^*(\theta, \phi) i^l (N_l + iR_l) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$R_l(r) = \frac{1}{2} \left(h_l(kr) e^{i\delta} + h_l^*(kr) e^{-i\delta} \right)$$

$$N_l(r) = \frac{i}{2} \left(h_l(kr) e^{i\delta} - h_l^*(kr) e^{-i\delta} \right)$$

• 非球对称 Green 函数

$$G^{sc}(r, r') = -2R \sum_l \sum_{l'} i^l R_l(r) e^{i\delta} Y_{lm}(\theta, \phi) \underbrace{\tilde{G}^{sc}(R_c, R_c)}_{\text{散射}} (-i)^{l'} R_{l'}(r') Y_{l'm'}^*(\theta', \phi')$$

⇒ 散射长度

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_e)$$

$$\chi_e = \text{Im} e^{2i\delta} \left\langle \sum_l \left[(1 - G_l^o)^{-1} G_l^o \right]_{lm} \right\rangle$$

平面波 $\alpha - \frac{E - E_0}{\hbar v}$

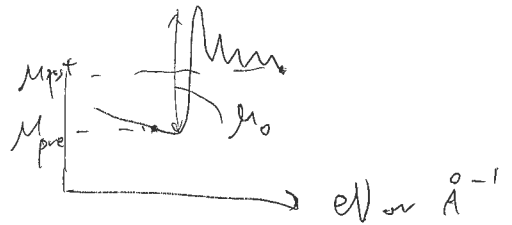
$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_s(E)}{\mu_0(E)} = \sum_0^2 \sum_i \frac{N_i F(k)}{k_i v_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi)$$

edge jump intrinsic loss DW因子

$$k (\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} = \sqrt{0.2625 (E - E_0)} \text{ [eV]}$$

$\chi(k) \in k$ is k F (2) \rightarrow XAFS 函数

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_0} = \frac{(\mu - \mu_{pre}) - \mu_{post}}{\mu_0}$$



• Fourier 变换

$\chi(k)$ is Fourier 变换

$$FT = \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) w(k) e^{2ikr} dk$$

$k_{min} \sim 2 \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$

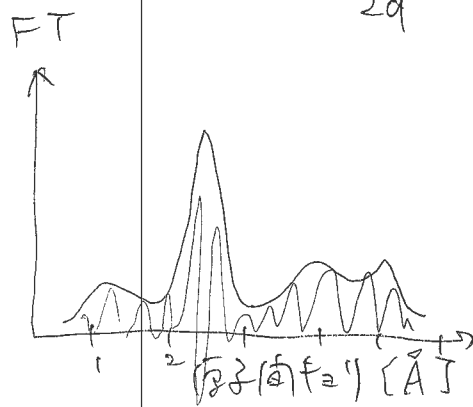
Window 函数 $w(k) = \begin{cases} \frac{1 - \cos(\pi(k - k_{min}))}{2d} \\ 1 \\ \frac{1 - \cos(\pi(k_{max} - k))}{2d} \end{cases}$

$$k_{min} < k < k_{min} + d$$

且

$$k_{max} - d < k < k_{max}$$

r 的函数与 k 的关系



FEFF 是 () 的解析式

at