

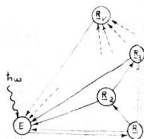
LÝ THUYẾT TÁN XẠ NHIỀU LẦN TRONG EXAFS

Nguyễn Văn Hùng

Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQGHN

I. MỞ ĐẦU

Phần cấu trúc tinh vi của phổ hấp thụ tia X (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) đã trở thành một phương pháp hiệu nghiệm để xác định cấu trúc của vật thể sau khi được phát hiện rằng giá trị chuyển Fourier của phổ EXAFS cho thông tin về vị trí của các nguyên tử trong một vật thể chưa được biết cấu trúc [1, 2]. Dưới tác dụng của năng lượng photon tia X một quang điện tử được phát ra và sóng của nó sẽ bị tán xạ bởi các nguyên tử xung quanh (hình 1). Một số tác giả đã nhấn mạnh và sử dụng tán xạ đơn. Nhưng nó không chính xác đối với vùng cận hấp thụ (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure).



Hình 1. Các quá trình tán xạ trong EXAFS

Mục tiêu của bài này là phát triển các tư tưởng của [2 - 4] để xây dựng cơ sở tính toán EXAFS như tổng của các quá trình tán xạ nhiều lần.

II. LÝ THUYẾT

Khi chùm ánh sáng phát qua vật thể thì cường độ của nó sẽ bị hấp thụ và tới cận vào đó sẽ xuất hiện phần cấu trúc tinh vi được xác định theo công thức sau [5]

$$\gamma_{osc} = (\gamma - \gamma_0)/\gamma_0, \quad (1)$$

trong đó γ_0 là hệ số hấp thụ của một nguyên tử riêng biệt. Sử dụng Hamilton tương tác giữa vật thể và ánh sáng hệ số hấp thụ của hệ γ trong gần đúng dipol sẽ có dạng

$$\gamma = -\frac{2}{\hbar} \sum_i \langle i | \vec{u} \cdot \vec{r} \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E) \vec{r} \cdot \vec{u} | i \rangle. \quad (2)$$

Trạng thái ban đầu $|i\rangle$ luôn luôn được biết và $\vec{u}$ là vectơ phân cực của tia X nên nhiệm vụ chính là xác định trạng thái cuối qua hàm Green đối với năng lượng $E = E_i + \hbar\omega$. Trong trường hợp nguyên tử hấp thụ nằm tại gốc tọa độ $R_0 = 0$ thì hàm Green của hệ sẽ là tổng của các số hạng với các ma trận tán xạ t^R [5, 6]

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G_a(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_{R_1 \neq 0} G_a t^{R_1} G_a + \sum_{0 \neq R_2 \neq R_1 \neq 0} G_a t^{R_2} G_0 t^{R_1} G_a + \dots \quad (3)$$

Như vậy số hạng thứ hai mô tả tán xạ đơn, còn các số hạng tiếp theo mô tả tán xạ nhiều lần. Đối với thể đối xứng cầu $V(r)$ hàm Green nguyên tử có dạng:

$$G_a(\vec{r}, \vec{r}') = -ik \sum_L \phi_\ell(r_<) Y_L^*(\vec{r}) X_\ell(r_>) Y_L(\vec{r}'), \quad (4)$$

$$\text{Im } G_a(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_L \phi_\ell(r) Y_L^*(\vec{r}) \phi_\ell(r') Y_L(\vec{r}'). \quad (5)$$

Trong đó ϕ_ℓ và X_ℓ là nghiệm regular và irregular của phương trình Schrödinger, $Y_L(\vec{r})$ là hàm cầu với số lượng tử $L = l, m$.

Đối với điện tử tự do ($V = 0$) hàm (4) có dạng:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -ik \sum_L j_\ell(kr_<) Y_L(\vec{r}) h_\ell(kr_>) Y_L^*(\vec{r}'), \quad (6)$$

trong đó j_ℓ là hàm Bessel và h_ℓ là hàm Hankel. Sử dụng phát triển xung lượng và tính các thành phần của (3) chúng ta thu được:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G_a(\vec{r}, \vec{r}') + k \sum_{\nu=1}^N \sum_{CL} \sum_{LL'} \phi_\ell(r) Y_L(\vec{r}) e^{i(\delta_\ell + \ell \frac{\pi}{2})} X_{LL'}^{CL}, e^{i(\delta_{\ell'} + \ell' \frac{\pi}{2})} \phi_{\ell'}^*(r') Y_{L'}^*(\vec{r}'). \quad (7)$$

Trong đó

$$X_{LL'}^{CL} = -i^{\ell' - \ell + 1} \prod_{i=1}^{\nu} \left[\sum_{L_i} G_{L_{i+1}L_i}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) T_{L_i}^{\vec{R}_i} \right] G_{L,L'}(\vec{R}_1); \quad (8)$$

$$G_{L\tilde{L}}(\vec{R}) = 4\pi \sum_{L'} i^{\tilde{\ell} - \ell - \ell'} h_\ell(kR) Y_{L'}^*(\vec{R}) \int d\Omega' Y_L^* Y_{\tilde{L}} Y_{L'}; \quad (9)$$

$$L_{\nu+1} = L; \quad R_{\nu+1} = R_0 = 0. \quad (10)$$

$\tilde{\ell}$ là độ dịch pha của hàm sóng mô tả quang điện tử, k là số sóng. Điều kiện (10) đảm bảo rằng các đường tán xạ là khép kín. Các quá trình tán xạ được biểu diễn qua thành phần thứ hai của (7). Lấy tổng tất cả các bậc tán xạ qua ν và các đường khép kín (closed loops) qua CL , phép quay của tán xạ được thực hiện qua (8). Chúng ta xét hai trường hợp cụ thể sau đây:

1. Trường hợp đơn giản khi chỉ có một sóng cầu từ các biểu thức trên chúng ta thu được:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G_a(\vec{r}, \vec{r}') + 4\pi k \sum_{\nu=1}^N \sum_{CL} \sum_{LL'} \phi_\ell(r) Y_L(\vec{r}) e^{i(\delta_\ell + \ell \frac{\pi}{2})} [y_{L'}^*(-\vec{R}_\nu) A_{\ell\ell'}^M Y_{L'}(\vec{R}_1)] \times e^{i(\delta_{\ell'} - \ell' \frac{\pi}{2})} \phi_{\ell'}^*(r') Y_{L'}^*(\vec{r}'); \quad (11)$$

$$A_{\ell\ell'}^M = -\frac{1}{k} \frac{i^\ell h_\ell(kR_\nu)}{h_0(kR_\nu)} \frac{e^{ikR_\nu}}{R_\nu} F_\nu^M \frac{e^{ikR_1}}{R_1} \frac{i^{\ell'} h_{\ell'}(kR_1)}{h_0(kR_1)} \quad (12)$$

$$F_\nu^M = f_{eff}^{R_\nu}(-\vec{R}_\nu, \vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}) \frac{e^{ik|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}|}}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}|} f_{eff}^{R_{\nu-1}}(\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}, \vec{R}_{\nu-1} - \vec{R}_{\nu-2}) \times \frac{e^{ik|\vec{R}_{\nu-1} - \vec{R}_{\nu-2}|}}{|\vec{R}_{\nu-1} - \vec{R}_{\nu-2}|} \dots f_{eff}^{\vec{R}_1}(\vec{R}_2 - \vec{R}_1, \vec{R}_1). \quad (13)$$

Đối với tán xạ đơn ($R_2 = -R_1$) chúng ta thu được $F_{eff}^M = f_{eff}^{\vec{R}_1}(-\vec{R}_1, \vec{R}_1)$.

2. Từ các kết quả trên chúng ta có thể qui về gần đúng sóng phẳng khi sử dụng điều kiện $i\ell h_\ell/h_0 \approx 1$. Khi đó công thức (13) sẽ chuyển sang:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G_a(\vec{r}, \vec{r}') + 4\pi k \sum_{\nu=1}^N \sum_{CL} \sum_{LL'} \phi_\ell(r) Y_L(\vec{r}) e^{i(\delta_\ell + \ell \frac{\pi}{2})} [y_{L'}^*(-\vec{R}_\nu) A_{\ell\ell'}^S Y_{L'}(\vec{R}_1)] \times \\ \times e^{i(\delta_{\ell'} - \ell' \frac{\pi}{2})} \phi_{\ell'}^*(r') Y_{L'}(\vec{r}'). \quad (14)$$

Trong đó các phép biến đổi sau đây đã được thực hiện:

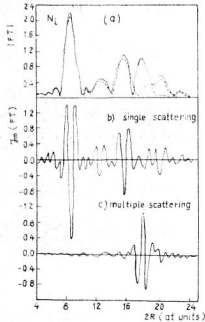
$$A_{\ell\ell'}^M \rightarrow A_{\ell\ell'}^S = -\frac{1}{k} \frac{e^{ikR_\nu}}{R_\nu} F_\nu^S \frac{e^{ikR_1}}{R_1}, \quad (15)$$

$$F_\nu^M \rightarrow F_\nu^S = f^{\vec{R}_\nu}(-\vec{R}_\nu, \vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}) \frac{e^{ik|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}|}}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}|} \times \\ \times f^{\vec{R}_{\nu-1}}(\vec{R}_\nu - \vec{R}_{\nu-1}, \vec{R}_{\nu-1} - \vec{R}_{\nu-2}) \dots f^{\vec{R}_1}(\vec{R}_2 - \vec{R}_1, \vec{R}_1), \quad (16)$$

$$f_{eff}^{\vec{R}_1}(\vec{R}_2, \vec{R}_1) \rightarrow f^{\vec{R}_1}(\vec{R}_2, \vec{R}_1) = \frac{1}{ik} \sum_\ell (2\ell + 1) T_\ell^{\vec{R}_1} P_\ell(\vec{R}_2, \vec{R}_1). \quad (17)$$

III. CÁC KẾT QUẢ TÍNH SỐ VÀ THẢO LUẬN

Việc tính số được tiến hành đối với Ni có cấu trúc fcc (lập phương tâm diện) nên hiệu ứng che chắn (shadowed effect) sẽ rõ nét và quan trọng đối với tán xạ nhiều lần [4]. Hình 2 trình bày giá trị tuyệt đối (a) và phần ảo (b, c) của biến đổi Fourier của $k^3 \gamma_{osc}$ trong trường hợp các đường khép kín (closed loops) có độ dài $5R_1$ và $4R_1$ (đường chấm). Các giá trị tuyệt đối trong tán xạ đơn với sóng phẳng (đường gạch; đường chấm) và 4 sóng cầu (đường chấm) được so sánh với tổng có tán xạ nhiều lần (đường liền). Phần ảo của biến đổi Fourier trong tán xạ đơn được trình bày trong (b) và tán xạ nhiều lần trong (c). Trong (a) chúng ta thấy mỗi đỉnh của giá trị tuyệt đối của biến đổi Fourier ứng với một lớp nguyên tử nhưng trường hợp có đóng góp tán xạ nhiều lần vị trí đã xê dịch so với tán xạ đơn, đặc biệt đối với lớp xa.



Hình 2. Giá trị tuyệt đối (a) và phần ảo đối với tán xạ đơn (b) và tán xạ nhiều lần (c) của biến đổi Fourier của Ni trong (a) khi có tán xạ nhiều lần. (—) đã khác với tán xạ đơn (---) nhất là các lớp xa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lyttle. Phys. Rev. Lett., **27**, (1971), 1204.
2. P. A. Lee and J. B. Pendry. Phys. Rev., **B 11** (1995), 2795.
3. N. V. Hùng. Luận án Tiến sĩ khoa học (1988), Germany.
4. N. V. Hùng. Exp. Tech. Phys., **37** (1989), 203.
5. P. Rennert and B. Vasvári. J. Phys. F.: Met. Phys., **13** (1983), 89.
6. Tadao ISHII. Progress of Theoretical Phys., **72** (1984), 412.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, NAT. SCI., t.XI, n°4, 1995

MULTIPLE SCATTERING THEORY IN EXAFS

Nguyen Van Hung
College of Natural Sciences - VNU

In this work a new formula for multiple scattering in EXAFS has been developed. The advantage of the formula is its inclusion of all orders from single to multiple scattering using the Green function. The theory can be applied for calculation of EXAFS with any number and form of waves. Its simple case is the one spherical or plane wave approach and the numerical calculation has been made for Ni. The results denote significant role of multiple scattering in EXAFS in determining structure of substances, especially for the ones having shadowed effect.