

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG TƯƠNG QUAN PHI ĐIỀU HÒA BẰNG MÔ HÌNH DEBYE TRONG PHỔ CẤU TRÚC TINH THỂ HẤP THỤ TIA X-ÁP DỤNG ĐỐI VỚI HỢP KIM HAI THÀNH PHẦN

Nguyễn Bá Đức^{a*}, Vũ Quang Thọ^a, Trịnh Phi Hiệp^a, Nguyễn Văn Nghĩa^b,
Phạm Thị Minh Hạnh^c, Vũ Thị Thanh Hà^d

^aKhoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Tân Trào, Tuyên Quang, Việt Nam

^bKhoa Điện-Điện tử, Trường Đại học Thủy Lợi, Hà Nội, Việt Nam

^cKhoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Hà Nội, Việt Nam

^dNhà Xuất bản Giáo dục, Hà Nội, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Email: ducnb@daihoctantrao.edu.vn

Lịch sử bài báo

Nhận ngày 03 tháng 6 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 11 tháng 9 năm 2020 | Chấp nhận đăng ngày 24 tháng 9 năm 2020

Tóm tắt

Hàm dịch chuyển tương quan trong phổ cấu trúc tinh thể hấp thụ tia X đã được xác định trên cơ sở hệ số Debye-Waller. Mô hình Debye tương quan phi điều hòa và mô hình Debye điều hòa đã được sử dụng để xây dựng các biểu thức giải tích của độ dịch chuyển trung bình bình phương, độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương, và hàm dịch chuyển tương quan phụ thuộc nhiệt độ và tỷ lệ pha tạp. Các đại lượng nhiệt động đã được tính đơn giản trên cơ sở tính thể hiệu dụng phi điều hòa bao gồm tương tác của nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ với các nguyên tử lân cận gần nhất trong một chùm nguyên tử. Các biểu thức nhiệt động được áp dụng cho tinh thể có cấu trúc lập phương tâm diện và hợp kim của chúng. Kết quả tính số đối với tinh thể đồng (Cu) và hợp kim đồng-bạc (CuAg) tỷ lệ 72% và 50% phù hợp tốt với các giá trị của thực nghiệm và các nghiên cứu khác. Kết quả nghiên cứu đã đóng góp thêm một phát hiện mới khi nghiên cứu tính chất nhiệt động của hợp kim pha tạp CuAg tỷ lệ 50:50 ở nhiệt độ thấp.

Từ khóa: Hàm tương quan; Hệ số Debye-Waller; Hợp kim liên kim loại; Mô hình Debye; Thể hiệu dụng phi điều hòa.

DOI: [http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.10.3.732\(2020\)](http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.10.3.732(2020))

Loại bài báo: Bài báo nghiên cứu gốc có bình duyệt

Bản quyền © 2020 (Các) Tác giả.

Cấp phép: Bài báo này được cấp phép theo CC BY-NC 4.0

INVESTIGATION OF THE ANHARMONIC CORRELATION EFFECTS BY DEBYE MODEL IN X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE SPECTRA—APPLICATION TO A TWO-COMPONENT ALLOY

Nguyen Ba Duc^{a*}, Vu Quang Tho^a, Trinh Phi Hiep^a, Nguyen Van Nghia^b,
Pham Thi Minh Hanh^c, Vu Thi Thanh Ha^d

^aThe Faculty of Fundamental Science, Tan Trao University, Tuyenquang, Vietnam

^bThe Faculty of Electrical and Electronics Engineering, Thuy Loi University, Hanoi, Vietnam

^cThe Faculty of Physics, Ha Noi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam

^dViet Nam Education Publishing House, Hanoi, Vietnam

*Corresponding author: Email: ducnb@daihoctantrao.edu.vn

Article history

Received: June 3rd, 2020

Received in revised form: September 11th, 2020 | Accepted: September 24th, 2020

Abstract

The displacement correlation function in extended X-ray absorption fine structure spectra has been determined based on the Debye-Waller factor. The anharmonic correlated Debye model and the harmonic Debye model have been used to build analytical expressions of mean square displacement, mean square relative displacement, and correlation function dependence on temperature and doping ratio. The thermodynamic quantities have been calculated based on the effective anharmonic potential, including the interaction of absorbing and scattering atoms with their nearest neighbors in an atom cluster. The analytical expressions have been applied to face-centered cubic crystals and their alloys. Numerical results for crystalline copper (Cu) and copper-silver alloys (CuAg) of 72% and 50% ratios agree well with experimental values and other studies. The study has contributed to our knowledge of the thermodynamic properties of 50:50 CuAg doped alloy at low temperatures.

Keywords: Anharmonic effective potential; Correlation function; Debye model; Debye-Waller factor; Intermetallic alloy.

DOI: [http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.10.3.732\(2020\)](http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.10.3.732(2020))

Article type: (peer-reviewed) Full-length research article

Copyright © 2020 The author(s).

Licensing: This article is licensed under a CC BY-NC 4.0

1. MỞ ĐẦU

Phổ cấu trúc tinh tế hấp thụ tia X mở rộng cận K (*Extended X-ray absorption fine structure-EXAFS*) bao gồm các hiệu ứng phi điều hòa thường viết theo dạng Hệ thức (1) (Frenkel & Rehr, 1993; Koningsberger & Prins, 1988):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{k r_j^2} F_j(k) \text{Im} \left\langle \frac{1}{r_j^2} e^{-2r_j/\lambda} e^{2ikr} \right\rangle e^{i\delta_j(k)}, \quad (1)$$

Trong đó các đại lượng S_0^2 , N_j , $F(k)$, $\delta(k)$, k , và λ đã được định nghĩa (Frenkel & Rehr, 1993; Koningsberger & Prins, 1988). Nếu xét gần đúng điều hòa thì $R_j = \langle r_j \rangle$, và Hệ thức (1) sẽ được viết lại là (Hệ thức (2)):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{k R_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda} \sin[2kR_j + \delta_j(k)], \quad (2)$$

Trong đó σ^2 là độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương (*Mean Square Relative Displacement-MSRD*) của khoảng cách giữa hai nguyên tử mà nó đóng góp vào hệ số Debye-Waller (*Debye-Waller factor-DWF*) nên đôi khi nó còn được gọi là hệ số DWF, dạng của DWF trong Hệ thức (2) là $e^{-\text{DW}(T)} = e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ và thường được viết dạng $\text{DW}(T) \sim 2k^2 \sigma^2(T)$ (Hung & Rehr, 1997). Trong nhiễu xạ tia X hay neutron, DWF cũng có dạng tương tự là $\text{DW}(T) \sim (1/2)k^2 u^2(T)$. Sự khác nhau ở đây là, DWF trong phổ EXAFS là đề cập đến trung bình tương quan của độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương MSRD hay cumulant bậc hai $\sigma^2(T)$ của cặp nguyên tử hấp thụ và tán xạ, còn nhiễu xạ tia X hay neutron $u^2(T)$ lại đề cập đến độ dịch chuyển trung bình bình phương (*Mean Square Displacement-MSD*) của một nguyên tử. DWF có vai trò rất quan trọng trong việc xác định chính xác cấu trúc của các tinh thể cũng như các đại lượng nhiệt động của phổ EXAFS trong đó có hàm tương quan. Từ các hàm dịch chuyển MSRD và MSD chúng ta có được hàm tương quan chuyển vị (*Displacement-Displacement Correlation Function-DDCF*), gọi tắt là hàm tương quan $C_R(T)$. Hàm tương quan $C_R(T)$ mô tả các hiệu ứng tương quan trong dao động của các nguyên tử trong tinh thể. Do đó, bài toán xác định sự phụ thuộc vào nhiệt độ của DWF bao gồm MSD và DDCF là rất đáng quan tâm. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để xây dựng các phương pháp tính toán, phân tích MSRD $\sigma^2(T)$ (Frenkel & Rehr, 1993; Nguyen, Nguyen, & Kirchner, 2010; Stern, Livins, & Zhang, 1991), và MSD $u^2(T)$ (Schowalter, Rosenauer, Titantah, & Lamoen, 2009). Tuy nhiên, việc nghiên cứu các hiệu ứng tương quan cho các hợp kim liên kim loại với các tỷ lệ pha tạp khác nhau chưa được tác giả nào đề cập đến.

Nghiên cứu này đã phân tích các hiệu ứng tương quan được mô tả bởi $C_R(T)$ dựa trên DWF trong EXAFS. Thông thường, bài toán với hiệu ứng nhiễu xạ là rất phức tạp, có một số mô hình, ví dụ mô hình Einstein tương quan phi điều hòa (Hung & Rehr, 1997; Nguyen & Vu, 2019), và mô hình Debye đã chuyển từ bài toán phức tạp ba chiều của hệ nhiễu xạ thành bài toán một chiều, đơn giản hơn, dựa trên cơ sở tính thế năng

hiệu dụng phi điều hòa bao gồm tương tác của các nguyên tử trong một chùm nguyên tử lân cận gần nhất. Trong nghiên cứu này, các biểu thức giải tích được xây dựng cho các hàm $\sigma^2(T)$ và $u^2(T)$ dựa trên mô hình Debye tương quan phi điều hòa (*Anharmonic Correlated Debye Model-ACDM*) (Nguyen & ctg., 2010) và mô hình Debye phi điều hòa (*Anharmonic Debye Model-ADM*) (Nguyen & ctg., 2010; Schowalter & ctg., 2009). Tương tác đơn cặp giữa các nguyên tử được mô tả bằng thế năng Morse. Sự khác nhau giữa $\sigma^2(T)$, thu được từ mô hình dao động tương quan ACDM và $u^2(T)$ thu được từ mô hình dao động đơn nguyên tử trong ADM đã được phân tích, các biểu thức giải tích đối với tinh thể có cấu trúc lập phương tâm diện (*fcc*) và hợp kim của chúng theo tỷ lệ pha tạp khác nhau đã được xây dựng, việc tính cho hợp kim liên kim loại được xem xét trong phạm vi hai thành phần. Kết quả tính số được áp dụng với tinh thể đồng (Cu) và hợp kim đồng-bạc (CuAg) với các tỷ lệ CuAg72, nghĩa là hợp kim có nồng độ 72% Cu, 28% Ag và hợp kim CuAg50, tỷ lệ đồng-bạc là 50:50 hay tỷ lệ 1:1, các vật liệu này là những vật liệu đang được nhóm tác giả nghiên cứu (Nguyen, 2020; Nguyen & Vu, 2019). Kết quả tính toán theo lý thuyết này phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm (Gregor & Lytle, 1979; Okube & Yoshiasa, 2001; Pirog, Nedoseikina, Zarubin, & Shuvaev, 2002) và các lý thuyết theo các mô hình và nghiên cứu khác (Beni & Platzman, 1976; Kraut, Stern, 2000; Nguyen & Vu, 2019).

2. LÝ THUYẾT

Trong Phương trình (1), đại lượng $\sigma^2(T)$ đã được Koningsberger và Prins (1988) định nghĩa khi lấy trung bình hàm mũ $\exp(2ik.r_j)$:

$$\langle \exp(2ik.r_j) \rangle \rightarrow \langle \exp(2ik\aleph_j) \rangle = \exp(-2k^2 \langle \aleph_j^2 \rangle). \quad (3)$$

Thừa số của Hệ thức (3) là hệ số Debye-Waller xác định hệ số tắt dần do dao động nhiệt trong lý thuyết EXAFS hay độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương MSRD, trong đó $\aleph_j = \hat{\mathbf{R}}_j^0 \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_0)$ với $\hat{\mathbf{R}}_j^0$ là véc tơ đơn vị đối với nguyên tử j , \mathbf{u}_j là véc tơ độ dịch chuyển của nguyên tử j và \mathbf{u}_0 là véc tơ độ dịch chuyển của nguyên tử hấp thụ đặt tại gốc tọa độ. Trong gần đúng dao động điều hòa, ta có thể lấy:

$$\sigma_j^2 = \langle \aleph_j^2 \rangle. \quad (4)$$

Thay \aleph_j vào Hệ thức (4) chúng ta sẽ có:

$$\sigma_j^2(T) = \langle [\hat{\mathbf{R}}_j \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_0)]^2 \rangle = \langle (\mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \rangle + \langle (\mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \rangle - 2 \langle (\mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)(\mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_j) \rangle. \quad (5)$$

Trong Hệ thức (5), với $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_j$, ta có độ dịch chuyển trung bình bình phương:

$$u_j^2(T) = \langle (\mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \rangle = \langle (\mathbf{u}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)^2 \rangle, \quad (6)$$

và hàm dịch chuyển tương quan:

$$C_R(T) = 2\langle (\mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{R}}_j)(\mathbf{u}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_j) \rangle. \quad (7)$$

Từ các Hệ thức (5), (6), và (7), suy ra hệ thức liên hệ:

$$\sigma_j^2(T) = 2u_j^2(T) - C_R(T) \quad (8)$$

Trong gần đúng điều hòa, ở nhiệt độ thấp $\sigma_j^2(T)$ là dịch chuyển đẳng hướng và có đối xứng Gauss, nhưng khi nhiệt độ tăng cao, tới giá trị tới hạn nào đó thể tương tác giữa các nguyên tử sẽ mất đối xứng và xuất hiện hiệu ứng phi điều hòa. Để xác định các tham số nhiệt động khi có hiệu ứng phi điều hòa, chúng ta cần phải xác định các hằng số lực đàn hồi hiệu dụng (hằng số lực) của cặp nguyên tử trong một chùm nguyên tử. Việc xác định các hằng số lực dựa trên cơ sở thể hiệu dụng phi điều hòa dưới dạng các hàm dọc theo hướng của độ dịch chuyển x . Theo Λ CDM, thể phi điều hòa có dạng như sau (Hung & Rehr, 1997; Nguyen, Nguyen, Nguyen, Duong, & Tong, 2014):

$$U_A(x) \approx \frac{1}{2}k_A x^2 + k_{3A} x^3, \quad (9)$$

và theo ADM:

$$U_D(x) \approx \frac{1}{2}k_D x^2 + k_{3D} x^3, \quad (10)$$

Trong đó, k_A và k_D là các hằng số lực đàn hồi hiệu dụng, k_{3A} , k_{3D} là các tham số bậc ba tạo ra sự bất đối xứng của thể tương tác do tính phi điều hòa, $x = \langle a(T) \rangle = \langle r - r_0 \rangle$ là độ giãn nở nhiệt mạng, r là khoảng cách giữa hai nguyên tử ở nhiệt độ T , r_0 là giá trị của nó tại vị trí cân bằng hay vị trí có giá trị năng lượng cực tiểu. Các giá trị của hằng số lực và tham số bậc ba có thể nhận được khi xác định được thể $U_A(x)$ và $U_D(x)$. Gọi khối lượng của nguyên tử hấp thụ là M_1 và khối lượng nguyên tử tán xạ là M_2 , để tính toán, ta giả thiết rằng khối lượng nguyên tử tập trung ở trung tâm của cặp nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ, thể U_A sẽ có dạng (Yokoyama, Sasukawa & Ohta, 1989):

$$U_A(x) = U(x) + \sum_{j \neq i} U \left(\frac{\mu}{M_i} \times \hat{\mathbf{R}}_{12} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij} \right), \quad (11)$$

Trong đó $U(x)$ đặc trưng cho thể đơn cặp giữa nguyên tử hấp thụ và tán xạ, số hạng tổng đặc trưng cho sự đóng góp của các nguyên tử lân cận, với tổng theo i chạy từ nguyên tử hấp thụ ($i = 1$) đến nguyên tử tán xạ ($i = 2$), còn tổng theo j chạy theo tất cả các nguyên tử lân cận gần nhất, $\hat{\mathbf{R}}$ là véc tơ đơn vị, $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ gọi là khối lượng rút gọn, để đơn giản ta giả thiết $M_1 = M_2 = M$ thì $\mu = M/2$. Đối với các tinh thể fcc , ta có (Nguyen & Dinh, 2019):

$$U_A(x) = U(x) + 2U\left(-\frac{x}{2}\right) + 8U\left(-\frac{x}{4}\right) + 8U\left(\frac{x}{4}\right). \quad (12)$$

Tương tự, theo ADM, nếu chỉ tính đến ảnh hưởng của N nguyên tử lân cận gần với nguyên tử trung tâm nhất, thế U_D sẽ được viết dạng:

$$U_D(x) = \sum_{j=1}^N U\left(\frac{\mu}{M_i} \times \hat{\mathbf{R}}^0 \cdot \hat{\mathbf{R}}_j\right), \quad (13)$$

Trong đó $\hat{\mathbf{R}}^0$ đã được định nghĩa ở trên, $\hat{\mathbf{R}}_j$ là vectơ đơn vị của nguyên tử thứ j tính từ vị trí cân bằng. Đối với các tinh thể *fcc* đơn nguyên tử, thì:

$$U_D(x) = U(x) + U(-x) + 4U\left(\frac{x}{2}\right) + 4U\left(-\frac{x}{2}\right), \quad (14)$$

Khai triển thế More đến bậc ba xung quanh điểm cực tiểu của nó, ta có:

$$U(x) = D(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}) \approx D(-1 + \alpha^2 x^2 - \alpha^3 x^3 + \dots), \quad (15)$$

Trong đó α là độ rộng của thế, D là năng lượng phân ly. Đối với hợp kim liên kim loại hai thành phần AB, nếu gọi nguyên tử A theo chỉ số 1, nguyên tử B (pha trộn) theo chỉ số 2, thì độ rộng của thế ta sẽ là α_{12} và năng lượng phân ly là D_{12} . Giá trị của α_{12} và D_{12} theo tỷ lệ phần trăm pha tạp của hợp kim được tính đơn giản bằng các hệ thức: $D_{12} = c_1 D_1 + c_2 D_2$, $\alpha_{12}^2 = (D_1 \alpha_1^2 + D_2 \alpha_2^2) / (D_1 + D_2)$, $\alpha_{12}^3 = (D_1 \alpha_1^3 + D_2 \alpha_2^3) / (D_1 + D_2)$, trong đó c_1, c_2 là tỷ lệ pha tạp của hợp kim (Nguyen & Vu, 2019). Theo mô hình Debye tương quan phi điều hòa, chúng ta có:

$$k_A = 5D_{12}\alpha_{12}^2, \quad k_{3A} = -\frac{3}{4}D_{12}\alpha_{12}^3, \quad (16)$$

và theo mô hình Debye phi điều hòa:

$$k_D = 8D_{12}\alpha_{12}^2, \quad k_{3D} = -D_{12}\alpha_{12}^3. \quad (17)$$

Lấy đạo hàm các đại lượng nhiệt động được biểu diễn bởi Hệ thức (6), (7), (8), sau đó mô tả hệ trong mô hình Debye với tất cả các tần số khác nhau, mỗi tần số tương ứng với một sóng có tần số $\omega(q)$ và số sóng q biến thiên trong vùng Brillouin thứ nhất. Trên cơ sở ACDM, biểu thức của $\sigma^2(T)$ có dạng:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar c}{2\pi k_A} \int_0^{\pi/c} \omega_A(q) \frac{1 + z_A(q)}{1 - z_A(q)} dq, \quad (18)$$

$$z_A(q) = e^{\beta \hbar \omega_A(q)}, \quad \omega_A(q) = 2\sqrt{\frac{2k_A}{M}} \left| \sin\left(\frac{qc}{2}\right) \right|, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (19)$$

Thay thế hệ thức (16) vào (18) và (19) ta có:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar c}{10\pi D_{12} \alpha_{12}^2} \int_0^{\pi/c} \omega_A(q) \frac{1+z_A(q)}{1-z_A(q)} dq, \quad (20)$$

$$\omega_A(q) = 2\sqrt{\frac{10D_{12} \alpha_{12}^2}{M}} \left| \sin\left(\frac{qc}{2}\right) \right|, \quad |q| \leq \frac{\pi}{c}. \quad (21)$$

Tương tự, với ADM, biểu thức giải tích của $u^2(T)$ cho mô hình dao động phi điều hòa đơn hạt đã được xác định là:

$$u^2(T) = \frac{\hbar c}{2\pi k_D} \int_0^{\pi/c} \omega_D(q) \frac{1+z_D(q)}{1-z_D(q)} dq, \quad (22)$$

$$z_D(q) = e^{\beta \hbar \omega_D(q)}, \quad \omega_D(q) = 2\sqrt{\frac{2k_D}{M}} \left| \sin\left(\frac{qc}{2}\right) \right|, \quad (23)$$

Thay thế Hệ thức (17) vào Hệ thức (22) và (23) ta có:

$$u^2(T) = \frac{\hbar c}{16\pi D_{12} \alpha_{12}^2} \int_0^{\pi/c} \omega_D(q) \frac{1+z_D(q)}{1-z_D(q)} dq, \quad (24)$$

$$\omega_D(q) = 2\sqrt{\frac{8D_{12} \alpha_{12}^2}{M}} \left| \sin\left(\frac{qc}{2}\right) \right|, \quad |q| \leq \frac{\pi}{c}. \quad (25)$$

Chú ý rằng, đại lượng z trong các phương trình (20) và (24) là biến nhiệt độ và có biểu thức dạng $z(q) = e^{\beta \hbar \omega(q)} = e^{\theta_D/T}$, với θ_D là nhiệt độ Debye. Biến đổi các tích phân trong (20) và (24), tách phần hằng số không phụ thuộc nhiệt độ T , chúng ta sẽ có các biểu thức mô tả đóng góp điểm không vào $\sigma^2(T)$ và $u^2(T)$.

Trong các phương trình trên, c là hằng số mạng, q là số sóng phonon và M là khối lượng của các nguyên tử, k_B là hằng số Boltzmann, \hbar là hằng số Planck. Từ các phương trình (20), (21), (24), (25) và (8), chúng ta có hàm tương quan $C_R(T)$:

$$C_R(T) = \frac{\hbar c}{2\pi} \left\{ \frac{1}{k_D} \int_0^{\pi/c} \omega_D(q) \frac{1+z_D(q)}{1-z_D(q)} dq - \frac{1}{k_A} \int_0^{\pi/c} \omega_A(q) \frac{1+z_A(q)}{1-z_A(q)} dq \right\}, \quad |q| \leq \frac{\pi}{c}, \quad (26)$$

Thay các tham số thế Morse đối với các tinh thể fcc vào phương trình (24), ta có:

$$C_R(T) = \frac{\hbar c}{2\pi D_{12} \alpha_{12}^2} \left\{ \frac{1}{4} \int_0^{\pi/c} \omega_D(q) \frac{1+z_D(q)}{1-z_D(q)} dq - \frac{1}{5} \int_0^{\pi/c} \omega(q) \frac{1+z_A(q)}{1-z_A(q)} dq \right\}, \quad |q| \leq \frac{\pi}{c}, \quad (27)$$

Phương trình (27) mô tả các hiệu ứng tương quan của dao động nhiệt.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Áp dụng các biểu thức (20)-(27) để tính số đối với tinh thể Cu và các hợp kim CuAg72, CuAg50. Kết quả tính toán tham số thế Morse theo lý thuyết và các tham số thế Morse lấy từ thực nghiệm (Okube & Yoshiasa, 2001) được trình bày trong Bảng 1, các hằng số lực đàn hồi được tính toán và thống kê trong Bảng 2, kết quả cho thấy có sự phù hợp tốt giữa tính toán lý thuyết với các giá trị thu được từ thực nghiệm và các nghiên cứu khác (Greeger & Lytle, 1979; Okube & Yoshiasa, 2001; Pirog & ctg., 2002; Tranquada & Ingalls, 1983). Thay thế các tham số trong các Bảng 1 và 2 vào các Hệ thức (20), (24), (27), chúng ta sẽ nhận được độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương $\sigma^2(T)$, độ dịch chuyển trung bình bình phương $u^2(T)$ và hàm dịch chuyển tương quan $C_R(T)$ của tinh thể Cu và các hợp kim CuAg72, CuAg50.

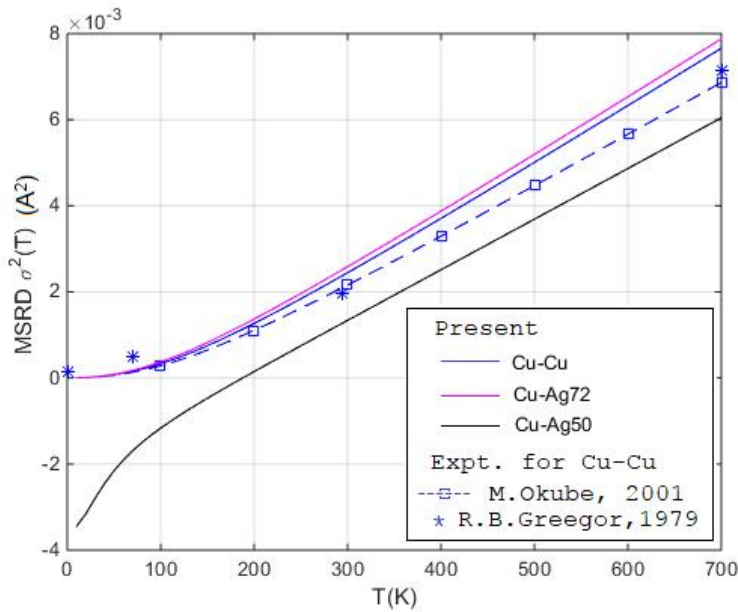
Bảng 1. Các tham số thế Morse theo lý thuyết (LT) và giá trị thực nghiệm (TN)

Đại lượng/ Tinh thể	D12(eV) (LT)	D12(eV) (TN)	$\alpha_{12}(\text{\AA}^{-1})$ (LT)	$\alpha_{12}(\text{\AA}^{-1})$ (TN)
Cu-Cu	0.3429	0.3528	1.3588	1.4072
CuAg72	0.3381	-	1.3634	-
CuAg50	0.3376	-	1.3638	-

Bảng 2. Hằng số lực đàn hồi theo lý thuyết (LT) và giá trị thực nghiệm (TN)

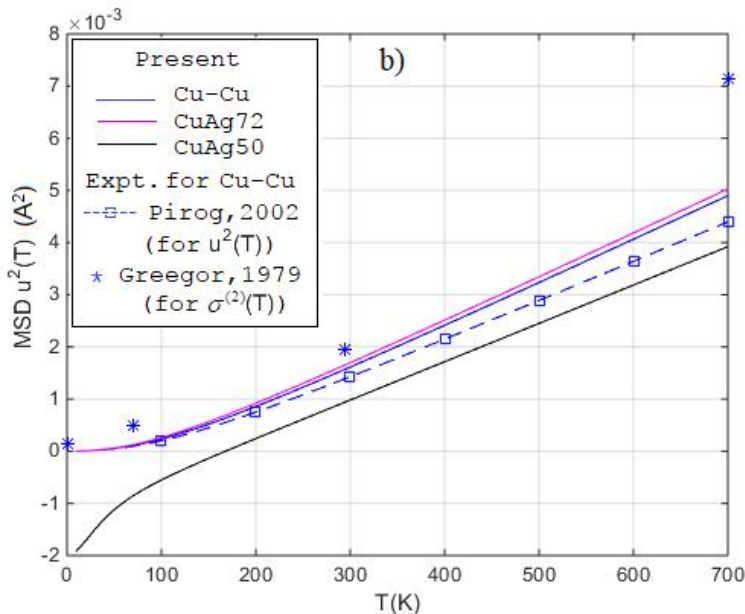
Đại lượng/ tinh thể	$k_A(\text{eVA}^{-2})$ (LT)	$k_A(\text{eVA}^{-2})$ (TN)	$k_D(\text{eVA}^{-2})$ (LT)	$k_D(\text{eVA}^{-2})$ (TN)	$k_{3A}(\text{eVA}^{-3})$ (LT)	$k_{3A}(\text{eVA}^{-3})$ (TN)	$k_{3D}(\text{eVA}^{-3})$ (LT)	$k_{3D}(\text{eVA}^{-3})$ (TN)
Cu-Cu	3.1655	3.4931	5.5889	5.7520	0.6646	0.8070	3.0889	0.9831
CuAg72	3.1423	-	5.0278	-	0.6814	-	2.6874	-
CuAg50	3.1396	-	5.0234	-	0.6423	-	0.8569	-

Số liệu trong các Bảng 1 và 2 cho thấy sự khác biệt đáng kể giữa mô hình dao động tương quan và mô hình dao động phi điều hòa đơn hạt. Hằng số lực của dao động phi điều hòa đơn hạt (ADM) k_D lớn hơn nhiều so với k_A của dao động tương quan (ACDM). Lý do cho sự khác nhau này là từ cách xác định số lượng và khối lượng các nguyên tử dao động của hai mô hình khác nhau. Đối với mô hình dao động tương quan, số lượng và khối lượng các nguyên tử chỉ bằng một nửa so với mô hình dao động phi điều hòa đơn hạt. Thực tế, nếu coi khối lượng tập trung ở tâm của liên kết đơn cho mô hình dao động tương quan thì một tinh thể sẽ hoạt động như với các nguyên tử bán phần, tức là khối lượng giảm chỉ bằng một nửa và số lượng nguyên tử cũng chỉ bằng một nửa số nguyên tử cho mô hình dao động phi điều hòa đơn hạt vì mỗi nguyên tử bán phần được tạo ra từ một cặp nguyên tử.



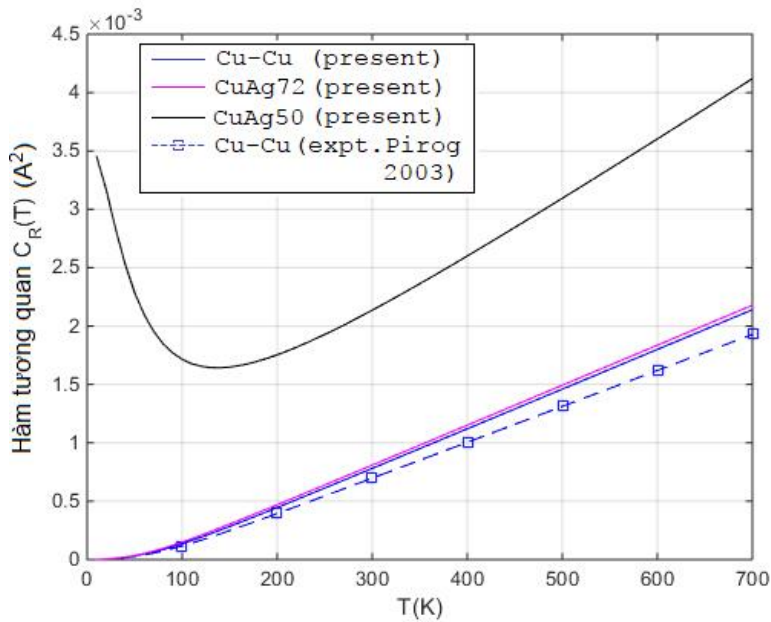
Hình 1. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương đối với Cu, CuAg72, và CuAg50

Hình 1 mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của $\sigma^2(T)$, Hình 2 mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của $u^2(T)$. Các đồ thị cho thấy, các giá trị của $\sigma^2(T)$ ở các nhiệt độ càng cao càng lớn hơn so với các giá trị của $u^2(T)$ ở cùng một nhiệt độ, điều này thấy rõ trong Hình 2 khi mô tả các giá trị thực nghiệm của $\sigma^2(T)$ (ký hiệu *) so với đường thực nghiệm của $u^2(T)$ (Greeger & Lytle, 1979).

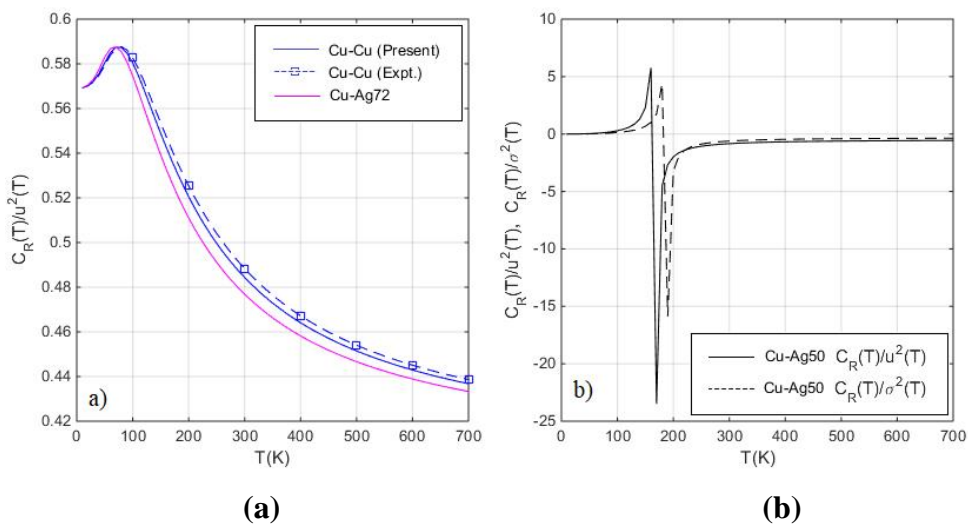


Hình 2. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương của Cu, CuAg72, và CuAg50

Hình 3 mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hàm tương quan $C_R(T)$ đối với Cu và CuAg72, CuAg50. Các đồ thị mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của $\sigma^2(T)$, $u^2(T)$, và $C_R(T)$ của Cu và CuAg72, CuAg50 cho thấy chúng đều tỷ lệ tuyến tính với nhiệt độ T, ở các nhiệt độ cao, nơi áp dụng các lý thuyết cổ điển, ở nhiệt độ thấp đường biểu diễn đối với Cu và CuAg72 chứa các đóng góp năng lượng điểm không, một hiệu ứng lượng tử. Kết quả tính toán của $\sigma^2(T)$ phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm (Gregor & Lytle, 1979; Okube & Yoshiasa, 2001). Hơn nữa, các giá trị của $\sigma^2(T)$ lớn hơn giá trị của $u^2(T)$ làm cho hệ số tắt dần trong EXAFS của mô hình dao động tương quan lớn hơn so với mô hình dao động phi điều hòa đơn hạt.



Hình 3. Hàm tương quan phụ thuộc nhiệt độ củ Cu, CuAg72, và CuAg50



Hình 4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của CR/u^2 đối với Cu, CuAg72 (a) và CR/σ^2 của CuAg50 (b)

Hình 4 mô tả tỷ lệ tương quan giữa C_R với u^2 đối với Cu và CuAg72 (Hình 4), tương quan giữa C_R với u^2 và σ^2 đối với CuAg50 (Hình 4). Đối với tinh thể Cu và hợp kim CuAg72, sự biến thiên của đường biểu diễn có dạng trùng khớp với thực nghiệm (Pirog và ctg., 2002).

Một điều thú vị trong cả bốn đồ thị, đó là đồ thị biểu diễn của các hợp kim liên kim loại CuAg72 và CuAg50. Với hợp kim CuAg72, dạng đồ thị tương đồng với đồ thị của tinh thể Cu nguyên chất, có nghĩa cấu trúc của hợp kim CuAg72 không bị phá vỡ và kiểu cấu trúc vẫn là lập phương tâm diện *fcc*. Tuy nhiên đối với hợp kim CuAg50 thì đồ thị có dạng bất thường, trong các Hình 1, 2, và 3, đồ thị của CuAg50 không có đóng góp năng lượng điểm không và không theo quy luật như của Cu và CuAg72 ở các nhiệt độ thấp, từ khoảng nhiệt độ 200K trở lên, đồ thị CuAg50 trở lại dạng tuyến tính như đối với các tinh thể Cu và CuAg72. Đặc biệt trong Hình 4b, đồ thị của C_R/u^2 và C_R/σ^2 đối với CuAg50 có biến điệu bất thường tại khoảng nhiệt độ từ 140K đến 200K, nhưng từ khoảng 200K trở lên tỷ số tương quan bắt đầu có giá trị không đổi, trở lại đúng theo lý thuyết cổ điển. Sự bất thường này của các đường biểu diễn, có thể suy đoán, trong cấu trúc tinh thể của hợp kim Cu-Ag với tỷ lệ 50:50, các nguyên tử đã không còn liên kết chặt chẽ và theo kiểu cấu trúc trật tự theo mạng tinh thể *fcc* ở các nhiệt độ thấp (nghĩa là không tồn tại dạng vật liệu đồng-bạc có liên kết theo tỷ lệ 50:50 ở dải nhiệt độ 140K-200K), khi nhiệt độ tăng cao, dao động tương quan giữa các nguyên tử thay đổi, đến khi nhiệt độ đạt một giá trị nhất định nào đó, trật tự mạng tinh thể *fcc* lại dần hồi phục. Điều này hoàn toàn phù hợp với một số nghiên cứu đã thực hiện bằng các lý thuyết theo mô hình khác và thực nghiệm đối với hợp kim Cu-Ag tỷ lệ 50:50 (Kraut & Stern, 2000; Nguyen & Vu, 2019).

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các hiệu ứng tương quan mô tả qua hàm tương quan dịch chuyển $C_R(T)$ dựa trên DWF được thực hiện bởi độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương $\sigma^2(T)$ và độ dịch chuyển trung bình bình phương $u^2(T)$ trong EXAFS. Lý thuyết đã được xây dựng và áp dụng tính toán cho các kim loại nguyên chất có cấu trúc *fcc* và hợp kim của chúng với các tỷ lệ pha tạp khác nhau. Để xây dựng được biểu thức của $C_R(T)$, các biểu thức giải tích của $\sigma^2(T)$ và $u^2(T)$ đã được rút ra trên cơ sở các mô hình Debye. Lợi thế của các mô hình này là dựa trên việc sử dụng thế năng hiệu dụng phi điều hòa có tính đến sự đóng góp của tất cả các nguyên tử lân cận. Sự sai khác của hằng số lực đàn hồi hiệu dụng, giữa số lượng và khối lượng của các nguyên tử dao động trong các mô hình là nguyên nhân tạo nên sự khác nhau về tính chất nhiệt động. Các đại lượng $\sigma^2(T)$, $u^2(T)$ và $C_R(T)$ thu được là phụ thuộc vào nhiệt độ. Giá trị của chúng đều tỷ lệ tuyến tính với nhiệt độ T ở các nhiệt độ cao, tại đó ta có thể áp dụng gần đúng cổ điển, ở nhiệt độ thấp chúng chứa các đóng góp năng lượng điểm không, đây là một hiệu ứng lượng tử.

Mạng tinh thể của hợp kim CuAg50 có sự mất trật tự bất thường tại dải nhiệt độ thấp (dưới 200K), các nguyên tử Cu và Ag không còn liên kết mạng tinh thể theo cấu trúc *fcc* nữa. Kết quả nghiên cứu lý thuyết bằng mô hình Debye này cũng phù hợp với phát hiện trong nghiên cứu thực nghiệm của Kraut và Stern (2000) và một số nghiên

cứu lý thuyết theo mô hình Einstein tương quan phi điều hòa gần đây (Nguyen, 2020; Nguyen & Vu, 2019), sự bất thường này có thể sẽ mang lại nhiều thú vị mới khi nghiên cứu sâu về hợp kim này trong tương lai đối với các nhà nghiên cứu chuyên sâu về khoa học vật liệu.

Sự phù hợp tốt giữa các kết quả tính toán của nghiên cứu này với các giá trị thu từ thực nghiệm, cũng như phù hợp với các giá trị được tính toán bằng các mô hình khác đã chứng minh hiệu quả của lý thuyết hiện tại trong việc phân tích dữ liệu phổ EXAFS, đặc biệt là nghiên cứu các hiệu ứng tương quan.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2019.55.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Beni, G., & Platzman, P. M. (1976). Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine-structure spectra. *Physical Review B*, *14*(4), 1514-1518. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1514>.
- Frenkel, A. I., & Rehr, J. J. (1993). Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants. *Physical Review B*, *48*(1), 585-588. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.585>.
- Gregor, R. B., & Lytle, F. W. (1979). Extended x-ray absorption fine structure determination of thermal disorder in Cu: Comparison of theory and experiment. *Physical Review B*, *20*(12), 4902-4907. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4902>.
- Hung, N. V., & Rehr, J. J. (1997). Anharmonic correlated Einstein-model Debye-Waller factors. *Physical Review B*, *56*(1), 43-46. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.43>.
- Koningsberger, D. C., & Prins, K. (1988). *X-ray Absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York, USA: Wiley Publishing.
- Kraut, J. C., & Stern, W. B. (2000). The density of gold-silver-copper alloys and its calculation from the chemical composition. *Gold Bulletin*, *33*(2), 52-55. <https://doi.org/10.1007/BF03216580>.
- Nguyen, B. D. (2020). Influence of temperature and pressure on cumulants and thermodynamic parameters of intermetallic alloy based on anharmonic correlated Einstein model in EXAFS. *Physica Scripta*, *95*(7), 1-7. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab90bf>.
- Nguyen, B. D., & Vu, Q. T. (2019). Dependence of cumulants and thermodynamic parameters on temperature and doping ratio in extended X-ray absorption fine structure spectra of cubic crystals. *Physica B: Condensed Matter*, *55*(2), 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.038>.

- Nguyen, V. H., Nguyen, B. T., Nguyen, B. D., Duong, D. S., & Tong, S. T. (2014). Debye-Waller factor and correlation effects in XAFS of cubic crystals. *Journal of Physical Science and Application*, 4(1), 43-49. <https://doi.org/10.13140/2.1.1296.1927>.
- Nguyen, V. H., & Dinh Q. V. (2019). Correlation effects studied based on Debye Waller factors: Application to fcc crystals. *Modern Physics Letters B*, 33(20), 1-10. <https://doi.org/10.1142/S0217984919502373>.
- Nguyen, V. H., Nguyen, B. T., & Kirchner, B. (2010). Anharmonic correlated Debye model Debye–Waller factors. *Physica B*, 405(11), 2519-2525. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.013>.
- Okube, M., & Yoshiasa, A. (2001). Anharmonic effective pair potentials of group VIII and Ib fcc metals. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8(2), 937-939. <https://doi.org/10.1107/s0909049500021051>.
- Pirog, I. V., Nedoseikina, T. I., Zarubin, I. A., & Shuvaev, A. T. (2002). Anharmonic pair potential study in face-centred-cubic structure metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(18), 1825-1832. <https://doi.org/10.1088/09538984/14/8/311>.
- Stern, E. A., Livins, P., & Zhang, Z. (1991). Thermal vibration and melting from a local perspective. *Physical Review B*, 43(11), 8850-8860. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8850>.
- Schowalter, M., Rosenauer, A., Titantah, J. T., & Lamoen, D. (2009). Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye–Waller factors for group IV, III–V and II–VI semiconductors. *Acta Cryst*, A65, 5-17. <https://doi.org/10.1107/S0108767308031437>.
- Tranquada, J. M., & Ingalls, R. (1983). Extended X-ray absorption fine-structure study of anharmonicity in CuBr. *Physical Review B*, 28(6), 3520-3528. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3520>.
- Yokoyama, T., Sasukawa, T., & Ohta, T. (1989). Anharmonic interatomic potentials of metals and metal bromides determined by EXAFS. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(10), 1905-1908. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.1905>.