

PHẦN MỞ ĐẦU

1 Lý do chọn đề tài

Phổ cấu trúc tinh tế hấp thụ tia X hay phổ XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) cho thông tin về số nguyên tử trong một lớp nguyên tử, ảnh Fourier của phổ XAFS cho thông tin về bán kính của lớp nguyên tử, nên XAFS là một trong những phương pháp hữu nghiệm để phân tích và xác định cấu trúc của vật thể.

Ban đầu lý thuyết XAFS được xây dựng là lý thuyết điều hoà và người ta đã sử dụng lý thuyết này để tính một số tham số nhiệt động và cho các kết quả trùng hợp tốt với các phổ XAFS đo ở nhiệt độ thấp. Nhưng khi nhiệt độ tăng cao xuất hiện hiệu ứng phi điều hoà và nếu không chú ý đến nó thì có thể nhận những thông tin vật lý sai lệch của vật thể. Từ thực tế đó, đòi hỏi cần phải xây dựng một mô hình lý thuyết XAFS phi điều hoà để nghiên cứu các tham số nhiệt động ở các nhiệt độ cao và phép gần đúng khai triển cumulant đã ra đời để xác định các sai số trong hiệu ứng phi điều hoà. Ban đầu người ta sử dụng phép gần đúng khai triển cumulant chủ yếu là để làm khớp các phổ xây dựng bằng lý thuyết với các số liệu thực nghiệm đo được ở nhiệt độ cao và từ đó rút ra các tham số vật lý, sau đó việc khai triển cumulant đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và đưa ra nhiều phương pháp tính khác nhau, từ đó suy ra các tham số nhiệt động và cấu trúc của tinh thể.

Một số lý thuyết đã được xây dựng để tính giải tích các cumulant của phổ XAFS với các đóng góp phi điều hoà trong đó mô hình Einstein tương quan phi điều hoà đã cho kết quả trùng tốt với thực nghiệm hơn các mô hình khác. Vì vậy mô hình Einstein tương quan phi điều hoà cũng đã được một số nhóm quan tâm và sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật rắn nguyên chất cũng như pha tạp, trong đó để đơn giản người ta đã bỏ qua sự tán sắc của các phonon trong phương pháp Einstein. Sự phát triển quan trọng của phương pháp này là mô hình đã tính đến sự tương tác giữa nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ với các nguyên tử lân cận trong một chùm nhỏ các nguyên tử.

Ngoài hiệu ứng phi điều hoà do nhiệt độ, phổ XAFS cũng rất nhạy với ảnh hưởng của áp suất do tác dụng của áp suất đến độ dời của nguyên tử. Các nội dung nghiên cứu trước đây chưa xem xét một cách nghiêm túc đến sự phụ thuộc vào tỷ lệ chất pha tạp và áp suất đối với các hợp kim có cấu trúc lập phương.

2 Mục đích nghiên cứu

(1) Tiếp tục phát triển và tổng quát mô hình Einstein tương quan phi điều hoà đồng thời sử dụng mô hình Debye tương quan phi điều hoà để xây dựng các biểu thức giải tích

tổng quát về giãn nở nhiệt, hệ số đàn hồi, tần số dao động, nhiệt độ tương quan Einstein, Debye và các cumulant.

(2) Xây dựng các biểu thức về XAFS với đóng góp phi điều hoà khi nhiệt độ tăng cao và bao chứa lý thuyết XAFS điều hoà ở nhiệt độ thấp như một trường hợp riêng.

(3) Xây dựng một thể năng tương tác hiệu dụng có đóng góp của chùm các nguyên tử lân cận gần nhất. Các tham số nhiệt động, các đóng góp phi điều hoà vào biên độ và pha của phổ XAFS cũng như vào phổ XAFS. Áp dụng tính toán cho các tinh thể có cấu trúc lập phương nguyên chất và pha tạp, đồng thời cũng xem xét đến sự ảnh hưởng của áp suất đến phổ XAFS. Các kết quả được so sánh với thực nghiệm và các lý thuyết khác.

3 Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp sử dụng để giải quyết các vấn đề do luận án đặt ra là phương pháp thống kê lượng tử, trong đó toán tử Hamilton của hệ được viết dưới dạng tổng của phần điều hoà và đóng góp phi điều hoà được coi như là một nhiễu loạn. Sự chuyển dịch giữa các trạng thái được thực hiện qua các toán tử sinh và huỷ của phương pháp lượng tử hoá thứ cấp. Các đại lượng vật lý được tính qua ma trận mật độ.

4 Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu

Các vấn đề nghiên cứu mà luận án đưa ra xuất phát từ những vấn đề của vật lý hiện đại, các kết quả nhận được có thể góp phần hoàn thiện Mô hình Einstein tương quan phi điều hoà.

Các kết quả nghiên cứu đều được so sánh với các kết quả thực nghiệm và các mô hình lý thuyết khác đã được công bố trên các tạp chí uy tín đều cho thấy sự trùng hợp tốt, đồng thời cho thấy những ưu điểm nổi bật của những kết quả trong luận án.

Các kết quả của luận án đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành, được các phản biện nhận xét đánh giá nghiêm túc. Các kết quả này cũng đã được các nhà nghiên cứu trích dẫn, tham khảo trong các công bố quốc tế.

5 Những đóng góp mới của luận án

Luận án đã tổng quát mô hình Einstein tương quan phi điều hoà, xây dựng được các biểu thức giải tích tổng quát về các tham số nhiệt động với các đóng góp phi điều hoà.

Với phương pháp thống kê lượng tử mà luận án sử dụng các biểu thức nhận được trong quá trình tính toán là đúng cho toàn dải nhiệt độ. Các tham số nhiệt động được mô tả qua các hệ số cấu trúc, qua các hệ số cấu trúc này ta có thể đoán nhận được cấu trúc của tinh thể và sự phân bố các nguyên tử trên một lớp nguyên tử.

Luận án mở rộng nghiên cứu để tính các tham số nhiệt động và các cumulant cho hệ có cấu trúc lập phương pha tạp và có sự ảnh hưởng của áp suất theo mô hình Einstein tương quan phi điều hoà hiệu dụng trong phổ XAFS phi điều hoà. Các kết quả tính số cho thấy có sự phù hợp tốt giữa lý thuyết đã xây dựng và các kết quả thực nghiệm.

6 Bố cục của luận án

Chương 1 Tổng quan về phổ tính tế hấp thụ tia X.

Chương này nhằm trình bày một số lý thuyết tổng quan về tia X và Shynchrotron, Quang phổ XAFS và các cận hấp thụ, phổ XAFS, ảnh Fourier và các thông tin về cấu trúc.

Chương 2 Xây dựng các biểu thức cumulant và tham số nhiệt động.

Nội dung chương 2 trình bày một số mô hình tính các cumulant nhằm đưa ra những nhận xét cụ thể về ưu điểm nhược điểm của các mô hình từ đó đưa ra phương án khắc phục những nhược điểm từ đó xây dựng phương pháp tối ưu tính các cumulant của phổ XAFS. Luận án trình bày cách tính các hệ số cấu trúc và qua đó tổng quát mô hình Einstein tương quan phi điều hoà qua các hệ số cấu trúc, từ đó xây dựng các hệ thức tính toán các cumulant, các tham số nhiệt động thông qua các hệ số cấu trúc và hệ số Debye - Waller.

Chương 3 Lý thuyết về phổ XAFS phi điều hoà.

Luận án đưa ra công thức về phổ XAFS bao gồm các hiệu ứng phi điều hoà và mô tả qua phép gần đúng khai triển cumulant. Luận án cũng đã xây dựng được biểu thức giải tích tổng quát của hệ số phi điều hoà, biểu thức nhận được đã phản ánh tính chất phi điều hoà của dao động nguyên tử như đã nhận được từ thực nghiệm, Từ đó luận án đã tính giải tích được biểu thức về sự đóng góp vào độ dịch pha của phổ XAFS phi điều hoà trong đó có sự đóng góp của các cumulant. Luận án đã viết lại biểu thức của phổ EXAFS bao gồm các hiệu ứng phi điều hoà, đồng thời luận án cũng đã mở rộng để nghiên cứu sự phụ thuộc vào áp suất và tỷ lệ pha tạp của các cumulant và các tham số nhiệt động trong phổ XAFS phi điều hoà.

Chương 4 Tính số và thảo luận kết quả.

Trong chương này, luận án đã lần lượt tính số cho các tham số nhiệt động theo các hệ thức thu được ở chương 2 và chương 3. Trong phạm vi luận án, việc tính số được áp dụng cho một số tinh thể lập phương và mở rộng đối với các tinh thể lập phương pha tạp và có ảnh hưởng của áp suất.

Kết luận chung: Điềm qua các kết quả chính thu được và đề xuất hướng nghiên cứu trong thời gian tới.

Chương 1

Tổng quan về phổ tinh thể hấp thụ tia X

1.1 Tia X và bức xạ Synchrotron

Tia X được Ronghen phát hiện ra năm 1895 và đã góp phần quan trọng trong việc nghiên cứu cấu trúc của vật liệu, người ta thường sử dụng bức xạ tia X và bức xạ Synchrotron đóng vai trò là nguồn photon trong các tương tác với vật rắn, kết quả thu được của tương tác này là các phổ có chứa thông tin về cấu trúc điện tử và nguyên tử của vật rắn.

1.2 Quang phổ XAFS với các cận hấp thụ khác nhau

Phổ XAFS cận K đối với chất đa tinh thể có dạng:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{k} F_j(k) \times \text{Im} \left[\left\langle \frac{1}{r_j^2} \exp \left(2ikr_j - \frac{2r_j}{\lambda} \right) \right\rangle \exp(i\delta_j(k)) \right]. \quad (1.1)$$

1.3 Ảnh Fourier và các thông tin về cấu trúc

Người ta đã phát hiện ra rằng ảnh Fourier của phổ XAFS cho thông tin về cấu trúc của vật thể, cụ thể là các đỉnh của ảnh Fourier tương ứng với bán kính của các lớp nguyên tử, như vậy qua ảnh Fourier ta sẽ nhận được thông tin về vị trí r của các lớp nguyên tử của vật thể. Phép chuyển Fourier thực hiện như sau:

$$F(r) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-2ikr} \chi(k) k^n, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.2)$$

Chương 2

Xây dựng các biểu thức của các tham số nhiệt động

2.1 Hàm phân bố

Phổ XAFS cận K có thể được viết theo hệ thức sau

$$\chi(k) = NF(k) \int \frac{\rho_1(r)}{r^2} e^{-2r/\lambda(k)} \sin[2kr + \delta(k)] dr, \quad (2.1)$$

trong đó N là số nguyên tử trên một lớp nguyên tử, $F(k), \delta(k)$ là biên độ và pha của tán xạ, bao gồm tất cả các đóng góp từ nguyên tử hấp thụ, $\lambda(k)$ là bước đi tự do trung bình của quang điện tử và phụ thuộc vào số sóng k , $\rho_1(k)$ là phân bố xác suất của các nguyên tử trên lớp vỏ và điều kiện chuẩn hoá cho ta $\int \rho_1(r) dr = 1$, $\rho_1(r)$ có liên quan đến phân bố ba chiều $\int \rho(r) d^3r = 1$, bởi $\rho_1(r) = 4\pi r^2 \langle \rho(r) \rangle_\Omega$, ở đây $\langle \rangle_\Omega$ biểu diễn trung bình góc 4π , $\rho_1(r)$ lấy bằng không khi $r < 0$. Hãy chú ý rằng cả $\langle \rho(r) \rangle_\Omega$ và $\rho_1(r)$ có thể là bất đối xứng đối với khoảng cách trung bình của chúng nếu $\rho(r)$ là đối xứng.

Hàm phân bố có thể được định nghĩa theo hệ thức sau:

$$P(r, \gamma) \equiv \frac{\rho_1(r)}{r^2} e^{-2\gamma}, \quad (2.2)$$

và chuyển Fourier của hệ thức trên có dạng:

$$\overline{P}(\bar{r}, \gamma; k) \equiv \int P(r, \gamma) e^{2ik(r-\bar{r})} dr, \quad (2.3)$$

trong đó $\gamma \equiv \lambda^{-1}$ và $\bar{r}$ là tham số được chọn sau. Ta có thể viết lại phương trình (2.1) theo hàm phân bố:

$$\chi(k) = NF(k) \text{Im} [e^{i(2k\bar{r} + \delta(k))} \overline{P}(\bar{r}, \gamma; k)]. \quad (2.4)$$

Chúng ta xác định trong các công thức về phần biên độ thực và pha dao động thỏa mãn dạng

$$\chi(k) \equiv A(k) \sin \phi(k),$$

với

$$A(k) = NF(k) [\bar{P}(\bar{r}, \gamma; k)], \quad (2.5)$$

$$\phi(k) = 2k\bar{r} + \delta(k) + \arg \bar{P}(\bar{r}, \gamma; k). \quad (2.6)$$

Những biểu thức này tương ứng với các công thức về biên độ và pha của phổ quang điện tử thu được qua phép lọc Fourier.

Hàm phân bố $\bar{P}(\bar{r}, \gamma; k)$ có thể được khai triển theo các mômen dịch chuyển của phân bố hiệu dụng dạng

$$\bar{P} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} P_n, \quad (2.7)$$

trong đó

$$P_n(\bar{r}, \gamma) = \int P(r, \gamma) (r - \bar{r})^n dr. \quad (2.8)$$

Nếu $\bar{r}$ là sát với trung tâm của $P(r, \gamma)$, thì tỷ số $\frac{P_n}{P_0}$ có độ lớn như lũy thừa bậc n của độ dẫn rộng khoảng cách Δr .

Trong các công thức trên, P_n là các hàm của $\bar{r}$ và γ , có thể thấy trong khai triển trên, tại các giá trị nhỏ của k thì chỉ có các mômen bậc thấp là quan trọng, nhưng khi k tăng lên, các mômen bậc cao hơn sẽ được lấy theo tất cả các bậc đóng góp. Sự khai triển trên, về bản chất là khai triển theo các lũy thừa của $(2k\Delta r)$, Δr là bề rộng đặc trưng trong nhiễu loạn của phân bố.

2.2 Phép khai triển cumulant

Phép khai triển cumulant được thực hiện qua hệ thức sau:

$$\langle e^{\xi x} \rangle = \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n \sigma^{(n)}}{n!} \right], \quad (n \geq 0), \quad (2.9)$$

ở đây $\langle \rangle$ biểu thị giá trị trung bình theo mỗi phân bố của biến x , nó sẽ triệt tiêu một cách thích hợp rất nhanh ở vô cực. Hiển nhiên $\sigma_0 = 0$ nếu phân bố là chuẩn hoá. Chúng ta xác định các cumulant bởi hệ thức tương quan

$$\int P(r, \gamma) e^{2ik(r-\bar{r})} dr \equiv \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} \sigma^{(n)}(\bar{r}, \gamma) \right]. \quad (2.10)$$

Khai triển hệ thức trên theo chuỗi Taylor và tách các cumulant bậc chẵn ta sẽ thu được các hệ thức về biên độ dao động

$$\ln \frac{A(k)}{NF(k)} = \ln |\bar{P}| = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} (2k)^{2n} \sigma^{(2n)}, \quad (2.11)$$

và các cumulant bậc lẻ sẽ mô tả pha của dao động nguyên tử

$$\phi(k) - \delta(k) = \arg \bar{P} = 2k\bar{r} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} (2k)^{2n+1} \sigma^{(2n+1)}. \quad (2.12)$$

Vì biên độ và pha dao động phụ thuộc vào k nên không thể tùy thuộc vào sự lựa chọn của ta vào $\bar{r}$, chúng ta thấy rằng các cumulant $\sigma^{(n)}$ với $n \neq 1$ là không phụ thuộc vào điểm gốc. Điều này cũng được mô tả từ phương trình (2.10) với sự liên quan tới $\bar{r}$ cùng với việc sử dụng sự phụ thuộc tuyến tính vào lũy thừa của k .

Các cumulant bằng hoặc bé hơn các mômen lũy thừa, nếu $\bar{r} = 0$ chúng ta có thể thu được các công thức

$$\frac{dP_n}{dq} = P_{n+1},$$

và

$$\frac{d\sigma^{(n)}}{dq} = \sigma^{n+1},$$

với $n \geq 0$ và $q \equiv -2\gamma$. Theo các phương trình (2.7) (2.8) và (2.10) thì

$$\sigma^{(0)}(\gamma) = \ln P_0(\gamma).$$

Kết hợp các hệ thức trên, ta có thể viết công thức khai triển của các cumulant theo dạng sau

$$\sigma^{(1)} = \frac{d\sigma^{(0)}}{dq} = \frac{d \ln P_0}{dq} = \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dq} = \frac{p_1}{p_0} = p_1, \quad (2.13)$$

và tương tự

$$\sigma^{(2)} = \frac{d}{dq} \frac{p_1}{p_0} = p_2 - p_1^2, \quad (2.14)$$

$$\sigma^{(3)} = p_3 - 3p_2p_1 + 2p_1^3, \quad (2.15)$$

$$\sigma^{(4)} = p_4 - 4p_3p_1 - 3p_2^2 + 12p_2p_1^2 - 6p_1^4, \quad (2.16)$$

$$\sigma^{(5)} = p_5 - 5p_1p_4 + 20p_1^2p_3 - 60p_1^3p_2 - 10p_2^3 + 30p_1p_2^2 + 24p_1^5, \quad (2.17)$$

.....

2.3 Một số mô hình tính các cumulant

Trong phần này, luận án giới thiệu sơ lược về một số mô hình hiện đang được sử dụng để tính gần đúng các cumulant.

2.3.1 Phương pháp thống kê moment (SMM - Statistical Moment Method)

Phương pháp thống kê mômen đã được phát triển để nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ của khoảng cách giữa các nguyên tử và các tính chất nhiệt động của vật liệu. Để mô tả mối liên hệ giữa MSRD và MSD đối với DWF, SMM biểu diễn MSRD theo dạng:

$$\sigma^2 = \langle [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_0) \cdot \mathbf{R}]^2 \rangle = \langle (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{R})^2 \rangle + \langle (\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{R})^2 \rangle - 2\langle (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{R})(\mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{R}) \rangle. \quad (2.18)$$

Sử dụng các biểu thức của moment bậc hai trong SMM ta nhận được biểu thức đối với MSD và từ đó ta nhận được:

$$\sigma^2(T) \approx \frac{4\gamma^2\beta^3}{B^5} \left(1 + \frac{Z}{2}\right) (Z + 1) + \frac{2\beta Z}{k} + 2\beta \frac{k - B}{kB} \quad (2.19)$$

Mô hình thống kê mômen đã cho các kết quả tốt đối với việc tính DWF nên có một số nghiên cứu đã kết hợp SMM với mô hình Einstein tương quan phi điều hòa (ACEM) để nghiên cứu các hiệu ứng áp suất trong XAFS.

2.3.2 Phương pháp tích phân phiếm hàm (Path-Integral Effective Potential-PIEP)

PIEP đã được áp dụng để tính các cumulant trong XAFS phi điều hòa đối với các hệ nhiều chiều với nhiều bậc tự do. PIEP là phương pháp chính xác và hiệu quả để tính toán các cumulant. Phương pháp này đã bao chứa các hiệu ứng lượng tử, hiệu ứng phi điều hòa và tính toán được cho các tinh thể ba chiều, cũng như các hệ có nhiều bậc tự do. Tuy nhiên, việc tính toán các cumulant theo phương pháp PIEP là rất phức tạp, nhiều bước tính toán với nhiều tham số.

2.3.3 Mô hình Debye tương quan phi điều hòa (ACDM - Anharmonic Correlation Einstein Model)

ACDM được xây dựng dựa trên các ý tưởng chính là: (1) Xét sự đóng góp tương quan của các nguyên tử lân cận và có tính đến sự tán sắc của các phonon. (2) Hàm thế tương tác hiệu dụng có chứa đóng góp của các thành phần phi điều hòa. (3) Thành phần phi điều hòa được coi là nhiễu loạn và là kết quả của tương tác phonon – phonon, trong đó độ dịch chuyển mạng được biểu diễn qua toán tử. Phép khai triển gần đúng cumulant của hàm XAFS phi điều hòa có dạng:

$$\chi(k) \sim \text{Im}\{e^{i\Phi(k)} \exp(2ikR + \sum_n \frac{(2ik)^n}{n!} \sigma^{(n)}(T))\} \quad (2.20)$$

Khai triển thế năng tương tác đối với hệ gồm một loại nguyên tử tới bậc 4:

$$U_{eff}(x) \approx \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + k_3x^3 + k_4x^4, \quad (2.21)$$

Thế năng liên kết hiệu dụng phi điều hòa có thể xác định nhờ biểu thức

$$U_{eff}(x) = U(x) + \sum_{i=0,1} \sum_{i \neq j} U\left(\frac{1}{2}x\hat{R}_{01} \cdot \hat{R}_{ij}\right) \quad (2.22)$$

So sánh (2.22) với (2.21) ta xác định được các hằng số hiệu dụng. Do có sự tán sắc của phonon nên biểu diễn thông số x qua toán tử dịch chuyển phonon có chứa thành phần tổng thống kê theo các tần số dao động của phonon. Xét hệ dao động gồm N dao động tử có tần số thay đổi từ 0 đến tần số Debye cực đại ω_D . Trong hệ một chiều chỉ gồm một loại nguyên tử, ta có;

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{k_{eff}}{M}}|\sin(\frac{qa}{2})|, |q| \leq \frac{\pi}{a}, \quad (2.23)$$

Tại biên của vùng Brillouin (BZ) thứ nhất ta thu được

$$\omega_D = 2\sqrt{\frac{k_{eff}}{M}}, \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (2.24)$$

Độ dịch chuyển u_n liên hệ với toán tử dịch chuyển phonon A_q qua hệ thức:

$$x_n = \sum_q e^{iqan} f(q) A_q, f(q) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega(q)}}(e^{iqa} - 1). \quad (2.25)$$

Hamiltonian của hệ được viết lại dưới dạng là tổng của các thành phần điều hòa H_0 và phi điều hòa H_a , trong đó thành phần phi điều hòa H_a bao gồm các thành phần bậc 3 và bậc 4.

$$H_c = k_3 x^3 = \sum_{q_1,2,3} U(q_{1,2,3}) A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} = \sum_{q_1, q_2, q_3} U(q_1, q_2, q_3) A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3}, \quad (2.26)$$

$$H_q = k_4 x^4 = \sum_{q_1,2,3} U(q_{1,2,3,4}) A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} A_{q_4} = \sum_{q_1, q_2, q_3, q_4} V(q_1, q_2, q_3, q_4) A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} A_{q_4}, \quad (2.27)$$

Thay thế (2.25) vào (2.26), 2.27 và biến đổi ta thu được;

$$U_{(q_{123})} = k_3 \left(\frac{\hbar}{2NM}\right)^{3/2} \left(\sum_n e^{i(q_1, q_2, q_3)an}\right) \frac{(e^{iq_1 a-1})(e^{iq_2 a-1})(e^{iq_3 a-1})}{\sqrt{\omega(q_1)\omega(q_2)\omega(q_3)}} \quad (2.28)$$

$$U_{(q_{1234})} = k_4 \left(\frac{\hbar}{2NM}\right)^2 \left(\sum_n e^{i(q_1+q_2+q_3+q_4)an}\right) \frac{(e^{iq_1 a-1})(e^{iq_2 a-1})(e^{iq_3 a-1}) + (iq_4 a - 1)}{\sqrt{\omega(q_1)\omega(q_2)\omega(q_3)\omega(q_4)}} \quad (2.29)$$

2.4 Mô hình Einstein tương quan phi điều hoà

Mô hình Einstein tương quan phi điều hoà (ACEM) dựa vào sự đóng góp tương quan của một chùm (cluster) các nguyên tử lân cận gần nhất, trong đó để đơn giản người ta đã bỏ qua sự tán sắc của các phonon trong phương pháp Einstein. Mô hình đã tính đến sự tương tác giữa nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ với các nguyên tử lân cận trong

một chùm nhỏ các nguyên tử. Chính vì thế ACEM được mô tả qua một thế năng tương tác hiệu dụng dưới dạng

$$U_E(x) \approx \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + k_3x^3 + \dots, \quad (2.30)$$

trong đó $x = r - r_0$ là độ lệch liên kết tức thời giữa hai nguyên tử ở vị trí cân bằng, k_{eff} là hệ số đàn hồi hiệu dụng vì nó bao gồm tất cả các đóng góp của các nguyên tử lân cận, k_3 là tham số bậc 3 đặc trưng cho tính phi điều hoà và tạo ra sự bất đối xứng của thế tương tác. ACEM được xác định bằng dao động của một liên kết đơn cặp của các nguyên tử có khối lượng M_1 và M_2 , dao động của chúng bị ảnh hưởng bởi các nguyên tử lân cận nên thế tương tác hiệu dụng trong mô hình Einstein tương quan phi điều hoà có dạng

$$U_E(x) = U(x) + \sum_{j \neq i; i=0,1} U\left(\frac{\mu}{M_i}x\hat{R}_{01}.\hat{R}_{ij}\right), \quad (2.31)$$

trong đó $U(x)$ đặc trưng cho thế đơn cặp giữa nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ có dạng:

$$U(x) = D\left[-1 + \alpha^2x^2 - \alpha^3x^3 + \frac{1}{2}\alpha^4x^4 + \dots\right]. \quad (2.32)$$

Dao động của các nguyên tử được tính theo phương pháp thống kê lượng tử với gần đúng dao động chuẩn điều hoà, trong đó toán tử Hamilton của hệ được viết dưới dạng;

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2\mu} + U_E(x) = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + k_3x^3 + \dots = \\ &= \frac{P^2}{2\mu} + \left(\frac{1}{2}k_{eff}a^2 + k_3a^3\right) + y(k_{eff}a + 3k_3a^2) + y^2\left(\frac{1}{2}k_{eff} + 3k_3a\right) + k_3y^3 + \dots. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Biến đổi biểu thức (2.33) ta có;

$$H = H_0 + U_E(a) + \delta U_E(y), \quad (2.34)$$

Từ (2.34) ta rút ra thế tương tác hiệu dụng theo ACEM có thể viết dạng

$$U_E(y) = U_E(a) + \frac{1}{2}k_{eff}y^2 + \delta U_E(y). \quad (2.35)$$

Chương 3

Lý thuyết về phổ XAFS phi điều hoà

3.1 Phổ XAFS phi điều hoà và các đại lượng đặc trưng

Tại các nhiệt độ thấp, việc tính toán các phổ XAFS có thể thực hiện trong gần đúng điều hoà vì các đóng góp phi điều hoà của các dao động nhiệt của nguyên tử là nhỏ nên có thể bỏ qua. Nhưng khi nhiệt độ tăng cao, dao động nhiệt của các nguyên tử không còn là dao động điều hoà nữa và thế năng tương tác giữa các nguyên tử trở thành bất đối xứng bởi vì đã xuất hiện các hiệu ứng phi điều hoà, như vậy chúng ta cần xây dựng cách xác định phổ XAFS trong đó có kể đến cả sự đóng góp của các hiệu ứng phi điều hoà. Công thức của phổ XAFS bao gồm các hiệu ứng phi điều hoà thường được mô tả qua phương pháp gần đúng khai triển cumulant, theo đó hàm dao động XAFS thường được viết như sau

$$\chi(k) = F(k) \frac{e^{-2R/\lambda(k)}}{kR^2} \times \text{Im} \left\{ e^{i\phi(k)} \exp \left[2ikR + \sum_n \frac{(2ik)^n}{n!} \sigma^{(n)} \right] \right\}, \quad (3.1)$$

trong đó, phần thực $F(k)$ biểu diễn biên độ tán xạ nguyên tử, $\phi(k)$ là tổng độ dịch pha của quang điện tử, k là số sóng và $\lambda(k)$ là quãng đường tự do trung bình của quang điện tử, $\sigma^{(n)}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ là các cumulant, chúng xuất hiện do lấy trung bình nhiệt hàm $\langle e^{ikr} \rangle$, trong đó các số hạng bất đối xứng được khai triển theo chuỗi Taylor xung quanh giá trị $R = \langle r \rangle$, với r là khoảng cách trung bình giữa các nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ tại nhiệt độ T và sau đó các thành phần bất đối xứng được viết dưới dạng các cumulant.

Công thức (3.1) của hàm dao động XAFS bao gồm các hiệu ứng phi điều hoà có chứa hệ số DW do các hiệu ứng dao động nhiệt của các nguyên tử. Hệ số tắt dần của phổ XAFS sẽ là $e^{w(k)}$ với

$$w(k) = 2ik\sigma^{(1)}(T) - 2k^2\sigma^2(T) - \frac{4ik\sigma^2(T)}{R} \left(1 - \frac{R}{\lambda(k)} \right) - \frac{4}{3}ik^3\sigma^{(3)}(T) + \frac{2}{3}k^4\sigma^{(4)}(T) + \dots \quad (3.2)$$

Do hiệu ứng phi điều hoà thường là nhỏ nên sự phân tích XAFS chỉ cần đến các cumulant tới bậc ba hoặc bậc bốn, các cumulant bậc cao hơn ta có thể bỏ qua vì đóng góp của chúng trong dao động nhiệt là rất nhỏ.

Trong công thức (3.2) chỉ có số hạng thứ hai (DWF) và số hạng thứ năm đóng góp vào

sự thay đổi biên độ, còn các số hạng thứ nhất, thứ ba và thứ tư đóng góp vào độ dịch pha của các phổ XAFS do hiệu ứng phi điều hoà.

Trong đó pha của phổ XAFS được xác định là:

$$\phi_A(T, k) = 2k \left[\sigma^{(1)}(T) - 2\sigma_A^2(T) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\lambda(k)} \right) - \frac{2}{3} \sigma^{(3)}(T) k^2 \right]. \quad (3.3)$$

Biểu thức trên cho thấy một điều hiển nhiên là độ dịch pha $\phi_A(T)$ sẽ giảm nhanh tại các nhiệt độ thấp vì các giá trị phi điều hoà $\sigma^{(1)}, \sigma^{(3)}, \beta$ là nhỏ không đáng kể.

3.2 Phổ XAFS phi điều hoà và ứng dụng

Phổ XAFS phi điều hoà phụ thuộc vào nhiệt độ bao hàm các hiệu ứng phi điều hoà được viết dưới dạng:

$$\begin{aligned} \chi(k, T) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{k R_j^2} F_j(k) e^{-\left(2k^2 (\sigma_H^2(T) + \sigma_A^2(T)) + \frac{2R_j}{\lambda(k)} \right)} \times \\ \times \sin [2k R_j + \phi(k) + \phi_A^j(k, T)]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Trong phương trình trên S_0^2 là số hạng đặc trưng cho hệ nhiều hạt, N_j là số nguyên tử trên lớp vỏ thứ j và dấu tổng là tính theo tất cả các lớp vỏ nguyên tử.

3.2.1 Sự phụ thuộc vào áp suất của DWF trong phổ XAFS phi điều hoà

Để xem xét sự phụ thuộc vào áp suất của các cumulant trong đó có DWF chúng ta xuất phát từ biểu thức của hệ số Grüneisen.

$$\beta(T) = 2\gamma_G \frac{\Delta V}{V}, \quad (3.5)$$

hệ số γ_G phụ thuộc vào thể tích và qua đó là áp suất, biến đổi (3.5) sẽ thu được hệ thức phụ thuộc thể tích của γ_G đối với tinh thể dạng:

$$\frac{\gamma_G(V(P))}{V(P)} = -\frac{\gamma_G(V_0)}{V} = \text{const}, \quad (3.6)$$

trong đó V và V_0 là thể tích của tinh thể tại áp suất P và áp suất bằng không.

Từ các hệ thức (3.5) và (3.6), chúng ta sẽ nhận được tần số tương quan Einstein và nhiệt độ tương quan Einstein phụ thuộc vào áp suất:

$$\omega_E(V(P)) = \omega_E(V_0) \exp \left[\gamma_G(V_0) \left(1 - \frac{V(P)}{V_0} \right) \right], \quad (3.7)$$

$$\theta_E(V(P)) = \frac{\hbar \omega_E(V(P))}{k_B}, \quad (3.8)$$

$$\frac{V(P)}{V_0} = \frac{r^3(P, T)}{r^3(0, 0)}, \quad (3.9)$$

ở đây, $r(P, T)$ là khoảng cách tức thời giữa hai nguyên tử gần nhất ở áp suất P và nhiệt độ tuyệt đối T , $r(0, 0)$ là khoảng cách tức thời giữa hai nguyên tử gần nhất ở áp suất không và nhiệt độ không.

Sử dụng các kết quả (3.7), (3.8) và (3.9), chúng ta thu được hệ thức phụ thuộc áp suất của hệ số đàn hồi hiệu dụng:

$$k_{eff}(V(P)) = \mu\omega_E^2(V(P)). \quad (3.10)$$

Từ các hệ thức (3.7) - (3.10), chúng ta sẽ nhận được hệ thức DWF trong XAFS của các tinh thể là một hàm của áp suất tại một nhiệt độ:

$$\sigma^2(P, T) = \sigma_0^2(V(P)) \frac{1 + z(V(P), T)}{1 - z(V(P), T)}, \quad (3.11)$$

$$\sigma_0^2(V(P)) = \frac{\hbar\omega_E(V(P))}{2k_{eff}(V(P))}, \quad (3.12)$$

$$z(V(P), T) = \exp\left(\frac{-\theta_E(V(P))}{T}\right). \quad (3.13)$$

Tương tự, từ các hệ thức cumulant bậc 1 và bậc 3 trong phần (2.8), chúng ta có thể viết dưới dạng các hàm phụ thuộc vào áp suất tại một nhiệt độ đã cho:

$$\sigma^{(1)}(P, T) = \sigma_0^{(1)}(V(P)) \frac{1 + z(V(P), T)}{1 - z(V(P), T)}, \quad \sigma_0^{(1)}(V(P)) = \frac{3c_3\alpha}{c_1}\sigma_0^2(V(P)), \quad (3.14)$$

$$\sigma^{(3)}(P, T) = \sigma_0^{(3)}(V(P)) \frac{3\left(\sigma^2(V(P), T)\right)^2 - 2\left(\sigma_0^2(V(P))\right)^2}{\left(\sigma_0^2(V(P))\right)^2}, \quad (3.15)$$

$$\sigma_0^{(3)}(V(P)) = \frac{3c_3\alpha}{c_1}\left(\sigma_0^2(V(P))\right)^2,$$

trong đó $\sigma_0^{(1)}(V(P))$, $\sigma_0^2(V(P))$ và $\sigma_0^{(3)}(V(P))$ là sự phụ thuộc áp suất của đóng góp điểm không vào các cumulant tương ứng bậc 1, bậc 2 và bậc 3. Chúng được mô tả qua hàm đóng góp điểm không của cumulant bậc 2 $\sigma_0^2(V(P))$ và các hệ số cấu trúc c_1, c_2, c_3 .

3.2.2 Sự phụ thuộc vào tỷ lệ pha tạp của các cumulant và tham số nhiệt động trong phổ XAFS phi điều hòa

Sự tương tác giữa các cặp nguyên tử trong mô hình Einstein tương quan phi điều hoà được mô tả qua biểu thức thế năng tương tác hiệu dụng của thể cặp phi điều hoà Morse

với độ lệch tức thời x của các nguyên tử đã được biết theo hệ thức (2.32).

Giả sử rằng việc pha các nguyên tử mới không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu, ký hiệu chỉ số của nguyên tử chủ là 1 và nguyên tử thay thế là 2, chúng ta viết lại hệ thức (2.32) với năng lượng phân ly D thay bằng D_{12} và tham số α thay bằng α_{12} , sẽ là:

$$U_E(x) = D_{12}[-1 + \alpha_{12}^2 x^2 - \alpha_{12}^3 x^3 + \dots]. \quad (3.16)$$

Để đơn giản, các tham số thế Morse của hợp kim được xác định gần đúng bằng các biểu thức trung bình sau:

$$D_{12} = \frac{C_1 D_1 + C_2 D_2}{2}, \quad (3.17)$$

$$\alpha_{12}^2 = \frac{D_1 \alpha_1^2 + D_2 \alpha_2^2}{D_1 + D_2}; \quad \alpha_{12}^3 = \frac{D_1 \alpha_1^3 + D_2 \alpha_2^3}{D_1 + D_2}. \quad (3.18)$$

Trong đó C_1, C_2 là tỉ lệ pha tạp trong hợp chất.

Từ các biểu thức (2.31) và (3.17), (3.18) chúng sẽ thu được hệ thức thế tương tác Einstein hiệu dụng:

$$U_E(x) = U_E(a) + \frac{1}{2} k_{eff} y^2 + \delta U_E(y). \quad (3.19)$$

Sử dụng các tham số thế trong các hệ thức (3.17), (3.18) và thực hiện tính toán cho mạng tinh thể lập phương, chúng ta thu được hệ số lực đàn hồi hiệu dụng k_{eff} và hệ số đàn hồi hiệu dụng bậc ba k_{3eff} của của hợp kim:

$$k_{eff} = c_1 D_{12} \alpha_{12}^2, \quad k_{3eff} = -c_3 D_{12} \alpha_{12}^3. \quad (3.20)$$

(1) Hệ thức phụ thuộc tỷ lệ pha tạp của các cumulant

Biểu thức giải tích của các cumulant phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ pha tạp đối với các tinh thể lập phương có dạng như sau:

$$\sigma^{(1)} = \frac{3c_3 \hbar \omega_E}{2c_1^2 D_{12} \alpha_{12}} \frac{(1+z)}{(1-z)}, \quad (3.21)$$

$$\sigma^2 = \frac{\hbar \omega_E}{2c_1 D_{12} \alpha_{12}^2} \frac{(1+z)}{(1-z)}, \quad (3.22)$$

$$\sigma^{(3)} = \frac{c_3 \hbar^2 \omega_E^2}{4c_1^3 D_{12}^2 \alpha_{12}^3} \frac{(1+10z+z^2)}{(1-z)^2}, \quad (3.23)$$

với $z = e^{-\beta \hbar \omega_E}$ là biến nhiệt độ và được xác định bởi tần số tương quan Einstein:

$$\omega_E = \sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}, \quad (3.24)$$

và nhiệt độ tương quan Einstein:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}, \Rightarrow z = \exp\left(-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

Do khối lượng rút gọn μ_{12} trong hệ thức (3.25) tỷ lệ với số nguyên tử của vật chất nên phụ thuộc vào tỷ lệ pha tạp n , vì thế biến nhiệt độ z phụ thuộc vào cả nhiệt độ tuyệt đối T và tỷ lệ pha tạp n , kết quả các cumulant cũng phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T và tỷ lệ pha tạp n của vật liệu.

Với từng hợp kim được xem xét tại một nhiệt độ tuyệt đối xác định, cho tỷ lệ pha tạp n của hợp kim biến đổi từ 0% đến 100% trong các hệ thức (3.21)-(3.23) và biểu diễn bằng đồ thị, chúng ta sẽ có đường biểu diễn sự phụ thuộc của các cumulant vào tỷ lệ pha tạp n của vật chất có cấu trúc tinh thể lập phương pha tạp. Ngoài ra, chúng ta cũng có thể khảo sát trường hợp các cumulant vừa phụ thuộc vào nhiệt độ, vừa phụ thuộc vào tỷ lệ pha tạp từ các hệ thức (3.21), (3.22) và (3.23).

(2) Hệ thức phụ thuộc tỷ lệ pha tạp của các tham số nhiệt động

* Hệ số giãn nở nhiệt

Hệ số giãn nở nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T và tỷ lệ pha tạp n của tinh thể có cấu trúc lập phương pha tạp được viết dưới dạng:

$$\alpha_{T,n} = \frac{3c_3k_B}{c_1^2D_{12}\alpha_{12}r} \frac{z(\ln z)^2}{(1-z)^2}. \quad (3.26)$$

Hệ số giãn nở nhiệt trong (3.26) phụ thuộc vào biến nhiệt độ z nên theo hệ thức (??), hệ số giãn nở nhiệt cũng phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T và tỷ lệ pha tạp n của vật liệu.

* Hệ số phi điều hòa

Hệ số phi điều hòa β của phổ XAFS cho hệ pha tạp có cấu trúc lập phương có dạng:

$$\beta(n, T) = \frac{3c_1c_2\eta(T, n)k_BT}{32D_{12}} \left[1 + \frac{c_2c_3k_BT}{4D_{12}\alpha_{12}R} \left(1 + \frac{c_2c_3k_BT}{4D_{12}\alpha R} \right) \right], \quad (3.27)$$

với:

$$\eta(T, n) = \frac{2 \exp(-\frac{\theta_E}{T}) - \exp(-\theta_E)}{[1 - \exp(-\theta_E)] [1 + \exp(-\frac{\theta_E}{T})]}. \quad (3.28)$$

Theo hệ thức (3.25), nhiệt độ tương quan Einstein θ_E phụ thuộc vào khối lượng rút gọn μ_{12} vì thế cũng phụ thuộc vào tỷ lệ pha tạp n của vật liệu. Từ các hệ thức (3.27) và (3.28), chúng ta nhận thấy hệ số phi điều hòa của phổ XAFS cũng phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T và tỷ lệ pha tạp n của vật liệu.

* Độ dịch pha của phổ XAFS

Hệ thức pha ϕ_A của phổ XAFS phụ thuộc vào nhiệt độ được xác định theo hệ thức (3.3), trong đó các cumulant được lấy từ các hệ thức (3.21), (3.22) và (3.23). Vì các cumulant có hệ thức phụ thuộc tỷ lệ pha tạp n , do vậy độ dịch pha ϕ_A của phổ XAFS cũng bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi của tỷ lệ pha tạp trong hợp kim được thể hiện qua hệ thức:

$$\phi_A(T, k, n) = 2k \left[\sigma^{(1)}(T) - 2\sigma_A^2(T) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\lambda(k)} \right) - \frac{2}{3} \sigma^{(3)}(T) k^2 \right]. \quad (3.29)$$

Chương 4

Tính số và thảo luận kết quả

4.1 Tính các cumulant và các tham số nhiệt động đối với hệ tinh thể có cấu trúc lập phương tâm diện phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất bằng ACDM

Áp dụng lý thuyết đã đề cập trong phần (2.3.3) cho tinh thể có cấu trúc lập phương tâm diện fcc, luận án đã tính toán cụ thể với tinh thể Au và Pt nhằm khẳng định sự phù hợp của lý thuyết đã trình bày với các kết quả thu được nhờ thực nghiệm và các lý thuyết khác.

Theo ACDM thế tương tác hiệu dụng phi điều hòa có dạng

$$U_{eff}(x) = U(x) + 2U\left(\frac{x}{2}\right) + 8U\left(-\frac{x}{4}\right) + 8U\left(\frac{x}{4}\right) \quad (4.1)$$

Với tinh thể Au, tương tác giữa các nguyên tử được giả thiết có thể mô tả bởi thế tương tác nhiều hạt bán thực nghiệm tương tự mô hình liên kết chặt trong gần đúng moment bậc 2 có dạng;

$$U(r) = U^B(r) + U^R(r) \quad (4.2)$$

trong đó;

$$U^B(r) = -\sqrt{\xi e^{-2q[(r/r_0)-1]}} \quad (4.3)$$

$$U^R(r) = Ae^{-p[(r/r_0)-1]}. \quad (4.4)$$

Từ biểu thức của thế năng hiệu dụng ta có thể xác định được:

$$\omega_D = 2\sqrt{\frac{k_{eff}}{M}}; \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (4.5)$$

Các cumulant theo ACDM có dạng;

$$\sigma^{(1)} = \frac{3\hbar ak_3}{2\pi k_{eff}^2} \int_0^{\pi/a} \omega(q) \frac{1+Z(q)}{1-Z(q)} dq \quad (4.6)$$

$$\sigma^2 = -\frac{\hbar a}{2\pi k_{eff}} \int_0^{\pi/a} \omega(q) \frac{1+Z(q)}{1-Z(q)} dq \quad (4.7)$$

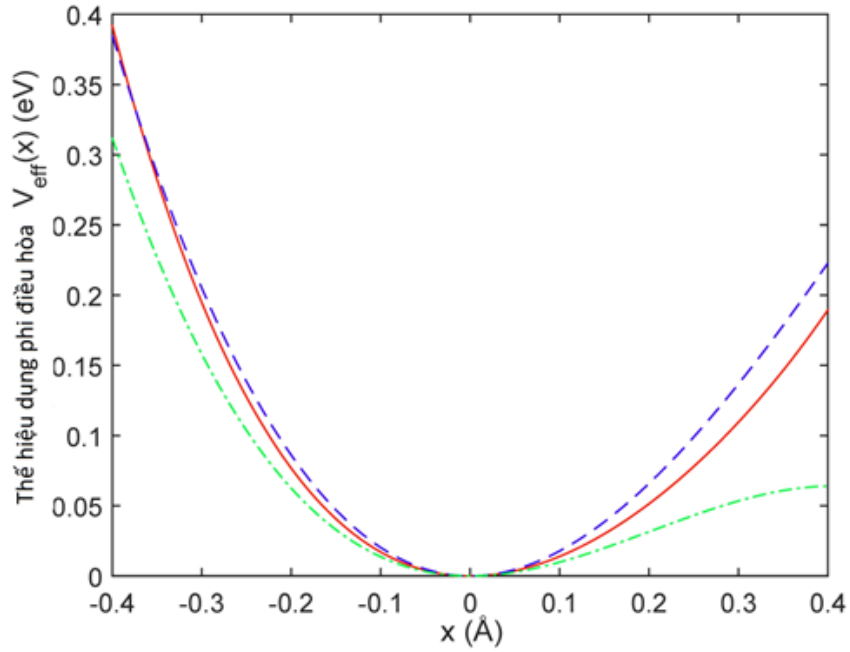
$$\sigma^{(3)} = \frac{3\hbar a^2 k_3}{4\pi^2 k_{eff}^3} \int_0^{\pi/a} dq_1 \int_{-\pi/a}^{\pi/a-q_1} F(q_1, q_2) dq_2$$

$$\sigma^{(4)} = \frac{9\hbar^3 a^3 k_4}{4\pi^3 k_{eff}^4} \int_0^{\pi/a} dq_1 \int_{-\pi/a}^{\pi/a-(q_1+q_2)} G(q_1, q_2, q_3) dq_3$$

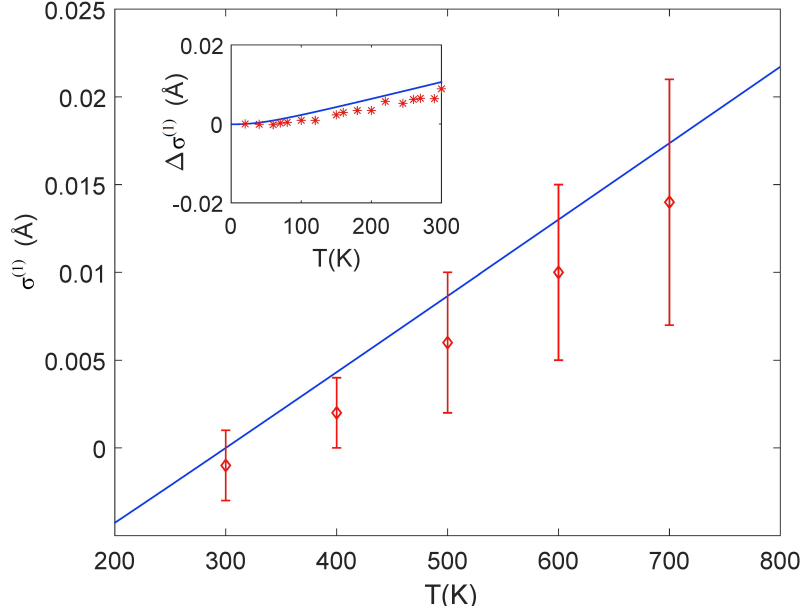
Các tham số thể TB-SMA được xác định từ các tính toán của nguyên lý ban đầu cho kim loại vàng tương ứng là $\xi = 1.8241eV$, $A = 0.2145eV$, $q = 4.3769$, $p = 108842$ và $r_0 = 28652\text{\AA}$. Sử dụng các tham số này, chúng ta thu được giá trị của các hằng số lực $k_{eff} = 3.06eV/\text{\AA}^2$, $k_3 = -1.58eV/\text{\AA}^3$ và $k_4 = 1.49eV/\text{\AA}^4$.

Luận án cũng đã xem xét tính toán các tham số nhiệt động cho tinh thể Pt dưới ảnh hưởng của áp suất.

Sử dụng các hằng số lực thu được luận án tiến hành vẽ các đồ thị nhằm so sánh lý thuyết khác và các giá trị thực nghiệm:



Hình 4.1: Thế hiệu dụng phi điều hòa của tinh thể Au, đường liền nét (—) là của lý thuyết luận án, các đường thực nghiệm: (---) và (- · - · -)



Hình 4.2: Sự phụ thuộc nhiệt độ của cumulant bậc nhất của vàng, đường liền nét (—) là của lý thuyết luận án và giá trị thực nghiệm của Newville

4.2 Tính các cumulant và các tham số nhiệt động đối với tinh thể có cấu trúc lập phương phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ pha tạp bằng ACEM, sai số và so sánh

4.2.1 Đồ thị biểu diễn các đại lượng và tham số nhiệt động

Áp dụng các biểu thức đã trình bày trong phần 3.2.2 chúng ta tính toán cụ thể đồng thời vẽ đồ thị các tham số nhiệt động cho tinh thể pha tạp Cu-Ag nhằm đánh giá tính đúng đắn của lý thuyết.

- *Cumulant bậc 1*

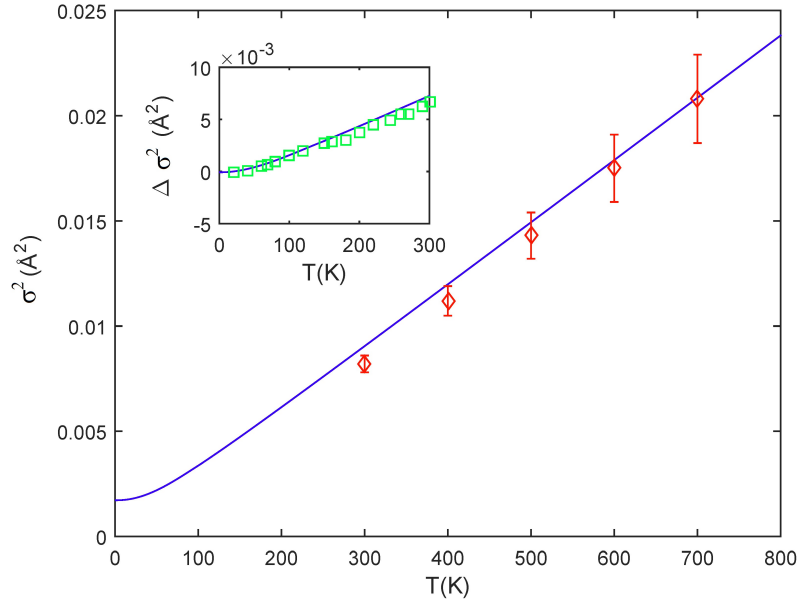
$$\sigma^{(1)} = \frac{3\hbar}{40D_{12}\alpha_{12}} \sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}} \frac{(1 + \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))}{(1 - \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))} \quad (4.8)$$

- *Cumulant bậc 2*

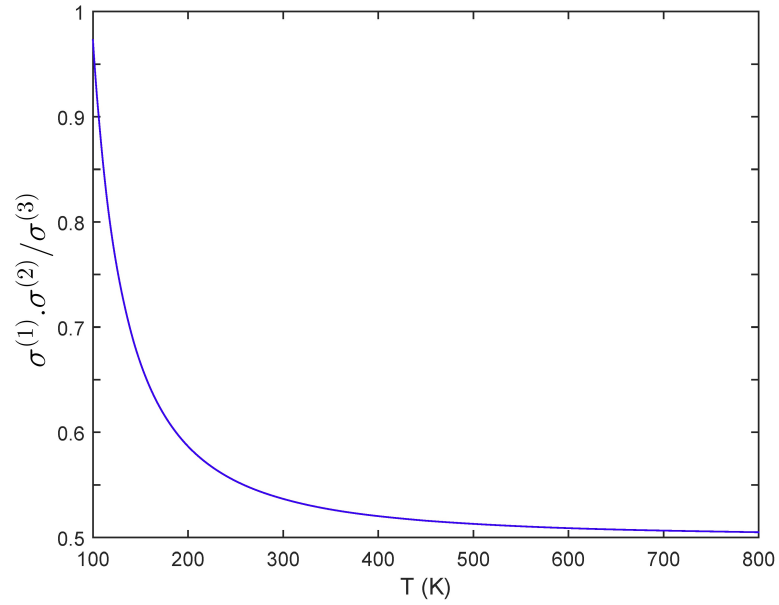
$$\sigma^{(2)} = \frac{\hbar}{10D_{12}\alpha_{12}} \sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}} \frac{(1 + \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))}{(1 - \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))} \quad (4.9)$$

- *Cumulant bậc 3*

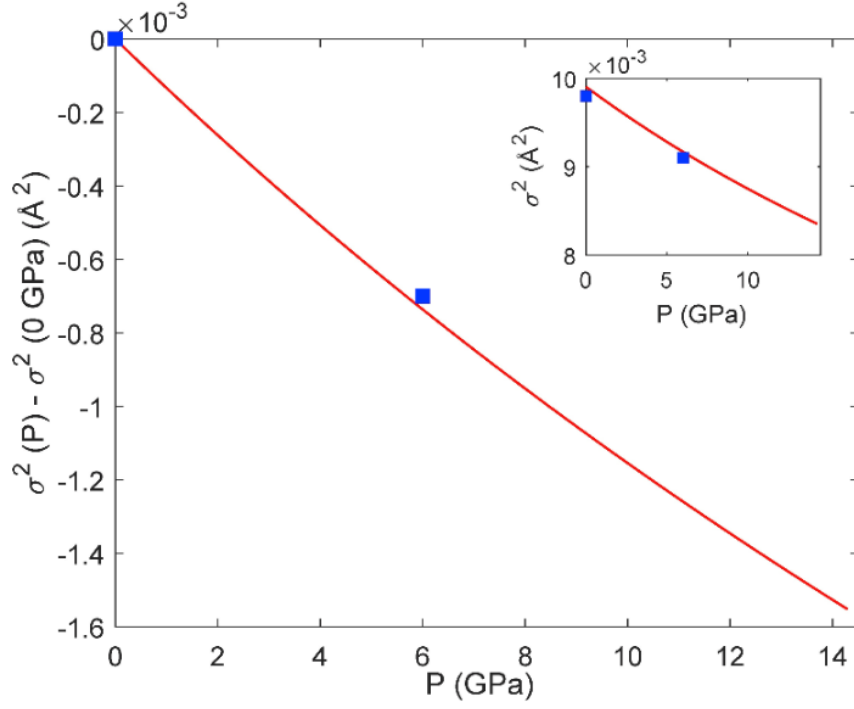
$$\sigma^{(3)} = \frac{3\hbar^2 \frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}{200D_{12}^2 \alpha_{12}^3} \frac{(1 + 10\exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}})) + \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))}{(1 - \exp(-\frac{\hbar}{k_B T}(\sqrt{\frac{k_{eff}}{\mu_{12}}}))^2} \quad (4.10)$$



Hình 4.3: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của cumulant bậc 2 của vàng, so sánh với các giá trị thực nghiệm của Newville

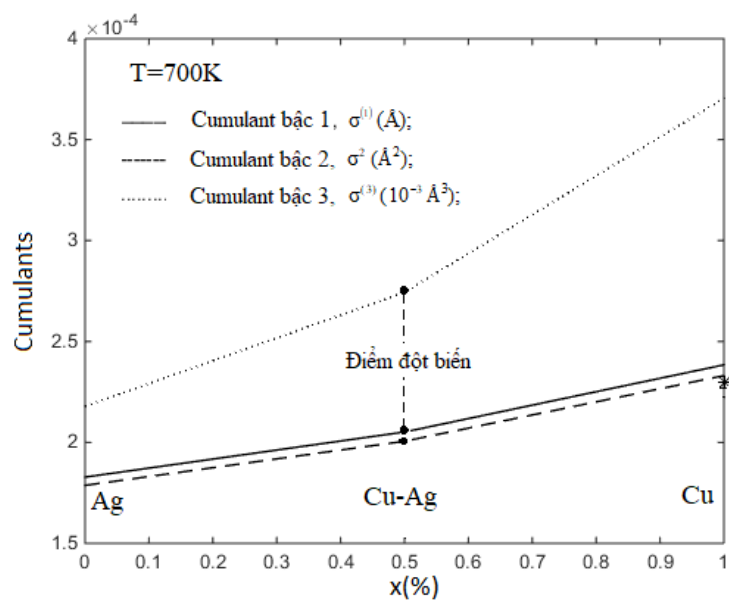


Hình 4.4: Sự phụ thuộc nhiệt độ của tỉ số các cumulant $\sigma^{(1)}.\sigma^{(2)}/\sigma^{(3)}$ của vàng

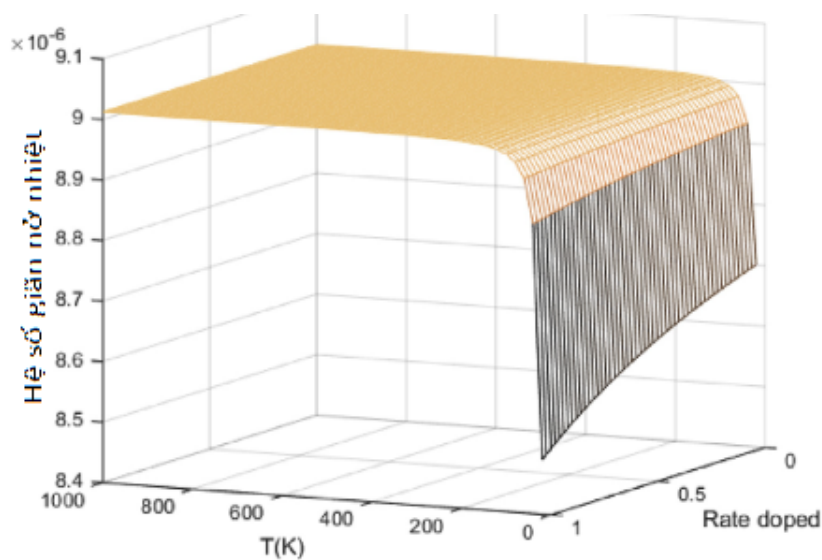


Hình 4.5: Sự phụ thuộc vào áp suất của cumulant bậc 2 đối với platinum (*Pt*). So sánh với số đo thực nghiệm.

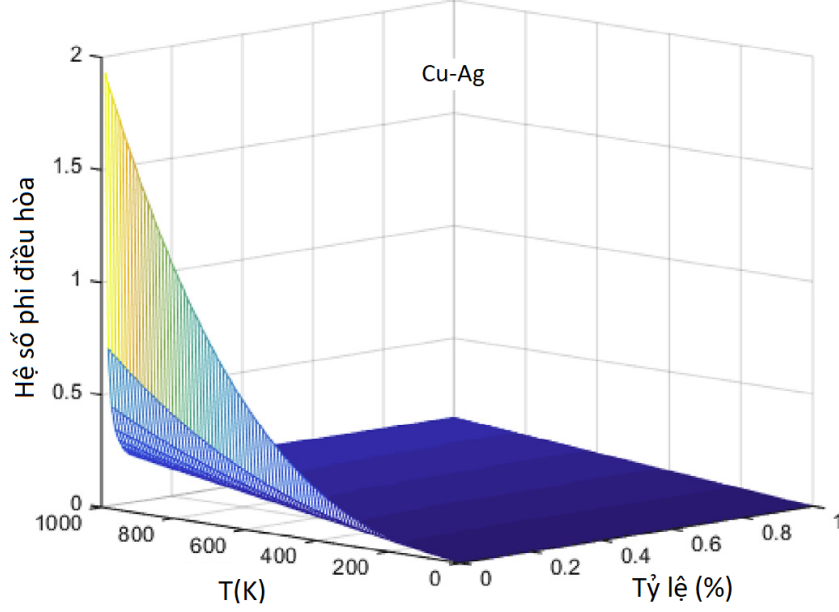
Với các tham số $D_{12} = 0.03376(eV)$, $\alpha_{12} = 1.3638(\text{\AA})^{-1}$, $k_{eff} = 3.31397(eV\text{\AA}^{-2})$, $k_{3eff} = 1.0705(eV\text{\AA}^{-3})$, $\hbar = 6.5822 \times 10^{16}(eV.s)$, $k_B = 8.617 \times 10^5(eV\text{\AA}^{-1})$, và $\mu_{12} = 108 - 44.5n$. Với các thông số trên ta vẽ các đồ thị biểu diễn các tham số nhiệt động của tinh thể Cu-Ag



Hình 4.6: Các cumulant phụ thuộc vào tỷ lệ pha tạp tại 700K đối với hợp kim Cu-Ag. Ký hiệu dấu sao (*) là điểm thực nghiệm của Cu



Hình 4.7: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ pha tạp của hệ số giãn nở nhiệt của Cu-Ag.



Hình 4.8: Hệ số phi điều hòa phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ pha tạp của Cu-Ag.

4.3 Sai số và so sánh

Nhằm đánh giá tính đúng đắn của lý thuyết mà luận án đưa ra, chúng tôi đã thực hiện tính toán và so sánh các giá trị của các hệ số, tham số nhiệt động của một số tinh thể thông qua các bảng giá trị.

Luận án đã tính sai số tương đối qua các đại lượng nhiệt động theo các hệ số cấu trúc so với các giá trị thực nghiệm, ví dụ cho hệ số c_1 theo công thức:

$$\Delta c = \frac{|c_{calc.} - c_{expt.}|}{c_{calc.}},$$

với ký hiệu " $calc.$ " là hệ số c tính toán từ lý thuyết của chúng tôi và " $expt$ " là số đo từ thực nghiệm. Các kết quả thu được theo công thức trên được thống kê trong Bảng (4.1). Các đại lượng; nhiệt độ tương quan Einstein (θ_E) đối với Cu, hệ số Debye-Waller (σ^2) đối với Al, hoặc của cumulant bậc ba ($\sigma^{(3)}$) đối với Cu và của hệ số giãn nở nhiệt (α_T) đối với W là các giá trị đo từ thực nghiệm. Các kết quả thu được mô tả sự chính xác cao của phương pháp xác định các tham số nhiệt động qua các hệ số cấu trúc. Cụ thể là sai số tương đối của các đại lượng tính bằng các hệ số cấu trúc theo lý thuyết với các phép đo cho các tinh thể fcc chỉ là 1.2% đối với nhiệt độ tương quan Einstein (trong đó $c_{calc.} = 5$, $c_{expt} = 5.036$ và như thế sai số tương đối là $\Delta c = 0.012$ hay 1,2%); với hệ số Debye-Waller của Al chỉ 2.5%, cumulant bậc ba của Cu chỉ 0.6% và sai số của hệ số giãn nở nhiệt với tinh thể W chỉ là 1% ở 2000K ($c_{calc.} = 3.667$, $c_{expt} = 3.632$ và $\Delta c = 0.01 = 1\%$). Các số liệu tính toán với sai số rất nhỏ so với thực nghiệm đã khẳng định việc sử dụng ACEM trong lý thuyết XAFS là phù hợp.

Mẫu	fcc	bcc	Cu(θ_E)	Cu($\sigma^{(3)}$)	Al (σ^2)	W(α_T)
$T^0 K$				600	295	2.000
Số đo thực thực thực			237K	0.00013	0.0287	$6.4 \times 10^{-5} K^{-1}$
c_1	5	3.667	5.036	5.018	3.6287	3.632
Δc			0.012	0.006	0.025	0.01

Bảng 4.1: Bảng ví dụ về sai số tương đối của tham số cấu trúc c_1

Mẫu	Liên kết	$D_{12}(eV)$ (LT)	$D_{12}(eV)$ (TN)	α_{12} (LT)	α_{12} (TN)
Cu	Cu-Cu	0.354	0.3429	1.3590	1.3588)
Ag	Ag-Ag	0.3253	0.3323	1.3667	1.3690
Al	Al-Al	0.2709	0.2703	1.1874	1.1646
Ni	Ni-Ni	0.4314	0.4205	1.1584	1.1502

Bảng 4.2: Các tham số thế Morse tính toán theo lý thuyết (LT) và các số liệu thực nghiệm.

Mẫu	Liên kết	$k_{eff}(eV A^{-2})$ (LT)	$k_{eff}(eV A^{-2})$ (TN)	ω_E ($10^{13} Hz$)	$\theta_E(K)$ (LT)	$\theta_E(K)$ (TN)
Cu	Cu-Cu	3.1655	3.4931	3.0889	236	232
Ag	Ag - Ag	3.1139	2.9797	3.3933	176	167)
CuAg	Cu-Ag	3.1423	-	2.6874	207	-

Bảng 4.3: Giá trị của các tham số phi điều hòa hiệu dụng, tần số Einstein, nhiệt độ Einstein

KẾT LUẬN

Luận án đã trực tiếp đóng góp vào việc giải quyết một vấn đề quan trọng và thời sự của lý thuyết XAFS hiện đại, cụ thể là:

1. Luận án đã xây dựng được các biểu thức giải tích chung về các tham số nhiệt động qua các hệ số cấu trúc với các đóng góp phi điều hoà. Các biểu thức nhận được bao chứa các kết quả cổ điển ở giới hạn nhiệt độ cao và chứa đóng góp năng lượng điểm không, một hiệu ứng lượng tử tại nhiệt độ thấp. Hệ số giãn nở nhiệt có dáng điệu của nhiệt dung đẳng tích, nên nó thỏa mãn lý thuyết cơ bản của sự giãn nở nhiệt.

2. Luận án đã xây dựng được thể năng tương tác hiệu dụng biểu diễn quan hệ giữa thể tương tác cặp và thể tương tác hiệu dụng của hệ với đóng góp của các nguyên tử lân cận. Đưa ra được các hệ số cấu trúc mà qua nó có thể làm đơn giản việc ghi nhớ các biểu thức nhiệt động và các cumulant cũng như có thể suy đoán được cấu trúc của vật liệu khi biết các hệ số này.

3. Luận án đã mở rộng nghiên cứu để tính các tham số nhiệt động và các cumulant cho hệ có cấu trúc lập phương pha tạp. Mô tả được sự phụ thuộc của các tham số nhiệt động và các cumulant vào tỷ lệ pha tạp của vật liệu. Phát hiện ra điểm bất thường về cấu trúc đối với hợp kim CuAg50 mở ra một hướng nghiên cứu mới cho nghiên cứu sinh về loại vật liệu này.

4. Luận án đã nghiên cứu sự phụ thuộc của các tham số nhiệt động vào nhiệt độ và có sự ảnh hưởng của áp suất theo mô hình Debye tương quan phi điều hoà hiệu dụng trong phổ XAFS phi điều hoà. Khi áp suất tăng, độ dịch chuyển trung bình bình phương, một đại lượng đặc trưng của hệ số Debye-Waller giảm, dẫn đến các tham số nhiệt động cũng như biên độ của phổ XAFS bị giảm. Hiện tượng này chưa được lý giải đầy đủ, hy vọng mở ra một hướng nghiên cứu mới về sự ảnh hưởng của áp suất đối với các tham số nhiệt động.

5. Sự phù hợp tốt giữa các kết quả tính số của luận án với các giá trị thực nghiệm và các lý thuyết khác đã khẳng định các ưu điểm và tính khả thi của lý thuyết mà luận án xây dựng.

DANH SÁCH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Nguyen Ba Duc, Vu Quang Tho, Nguyen Van Hung, Doan Quoc Khoa, Ho Khac Hieu, *Anharmonic effects of gold in extended X-ray absorption fine structure*, Vacuum, 145, 272-277, (2017), (ISI, IF: 2.515).
2. Nguyen Ba Duc, Vu Quang Tho, Tong Sy Tien, Doan Quoc Khoa, Ho Khac Hieu, *Pressure and temperature dependence of EXAFS Debye-Waller factor of Platinum*, Radiation Physics and Chemistry, 149, 61-64, (2018), (ISI, IF: 1.43).
3. Nguyen Ba Duc, Vu Quang Tho, *Dependence of cumulants and thermodynamic parameters on temperature and doping ratio in extended X-ray absorption fine structure spectra of cubic crystals*, Physica B 552, pp 1-5, (2019), (ISI, IF: 1.5).