## BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI 2

LÊ HỒNG VIỆT

# NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN VÀ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CÁC CẤU TRÚC LẬP PHƯƠNG TÂM DIỆN VÀ LẬP PHƯƠNG TÂM KHỐI

DỰ THẢO LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

HÀ NỘI - 2022

## BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO Trường đại học sư phạm hà nội 2

LÊ HÔNG VIỆT

## NGHIÊN CỨU

# TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN VÀ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CÁC CẤU TRÚC LẬP PHƯƠNG TÂM DIỆN VÀ LẬP PHƯƠNG TÂM KHỐI

Chuyên ngành: Vật lí lý thuyết và Vật lí toán Mã số: 9 44 01 03

DỰ THẢO LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: 1. PGS. TS Nguyễn Quang Học 2. TS Phạm Thị Minh Hạnh

### HÀ NỘI - 2022

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận án "*Nghiên cứu tính chất nhiệt động của hợp kim xen kẽ nhị nguyên và tam nguyên có khuyết tật với các cấu trúc lập phương tâm diện và lập phương tâm khối*" là công trình nghiên cứu riêng của tôi. Các số liệu trình bày trong luận án là trung thực, đã được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất cứ công trình nào khác.

## NGHIÊN CỨU SINH

Lê Hồng Việt

### LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình thực hiện đề tài "Nghiên cứu tính chất nhiệt động của hợp kim xen kẽ nhị nguyên và tam nguyên có khuyết tật với các cấu trúc lập phương tâm diện và lập phương tâm khối", tôi đã nhận được rất nhiều sự giúp đỡ, tạo điều kiện của tập thể lãnh đạo Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Trường Sĩ quan Lục quân 1, các nhà khoa học, các bạn bè, đồng nghiệp... Tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn chân thành về sự giúp đỡ đó.

Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới PGS.TS Nguyễn Quang Học và TS Phạm Thị Minh Hạnh, các thầy cô đã luôn theo sát, tận tình hướng dẫn tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo, Khoa Vật lí Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất, hỗ trợ kinh phí và các thủ tục hành chính để tôi hoàn thành luận án này.

Xin chân thành cảm ơn cán bộ, giảng viên công tác tại Bộ môn Vật lí lý thuyết, Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 đã hết lòng giúp đỡ, chia sẻ kiến thức và động viên tinh thần trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu.

Tôi xin cảm ơn lãnh đạo Trường Sĩ quan Lục quân 1, Khoa Khoa học Tự nhiên, Bộ môn Vật lí cùng toàn thể bạn bè, đồng nghiệp đang công tác tại Trường Sĩ quan Lục quân 1 đã nhiệt tình giúp đỡ và chia sẻ kinh nghiệm giúp tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn nhóm nghiên cứu về Phương pháp thống kê mômen đã giúp đỡ, hỗ trợ tôi trong suốt thời gian tôi thực hiện đề tài nghiên cứu tại nhóm.

Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô trong hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp cơ sở đã nhận xét, đóng góp những ý kiến quý báu để hoàn thiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin dành tất cả sự yêu thương và lời cảm ơn tới gia đình, bố mẹ, các anh, chị em và người thân luôn là niềm động viên mạnh mẽ giúp tôi thực hiện luận án.

### NGHIÊN CỨU SINH

#### Lê Hồng Việt

# MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN	
MỤC LỤC	
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	1
DANH MỤC CÁC BẢNG	2
DANH MỤC CÁC HÌNH	3
MỞ ĐẦU	5
CHƯƠNG 1	
TỔNG QUAN VỀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	
VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	9
1.1. Hợp kim xen kẽ	9
1.1.1. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên với cấu trúc lập phương	9
1.1.2. Hợp kim xen kẽ tam nguyên với cấu trúc lập phương	13
1.2. Lý thuyết nút khuyết	14
1.3. Một số phương pháp nghiên cứu tính chất nhiệt động của kim loại và hợp kim	23
1.4. Phương pháp thống kê mômen	26
Kết luận chương 1	30
CHƯƠNG 2	
TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN	
CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CẦU TRÚC LẬP PHƯƠNG	31
2.1. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên lí tưởng với cấu trúc lập phương	31
2.1.1. Mô hình hợp kim	31
2.1.2. Năng lượng tự do Helmholtz	32
2.1.3. Năng lượng liên kết và các thông số hợp kim	32
2.1.4. Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử	37
2.2. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương	38
2.2.1. Năng lượng tự do Helmholtz	38
2.2.2. Độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng	39
2.2.3. Nồng độ nút khuyết cân bằng	40
2.3. Các đại lượng nhiệt động	43
2.3.1. Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt	43
2.3.2. Hệ số dãn nở nhiệt	43
2.3.3. Năng lượng	44
2.3.4. Entrôpi	44

2.3.5. Nhiệt dung đẳng tích	.45
2.3.6. Nhiệt dung đẳng áp	.45
2.3.7. Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt	.45
2.3.8. Thông số Gruneisen	.45
2.4. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của hợp kim xen kẽ AuSi và PtSi	.46
2.4.1. Thế tương tác giữa các nguyên tử trong hợp kim xen kẽ	.46
2.4.2. Kết quả tính số đối với các đại lượng nhiệt động của AuSi, PtSi	.48
Kết luận chương 2	56

### CHƯƠNG 3

# TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CÂU TRÚC LẬP PHƯƠNG

57

	3.1. Hợp kim xen kẽ tam nguyên lí tưởng với cấu trúc lập phương	.57
	3.1.1. Mô hình hợp kim	. 57
	3.1.2. Năng lượng tự do Helmholtz	. 58
	3.1.3. Năng lượng liên kết và các thông số hợp kim	. 58
	3.1.4. Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử	. 59
	3.2. Hợp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương	. 59
	3.2.1. Năng lượng tự do Helmholtz	. 59
	3.2.2. Độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng	.61
	3.2.3. Nồng độ nút khuyết cân bằng	.61
	3.3. Các đại lượng nhiệt động	. 62
	3.3.1. Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt	. 62
	3.3.2. Hệ số dãn nở nhiệt	. 62
	3.3.3. Năng lượng	. 63
	3.3.4. Entrôpi	. 63
	3.3.5. Nhiệt dung đẳng tích	. 63
	3.3.6. Nhiệt dung đẳng áp	. 64
	3.3.7. Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt	.64
	3.3.8. Thông số Gruneisen	.64
	3.4. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của hợp kim xen kẽ	.64
	3.4.1. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của AuCuSi, PtCuSi cấu trúc FCC	. 64
	3.4.2. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của FeCrSi, VWSi cấu trúc BCC	. 74
Kết l	uận chương 3	. 86

### CHƯƠNG 4

## NÓNG CHẢY VÀ CHUYỀN PHA CẦU TRÚC CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN VÀ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CẦU TRÚC LẬP PHƯƠNG

87

•	
4.1. Nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ nhị nguyên có khuyết tậ	t với
cấu trúc lập phương	87
4.1.1. Lý thuyết nóng chảy	
4.1.2. Lý thuyết chuyển pha cấu trúc	
4.2. Nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tả	ật với
cấu trúc lập phương	96
4.2.1. Lý thuyết nóng chảy	
4.2.2. Lý thuyết chuyển pha cấu trúc	
4.3. Tính số nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc	100
4.3.1. Kết quả tính số nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim xen kẽ TaSi, WSi, FeC	100
4.3.2. Kết quả tính số nhiệt độ chuyển pha cấu trúc $\alpha - \gamma$ của Fe	107
Kết luận chương 4	109
KÉT LUÂN CHUNG	110
HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO	111
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	112
TÀI LIỆU THAM KHẢO	113
PHŲ LŲC	124

# DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Tiếng Anh	Chữ viết tắt	Tiếng Việt
First-principle calculation	AB INITIO	Tính toán từ các nguyên lí đầu tiên
Calculation of phase diagram	CALPHAD	Tính toán giản đồ pha
	СТ	Công trình
Diamond anvil cell	DAC	Ô mạng đế kim cương
Embbedded atom method	EAM	Phương pháp nguyên tử nhúng
Experiments	TN	Thực nghiệm
Fast X – ray diffraction	XRD	Nhiễu xạ tia X nhanh
Substitutional alloy	SA	Hợp kim thay thế
Interstitial alloy	IA	Hợp kim xen kẽ
Defective alloy	KT	Hợp kim có khuyết tật
Hexagonal close-packed	НСР	Lục giác xếp chặt
Laser- heated diamond anvil cell	LH DAC	Ô mạng đế kim cương được nung nóng
		bởi laze
Face-centered cubic	FCC	Lập phương tâm diện
Body-centered cubic	BCC	Lập phương tâm khối
Perfect alloy	LT	Hợp kim lí tưởng
Monte Carlo simulation	MCS	Mô phỏng Monte Carlo
Molecular dynamics	MD	Động lực học phân tử
Molecular dynamics-extended	MD-FFS	Thế Finnis-Sinclair mở rộng của động
Finnis-Sinclair potential		lực học phân tử
Molecular dynamics-pressure-	MD-PDEAM	Phương pháp nguyên tử nhúng phụ
dependent embedded atom-method		thuộc áp suất của động lực học phân tử
Mie-Lennard-Jones potential	MLJ	Thế Mie-Lennard-Jones
Statistical moment method	SMM	Phương pháp thống kê mômen
Quantum embedded atom method	aEAM FE	Trường lực của phương pháp nguyên tử
force field	4	nhúng lượng tử
Vacancy	V	Nút khuyết

# DANH MỤC CÁC BẢNG

# DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Giản đồ pha của Fe [110]	10
Hình 1.2. Các khuyết tật điểm trong mạng tinh thể	14
Hình 1.3. Nồng độ nút khuyết cân bằng của một số kim loại [48]	16
Hình 2.1. Mô hình IA AC với cấu trúc FCC	31
Hình 2.2. Mô hình IA AC với cấu trúc BCC	31
<b>Hình 2.3.</b> $n_v(P, c_{\rm Si})$ đối với AuSi (KT)	
Hình 2.4. <i>a</i> ( <i>T</i> , <i>c</i> <sub>Si</sub> ) đối với AuSi (LT)	
Hình 2.5. <i>a</i> ( <i>P</i> , <i>c</i> <sub>Si</sub> ) đối với AuSi (LT)	
<b>Hình 2.6.</b> $\alpha_T(T, c_{Si})$ đối với AuSi (LT) và AuSi (KT) tại $P = 12$ GPa	
<b>Hình 2.7.</b> $\alpha_T(P, c_{Si})$ đối với AuSi (LT) và AuSi (KT) tại $T = 1200$ K	
Hình 2.8. <i>C<sub>P</sub></i> ( <i>T</i> , <i>c</i> <sub>Si</sub> ) đối với AuSi (LT)	
<b>Hình 2.9.</b> $C_P(P, c_{Si})$ đối với AuSi (LT) và AuSi (KT) tại $T = 1200$ K	51
<b>Hình 2.10.</b> $n_v(T)$ của một số kim loại [37]	51
<b>Hình 2.11.</b> $\alpha_T(T, c_{\rm Si})$ đối với PtSi (LT) và PtSi (KT) tại $P = 80$ GPa	53
<b>Hình 2.12.</b> $\alpha_T(P, c_{\text{Si}})$ đối với PtSi (LT) và PtSi (KT) tại $T = 1700$ K	53
<b>Hình 2.13.</b> $C_P(T, c_{\text{Si}})$ đối với PtSi (LT) và PtSi (KT) tại $P = 80$ GPa	53
<b>Hình 2.14.</b> $C_P(P,c_{\text{Si}})$ đối với PtSi (LT) và PtSi (KT) tại $T = 1700 \text{ K}$	53
Hình 3.1. Mô hình IA ABC với cấu trúc FCC	57
Hình 3.2. Mô hình IA ABC với cấu trúc BCC	58
<b>Hình 3.3.</b> $n_v(T, c_{\rm Si})$ đối với AuCuSi tại $P = 8$ GPa, $c_{\rm Cu} = 10\%$	69
<b>Hình 3.4.</b> $n_{\nu}(T, c_{\text{Cu}})$ đôi với AuCuSi tại $P = 8$ GPa, $c_{\text{Si}} = 1\%$	69
<b>Hình 3.5.</b> $n_{\nu}(P, c_{\rm Si})$ đối với AuCuSi tại	69
<b>Hình 3.6.</b> $n_v(P, c_{\text{Cu}})$ đôi với AuCuSi tại	69
<b>Hình 3.7.</b> $u_o(a)$ đôi với Au và AuCu	69
<b>Hình 3.8.</b> $u_o(a)$ đối với Au (LT) và Au (KT)	
<b>Hình 3.9.</b> $u_o(a)$ đối với Pt (LT) và Pt (KT)	70
Hình 3.10. $\alpha_T(T, c_{\rm Si})$ đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại $P = 12$ GPa, $c_{\rm Cu} = 109$	% <sup>7</sup> 0
<b>Hinh 3.11.</b> $\alpha_T(T, c_{Cu})$ doi voi AuCuSi (LT) va AuCuSi (KT) tại $P = 12$ GPa, $c_{Si} = 1$	% 70
<b>Hinh 3.12.</b> $\alpha_T(P, c_{\text{Si}})$ doi voi AuCuSi (L1) va AuCuSi (K1) tại $I = 1300$ K, $c_{\text{Cu}} = 10$	J% 70
<b>Hinn 3.13.</b> $\alpha_T(P, c_{Cu})$ doi voi Aucusi (L1) va Aucusi (K1) tại $I = 1300$ K, $c_{Si} = 1$	% 70
<b>Hinh 3.14.</b> $\omega_T(T, c_{Si})$ cua Aucusi (L1) va Aucusi (K1) tai $P = 80$ GPa, $c_{Cu} = 10\%$ . <b>Hinh 3.15.</b> $\omega_T(T, c_{Si})$ dái vái Aucusi (LT) và Aucusi (KT) tai $D = 80$ GPa, $c = 10\%$ .	
<b>Hinh 3.16.</b> $\alpha_T(T, c_{Cu})$ doi voi Aucusi (L1) va Aucusi (K1) tại $T = 30$ GPa, $c_{Si} = 19$ <b>Hình 3.16.</b> $\alpha_T(T, c_{Cu})$ của Aucusi (LT) và Aucusi (KT) tại $T = 2000$ K $c_{Si} = 100$	0 / I 71
<b>Hình 3.17</b> $a_T(P, c_0)$ đấi với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại $T = 2000$ K, $c_{Cu} = 10\%$ .	
<b>Hinh 3.18.</b> $C_P(T, c_{Si})$ của AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại $P = 12$ GPa $c_{Ci} = 10\%$	71
====================================	

**Hình 3.19.**  $C_P(T, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 12 GPa,  $c_{Si} = 1\%$  ....71 **Hình 3.20.**  $C_P(P, c_{Si})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 1300 K,  $c_{Cu} = 10\%$  ...71 **Hình 3.21.**  $C_P(P, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 1300 K,  $c_{Si} = 1\%$  ....72 **Hình 3.22.**  $C_P(T, c_{Si})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Cu} = 10\%$  ......72 **Hình 3.23.**  $C_P(T, c_{Cu})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Si} = 1\%$  ......72 **Hình 3.24.**  $C_P(P, c_{Si})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Cu} = 10\%$  ......72 **Hình 3.25.**  $C_P(P, c_{Cu})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Si} = 1\%$  .......72 **Hình 3.34.**  $C_P(T, c_{Si})$  đối với FeCrSi tại P = 10 GPa,  $c_{Cr} = 10\%$  ......80 **Hình 3.36.**  $C_P(P, c_{Si})$  đối với FeCrSi tại T = 1000 K,  $c_{Cr} = 10\%$  ......80 **Hình 4.5.**  $T_m(P)$  của TaSi với  $c_{Si} = 1\%$  tính bởi SMM......103 Hình 4.7. Đường cong nóng chảy của *γ*-Fe.....104 Hình 4.8. Ảnh hưởng của nguyên tử xen kẽ C lên nhiệt độ nóng chảy của *γ*-FeC ......105 **Hình 4.9.** Đường cong nóng chảy của  $\gamma$ -FeC tai  $c_{\rm C} = 0, 3, 6$  và 9% theo SMM ......106 **Hình 4.10.** Sự phụ thuộc nhiệt độ của thế nhiệt động Gibbs đối với  $\alpha$ -Fe và  $\gamma$ -Fe......107 

### MỞ ĐẦU

#### 1. Lí do chọn đề tài

Hợp kim xen kẽ (IA) là một trong những vật liệu có vai trò chiến lược trong quân sự, khoa học kĩ thuật và công nghệ vật liệu như vật liệu siêu dẫn, điện và điện tử, hạt nhân, vũ trụ, luyện kim, trang sức và các thiết bị y tế [94] Những hợp kim nhẹ, bền, chịu được nhiệt độ và áp suất cao được sử dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp chế tạo vũ khí khí tài, tên lửa, tàu vũ trụ, máy bay và ô tô [90]. Hợp kim có tính bền hóa học và cơ học cao dùng để chế tạo các thiết bị trong công nghiệp dầu mỏ và công nghiệp hóa chất [14, 15]. Hợp kim không gỉ dùng để chế tạo các dụng cụ y tế và dụng cụ làm bếp [118]. Hợp kim của vàng với bạc, đồng đẹp và cứng dùng để chế tác đồ trang sức[30].

Nghiên cứu về hợp kim nhiều thành phần có vai trò rất quan trong trong dư đoán các tương tác giữa các nguyên tử, sức bền vật liêu, sư ổn đinh cơ học, các cơ chế chuyển pha, phản ứng động lực và ứng dụng vật liệu trong cuộc sống. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên đã được các nhà khoa học nghiên cứu khá đầy đủ và đã có nhiều ứng dụng trong khoa học vật liệu, đời sống. Chẳng hạn, khi nghiên cứu các IA của Fe như FeSi, FeC và FeH cho ta biết thông tin về thành phần, cấu trúc, sự tiến hóa của Trái Đất và các thiên thể [95]. Việc bổ sung silic vào thép làm tăng điện trở suất, độ từ thẩm có ứng dụng tăng hiệu suất của máy biến áp, làm rôto và stato của động cơ, máy phát điện để giảm tổn hao do dòng điện xoáy [82]. FeC gọi là thép cacbon chiếm tỉ trọng lớn trong ngành công nghiệp thép. Hợp kim thay thế FeCr được ứng dụng rộng rãi trong các lò phản ứng hạt nhân và các vật liệu kĩ thuật không gỉ chống mài mòn [83, 118]. Hay, khi thêm Si vào Au, Cu ta được IA hai thành phần. Các hợp này đã thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong những năm gần đây vì chúng được ứng dụng nhiều trong công nghệ chế tạo dây siêu dẫn, trang sức, lắp ráp ổ trục, chấn lưu, đúc, hàn bước và che chắn bức xạ [94]. Nghiên cứu hợp kim TaSi, WSi tại P = 0 đã được xác định bởi tính toán giản đồ pha CALPHAD [23]. Việc biết giản đồ pha và các tính chất nhiệt động của các hệ TaSi, WSi có vai trò kĩ thuật quan trọng đối với các tiếp xúc kim loại giữa Ta, W, SiC trong các thiết bị điện và điện tử. Hợp kim xen kẽ tam nguyên đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học nhưng kết quả nghiên cứu được công bố chưa nhiều, mới chỉ tập trung vào các hợp kim tam nguyên lí tưởng [14, 31, 118].

Các khuyết tật nói chung và nút khuyết nói riêng có ảnh hưởng rất quan trọng đến tính chất của kim loại và hợp kim ở vùng nhiệt độ cao. Các nồng độ nút khuyết cân bằng tại điểm nóng chảy có bậc độ lớn khoảng 10<sup>-3</sup> trong các kim loại có điểm nóng chảy thấp và có bậc độ lớn khoảng 10<sup>-2</sup> trong các kim loại có điểm nóng chảy cao. Các ảnh hưởng phi tuyến mạnh trong nhiệt dung và sự dãn nở nhiệt ở các nhiệt độ cao có thể được giải thích bởi sự tạo thành các khuyết tật điểm [48]. Ở áp suất cao trên 100 GPa, một loại khuyết tật khác là lệch mạng có đóng góp đáng kể đến nhiệt độ nóng chảy của tinh thể [8].

Như vậy, nghiên cứu các kim loại, hợp kim thay thế (SA) có khuyết tật, IA lí tưởng đã được các nhà nghiên cứu trong và ngoài nước nghiên cứu khá đầy đủ và cho những ứng dụng cao. Tuy nhiên, nghiên cứu ảnh hưởng của khuyết tật lên tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của IA nhị nguyên, IA tam nguyên với các cấu trúc FCC và BCC còn ít và nhỏ lẻ.

Trong những năm 1960, Nguyễn Tăng đã đề xuất phương pháp thống kê mômen (SMM) [103]. Đây là một phương pháp vật lí hiện đại của vật lí thống kê, có thể áp dụng để nghiên cứu các tính chất nhiệt động, đàn hồi, khuếch tán, chuyển pha của các loại tinh thể với cấu trúc lập phương, lục giác trong khoảng nhiệt độ từ không độ tuyệt đối đến nhiệt độ nóng chảy của vật liệu và ở áp suất không hoặc dưới tác dụng của áp suất. SMM đã được áp dụng thành công để nghiên cứu các kim loại và hợp kim thay thế (SA) có khuyết tật. Tuy nhiên, việc nghiên cứu ảnh hưởng của khuyết tật lên tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ nhị nguyên, hợp kim xen kẽ tam nguyên với các cấu trúc BCC và FCC bằng SMM là một vấn đề còn bỏ ngỏ. Với những lí do trên, tôi chọn đề tài "Nghiên cứu tính chất nhiệt động của hợp kim xen kẽ nhị nguyên và tam nguyên có khuyết tật với các cấu trúc lập phương tâm diện và lập phương tâm khối".

### 2. Mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Áp dụng SMM để nghiên cứu các tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của các hợp kim xen kẽ nhị nguyên và hợp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương tính đến ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, nồng độ nguyên tử thay thế, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng.

Đối tượng nghiên cứu là các tính chất nhiệt động nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của các hợp kim xen kẽ TaSi, WSi, FeC, AuSi, PtSi, FeCrSi, VWSi, AuCuSi và PtCuSi.

Phạm vi nghiên cứu trong các khoảng nhiệt độ, áp suất, nồng độ nguyên tử thay thế, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng tương ứng với thực nghiệm. Thông thường khoảng nhiệt độ nghiên cứu từ 0 K đến nhiệt độ nóng chảy của kim loại chính của hợp kim, khoảng nồng độ nguyên tử thay thế nghiên cứu từ 0 đến 10%, khoảng nồng độ nguyên tử xen kẽ nghiên cứu từ 0 đến 5% và khoảng áp suất nghiên cứu dưới 100 GPa.

#### 3. Phương pháp nghiên cứu

Luận án sử dụng phương pháp nghiên cứu là phương pháp thống kê mômen. Ngoài ra, trong tính số các kết quả giải tích thu được chúng tôi sử dụng phần mềm Maple và các phương pháp gần đúng như phép lặp gần đúng.

### 4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Các kết quả từ luận án cung cấp nhiều thông tin về các tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của IA như sự phụ thuộc nhiệt độ, áp suất, nồng độ thành phần và nồng độ nút khuyết cân bằng của hệ số dãn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc.

Góp phần phát triển SMM trong nghiên cứu tính chất của vật liệu IA cũng như cung cấp số liệu tham khảo cho các nghiên cứu tương lai.

Một số kết quả tính số có thể dùng để dự báo, định hướng thực nghiệm.

#### 5. Những đóng góp mới của luận án

Xây dựng biểu thức giải tích cho các đại lượng nhiệt động, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các IA AC và ABC có khuyết tật với các cấu trúc FCC và BCC bằng SMM.

Từ các kết quả giải tích thu được, áp dụng tính số đối với các đại lượng nhiệt động, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của một số kim loại, IA AC và ABC có khuyết tật với các cấu trúc FCC và BCC. Kết quả tính số đối với vật liệu IA được so sánh với thực nghiệm và các kết quả tính toán bằng các phương pháp lý thuyết khác.

Kết quả tính số của một số đại lượng nhiệt động, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc dưới tác dụng của áp suất cao, nồng độ thành phần và nồng độ nút khuyết cân bằng có thể dự đoán, định hướng các thí nghiệm trong tương lai đồng thời góp phần bổ sung và hoàn thiện lý thuyết về nút khuyết cân bằng và IA có cấu trúc lập phương.

#### 6. Cấu trúc của luận án

Luận án được trình bày trong 141 trang với 25 bảng số, 71 hình vẽ và đồ thị cùng 129 tài liệu tham khảo. Ngoài phần mở đầu, kết luận, tài liệu tham khảo và phụ lục, phần nội dung của luận án gồm 4 chương, cụ thể như sau:

- Chương 1: Tổng quan về đối tượng nghiên cứu và phương pháp nghiên cứu;

 Chương 2: Tính chất nhiệt động của hợp kim xen kẽ nhị nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương;

 Chương 3: Tính chất nhiệt động của hợp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương;

- Chương 4: Nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ nhị nguyên và tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương.

# CHƯỜNG 1 TỔNG QUAN VỀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong chương này, chúng tôi giới thiệu về IA, lý thuyết nút khuyết và một số phương pháp lý thuyết trong nghiên cứu tính chất nhiệt động của kim loại và hợp kim. Các phương pháp đều có đánh giá ưu, nhược điểm khi áp dụng cho kim loại và hợp kim. Đặc biệt là chúng tôi trình bày phương pháp SMM và giải thích lí do tại sao lựa chọn phương pháp này làm phương pháp nghiên cứu của luận án.

#### 1.1. Hợp kim xen kẽ

Theo Goldschmidt [21], trong IA, kim loại là thành phần quan trọng nhất (thường chiếm nồng độ 90% hoặc hơn) được gọi là kim loại chính hay kim loại cơ sở. Ngoài ra, IA còn có các thành phần khác là phi kim. Đó là tác nhân tạo hợp kim và thường chỉ chiếm nồng độ dưới 1%. Các phi kim quan trọng nhất trong IA là H, C, Si, ... Cấu trúc tinh thể của IA do cấu trúc tinh thể của kim loại chính quyết định. Các kim loại thường có cấu trúc FCC, BCC và HCP. Trong 18 kim loại chuyển tiếp tạo thành các nhóm IV, V, VI của Bảng tuần hoàn chỉ có 4 hợp chất xen kẽ (chiếm 22%) được xếp chặt, 24 cacbua và nitrua xen kẽ "giàu kim loại nhất" của chúng có các mạng kim loại xếp chặt.

#### 1.1.1. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên với cấu trúc lập phương

Hợp kim xen kẽ nhị nguyên đã được các nhà khoa học trong và ngoài nước nghiên cứu khá đầy đủ và đã có nhiều ứng dụng trong khoa học vật liệu và đời sống. Một ví dụ quan trọng về kim loại chính trong IA là Fe và các IA của nó như FeC. Đây là loại vật liệu phổ biến với nhiều tính chất quý báu, giá thành rẻ, độ tin cậy cao và có thể thỏa mãn nhu cầu của nhiều lĩnh vực kĩ thuật như cơ khí, xây dựng. Nghiên cứu về Fe và hợp kim của nó như FeC, FeH, FeSi là vấn đề thời sự thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới. Fe và hợp kim của Fe chiếm phần lớn lõi Trái Đất và các thiên thể. Chúng có thể cung cấp rất nhiều thông tin quan trọng về thành phần, cấu trúc, sự tiến hóa của chính hành tinh nơi ta đang sống [62, 78]. Đặc biệt là trong số các IA của Fe được sử dụng trong công nghiệp, có đến hơn 80% sản lượng là FeC. FeC có độ cứng cao, độ bền đạt yêu cầu cùng với nhiều tính chất vật lí đặc biệt. Chính vì thế, giản đồ pha của Fe và FeC đã được các nhà thực nghiệm dày công xây dựng [80, 110] và trở thành một tài liệu kinh điển đối với bất cứ ai theo đuổi ngành khoa học vật liệu. Việc nghiên cứu các tính chất nhiệt động, đàn hồi, nóng chảy, khuếch tán, chuyển pha của FeC được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu do tầm quan trọng đặc biệt của FeC trong tất cả các hoạt động của con người.



Hình 1.1. Giản đồ pha của Fe [110]

Trên thực tế, ngoài cacbon, trong mạng tinh thể của Fe còn có thể xen kẽ nhiều loại nguyên tử khác điển hình là H. Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng việc xem xét ảnh hưởng của H lên các tính chất đặc trưng của Fe là một thách thức đầy thú vị. Vì vậy, trong thời gian gần đây đã có một loạt công trình nghiên cứu FeH rắn ở áp suất cao của Hirao và cộng sự [27], Mao và cộng sự [67], Pépin và cộng sự [86], Shibazaki và cộng sự [96], Terasaki và cộng sự [108] nhằm cung cấp thông tin về lõi Trái Đất. Ngoài ra, có thể kể đến Kuopanportti và cộng sự [52] nghiên cứu thế tương tác của FeH trong mô phỏng sự chiếu xạ. Lee và Jang [58] xem xét thế tương tác giữa các nguyên tử của phương pháp nguyên tử nhúng biến dạng cho hệ FeH.

Về mặt lý thuyết, nghiên cứu sự nóng chảy của hợp kim FeC là không đơn giản. Melnykov và Davidchack [70] sử dụng mô phỏng động lực học phân tử (MD) theo cách tiếp cận của các pha cùng tồn tại để khảo sát sự nóng chảy của FeC tại áp suất không với việc sử dụng ba loại thế khác nhau là thế EAM được đề xuất bởi Lau và cộng sự [53], thế bậc liên kết giải tích được đề xuất bởi Henriksson cùng cộng sự [25] và thế EAM được đề xuất bởi Hepburn và cộng sự [26]. Khi sử dụng thế EAM có thể thu được giản đồ pha nóng chảy của hợp kim FeC phù hợp về mặt định tính nhưng pha  $\gamma$ -FeC với cấu trúc FCC lại ổn định ở vùng nồng độ cacbon cao hơn thực

tế. Nếu sử dụng thế bậc liên kết giải tích của Henriksson và Nordlund [25], nhiệt độ nóng chảy của FeC tăng lên rất cao và độ hòa tan của cacbon trong  $\gamma$ -FeC thấp hơn nhiều so với tinh thể thực. Việc sử dụng thế EAM của Hepburn và Ackland [26] có vẻ mang lại kết quả tốt nhất nhưng lại không mô tả được sự tồn tại của pha  $\gamma$ -FeC.

Để khắc phục các nhược điểm trên, các nhà nghiên cứu thường sử dụng phương pháp tính giản đồ pha (CALPHAD) của Fei và Brosh [19]. Tuy CALPHAD cung cấp cho chúng ta một bức tranh tổng thể về ảnh hưởng của cacbon lên cấu trúc và tính chất nhiệt động của sắt nhưng để sử dụng CALPHAD đòi hỏi một kho dữ liệu cực lớn từ thực nghiệm để phục vụ cho quá trình tinh chỉnh thế nhiệt động Gibbs và sự phối hợp của nhiều phần mềm khác nhau nhằm xử lí các phép toán phức tạp. Hơn nữa, giản đồ pha của hệ Fe-C theo CALPHAD chỉ được xây dựng ở một vài áp suất nhất định. Do đó, CALPHAD không chỉ ra đầy đủ ảnh hưởng của áp suất lên sự nóng chảy của hệ Fe-C. Vì vậy, việc xác định nhiệt độ nóng chảy của hệ Fe-C vẫn là một thách thức đối với các nhà khoa học.

Sự cân bằng pha và các tính chất nhiệt động trong hệ Fe-Cr được tổng kết trên cơ sở thông tin thực nghiệm, các mô phỏng máy tính sẵn có trong các thang đo khác nhau của Xiong và cộng sự [116]. Mô tả nhiệt động bởi CALPHAD có những khác biệt quan trọng về sự cân bằng pha. Một ví dụ là giản đồ pha của hệ Fe-Cr đã được đánh giá bởi Okamoto [79]. Kluin nghiên cứu sự tạo thành các nút khuyết trong kim loại và hợp kim [47]. Kim đưa ra một lý thuyết về sự tạo thành nút khuyết trong các hợp kim BCC hợp thức trật tự cao [46]. Lý thuyết này dựa trên cơ sở khái niệm năng lượng liên kết lân cận gần nhất và có khả năng mô tả các tính chất nút khuyết quan sát thấy trong các hợp kim BCC trật tự.

Ngày nay, với sự phát triển của khoa học công nghệ hiện đại, đặc biệt là kĩ thuật ô mạng đế kim cương được nung nóng bởi laze (LH DAC), kĩ thuật gây nóng chảy bằng sóng xung kích cùng với phép quan sát nhiễu xạ tia X (XRD),... việc xác định đặc tính nhiệt động của hệ FeC ở vùng áp suất cao, thậm chí lên tới hàng trăm GPa tương đương với áp suất ở lõi Trái Đất đã trở thành một đề tài nóng hổi hơn bao giờ hết. Các thông tin về sự nóng chảy của hệ FeC có vai trò quan trọng trong việc chế tạo các thiết bị khoa học công nghệ làm việc dưới tác dụng của áp suất cực đoan,

đồng thời, nâng cao hiểu biết của con người về các lĩnh vực địa vật lí, vật lí hành tinh và vật lí chất ngưng kết. Hiện nay, chúng ta mới chỉ tập trung chủ yếu vào việc khảo sát sự nóng chảy của Fe<sub>3</sub>C và Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [61, 74], thông tin về sự nóng chảy của các pha khác trong hệ FeC còn mang tính lẻ tẻ, rời rạc. Mặt khác, giữa các kết quả thực nghiệm thu được từ LH DAC đôi khi tự mâu thuẫn với nhau, giữa các kết quả của LH DAC, sóng xung kích và mô phỏng đôi khi không có sự phù hợp tốt ngay cả đối với kim loại sạch Fe [4].

Nồng đô nút khuyết cân bằng của các kim loại Ta và W có nhiệt đô nóng chảy cao tại các điểm nóng chảy của chúng khi P = 0 được xác định bởi thực nghiệm từ kĩ thuật hủy positron của Maier và cộng sự [66] và từ các quan sát vi mô của các mẫu làm nguội của Kraftmakher [48]. Đường cong nóng chảy Ta ở áp suất lên tới 80 GPa thu được bởi phương pháp nguyên tử nhúng lượng tử (qEAM FF) của Strachan và cộng sự [100], *ab initio* của Taioli và cộng sự [102], định luật Lindemann của Wang và cộng sự [114] và từ thực nghiệm dùng kĩ thuật ô mạng để kim cương (DAC) của Errandonea và cộng sự [17]. Đường cong nóng chảy của W ở áp suất lên tới 80 GPa thu được tính toán theo phương pháp nguyên tử nhúng phụ thuộc áp suất của động lực học phân tử MD-PDEAM của Liu và cộng sự [57], tính toán dùng thể Finnis-Sinclair mở rộng của động lực học phân tử (MD-EFS) của Liu và cộng sự [56] và tính toán của Burakovsky cùng cộng sự [8]. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào nồng độ nguyên tử xen kẽ đối với các hợp kim TaSi, WSi tại P = 0 đã được xác định bởi tính toán giản đồ pha CALPHAD của Guo và công sư [23]. Việc biết giản đồ pha và các tính chất nhiệt động của các hệ TaSi, WSi có vai trò kĩ thuật quan trong đối với các tiếp xúc kim loai giữa Ta, W, SiC trong các thiết bi điên, điên tử.

Các silicua như AuSi và CuSi thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong những năm gần đây do các ứng dụng và các tính chất vật lí dị thường của chúng. Silicua vàng là một trong nhiều hợp kim, kim loại được bán bởi American Elements (AE) dưới tên thương mại là AE Alloys<sup>™</sup>. Các hợp kim này có sẵn dưới dạng thỏi, thanh, ruy băng, dây, tấm và lá. Các hợp kim có độ tinh khiết cao và siêu cao còn có dạng bột kim loại, bột micrômet, kích thước nano, bia để ngưng kết màng mỏng và viên nén cho các ứng dụng lắng đọng hơi hóa học và vật lí. Các ứng dụng chính bao gồm lắp ráp ổ trục, chấn lưu, đúc, hàn bước và che chắn bức xạ. Các kim loại chuyển tiếp và IA của chúng như Cu, Au, CuSi, AuSi được ứng dụng nhiều trong công nghệ chế tạo dây siêu dẫn [94]. Tính chất nhiệt động, đàn hồi và khuếch tán của AuSi, CuSi, AgC lí tưởng được nghiên cứu bằng SMM trong các công trình của Học và cộng sự.

### 1.1.2. Hợp kim xen kẽ tam nguyên với cấu trúc lập phương

Với IA tam nguyên, do tính chất phức tạp của hệ nghiên cứu và là vật liệu mới nên đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Chẳng hạn như, Zhang và cộng sự [118] nghiên cứu ảnh hưởng của Si đến nhiệt độ Debye và hệ số dãn nở nhiệt của FeCr. Theo công trình này môđun Young của FeCrSi tăng theo sự tăng của nồng độ Cr. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của AlSi vào nồng độ Si trong khoảng từ 0 đến 1,56% và sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của AlCu vào nồng độ Cu trong khoảng từ 0 đến 5,65% tính bởi SMM phù hợp tốt với thực nghiệm của Liang và cộng sự [60]. Sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của AlCuSi1% vào nồng độ Cu trong khoảng từ 0 đến 5% và sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của AlCu<sub>4%</sub>Si vào nồng độ Si trong khoảng từ 0 đến 1,2% tính bởi SMM phù hợp tốt với CALPHAD của Hallstedt và cộng sự [30]. Gần đây nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu về IA có khuyết tật và đưa ra được nhiều công trình có ứng dụng thực tế, ví dụ như công trình [90] nghiên cứu nồng độ nút khuyết cân bằng để kiểm soát các cơ chế lão hóa của hợp kim AlMgSi. Đây là hợp kim được sử dụng rộng rãi nhất của hợp kim nhôm với các ứng dụng công nghiệp như xây dựng, ô tô, máy bay, tên lửa, tàu vũ tru và kiến trúc. Công trình [55] nghiên cứu ảnh hưởng của nút khuyết lên các vật liêu có cấu trúc khác nhau như vật liêu chế tạo điện cực của pin liti trong lưu trữ năng lương sach, ion natri, chất xúc tác để tách hiđrô từ nước. Công trình [117] nghiên cứu về khuyết tât điểm, nồng đô nút khuyết cân bằng nhằm nâng cao hiêu suất của các vật liêu được chiếu xa. Các tính chất nóng chảy áp suất cao của AlCuSi trong khoảng áp suất từ 0 đến 100 GPa được nghiên cứu bởi Cuong và công sự [15]. Tính chất nhiệt động, đàn hồi và nóng chảy của FeCrSi, FeCrC, AuCuSi và AuCuLi lí tưởng được nghiên cứu bằng SMM trong các công trình của Cuong và cộng sự [14], Học và cộng sự [31, 33, 35, 36].

### 1.2. Lý thuyết nút khuyết

Trong mục này, chúng tôi trình bày một phần bài báo tổng quan của Kraftmakher [48] về lý thuyết nút khuyết và ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất

của vật liệu. Phần này được trình bày cho đến công thức (1.9). Sự tạo thành các khuyết tật điểm đã được dự đoán bởi Frenkel [20]. Tại các nhiệt độ cao, chuyển động nhiệt của các nguyên tử trở nên mạnh hơn. Do đó, một số nguyên tử thu được năng lượng đủ để rời khỏi các nút mạng và chiếm các vị trí xen kẽ giữa các nút mạng. Trong trường hợp này, một nút khuyết và một nguyên tử xen kẽ gọi là một cặp



Hình 1.2. Các khuyết tật điểm trong mạng tinh thể

Frenkel đồng thời xuất hiện. Một cách để tạo ra nút khuyết được chỉ ra bởi Wagner và Schottky [113] như sau: các nguyên tử rời khỏi các nút mạng của chúng và chiếm các vị trí tự do trên bề mặt hoặc tại các sai hỏng bên trong của tinh thể (các khoảng trống, biên hạt, lệch mạng). Các nút khuyết như vậy thường được gọi là các khuyết tật Schottky. Trên Hình 1.2, V là nút khuyết, I là nguyên tử xen kẽ, FP là cặp Frenkel và D là nút khuyết kép.

Ta có thể điểm qua một số mốc quan trọng trong nghiên cứu khuyết tật điểm của kim loại và hợp kim. Các tính toán thông số khuyết tật điểm được thực hiện bởi Huntington và Seitz [38]. Carpenter và Pochapsky [11, 89] xác định đóng góp của khuyết tật vào nhiệt dung riêng. Lý thuyết về nồng độ khuyết tật của Vineyard và Dienes [112], sự tăng phi tuyến của nhiệt dung đối với Mo và Ta của Rasor và cộng sự [93], nhiệt dung của các kim loại chịu lửa của Cezairliyan và cộng sự [12], nhiệt dung và nút khuyết trong các kim loại có điểm nóng chảy thấp của Kramer và Nolting [49] và sự dãn nở nhiệt của các kim loại chịu lửa của Miiller và Cezairliyan [72].

Các khuyết tật điểm ổn định về mặt nhiệt động do chúng tăng cường entrôpi của tinh thể. Thế nhiệt động Gibbs của tinh thể khi đó tiến tới cực tiểu tại một nồng độ khuyết tật nào đó mà nồng độ này tăng nhanh theo nhiệt độ. Nồng độ nút khuyết cân bằng có dạng

$$n_{v} = \exp\left(-\frac{G_{F}}{k_{Bo}T}\right) = \exp\left(\frac{S_{F}}{k_{Bo}}\right) \exp\left(-\frac{H_{F}}{k_{Bo}T}\right) = A \exp\left(-\frac{H_{F}}{k_{Bo}T}\right),$$
(1.1)

trong đó  $G_F$  là thế nhiệt động Gibbs tạo thành nút khuyết,  $H_F$  là entanpi tạo thành nút khuyết,  $S_F$  là entrôpi tạo thành nút khuyết (không bao hàm entrôpi cấu hình),  $k_{Bo}$  là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối. Entanpi tạo thành nút khuyết  $H_F = E_F + pV_F$ , trong đó  $E_F$  là năng lượng tạo thành nút khuyết và  $V_F$  là thể tích nút khuyết. Số hạng  $pV_F$  trở nên quan trọng khi áp suất tiến đến một vài Kbar và thông thường entanpi và entrôpi tạo thành nút khuyết là không khác nhau đáng kể. Entrôpi tạo thành nút khuyết  $S_F$  có nguồn gốc từ những thay đổi tần số dao động mạng do nút khuyết gây ra. Sau khi sinh ra một nút khuyết, mạng trở nên mềm hơn và tần số dao động mạng giảm. Do đó, các entrôpi tạo thành nút khuyết là dương. Đối với các nguyên tử xen kẽ, các entrôpi tạo thành nút khuyết là hoàn toàn âm.

Các khuyết tật điểm ảnh hưởng đến nhiều tính chất vật lí của các kim loại. Các nút khuyết làm tăng thể tích và hệ số dãn nở nhiệt của một tinh thể. Sự tán xạ của các electron dẫn với các khuyết tật điểm có đóng góp vào điện trở suất. Tinh thể có một entanpi và nhiệt dung bổ sung. Các nút khuyết tạo thành các bẫy đối với các pozitron và hiện tượng này cũng đã được sử dụng để nghiên cứu sự tạo thành nút khuyết. Cơ chế khuyết tật điểm phổ biến trong các hiện tượng khuếch tán. Các nồng độ khuyết tật điểm bổ sung trong một mẫu sinh ra sau sự làm nguội, biến dạng hoặc chiếu xạ. Tại các nhiệt độ thấp, các khuyết tật không cân bằng như vậy có thể bị làm đông cứng trong mạng. Các mẫu làm nguội có một entanpi, thể tích và điện trở suất bổ sung. Các tính chất cơ và công suất nhiệt của chúng và các thông số của sự hủy pozitron cũng thay đổi.

Có hai quan điểm trái ngược nhau về các khuyết tật điểm cân bằng trong kim loại [48]. Theo quan điểm thứ nhất, các đóng góp khuyết tật vào các tính chất vật lí của kim loại ở nhiệt độ cao là nhỏ và không thể được tách khỏi các ảnh hưởng của tính phi điều hòa. Cách tiếp cận này nói chung là sai lầm. Theo quan điểm thứ hai, trong nhiều trường hợp, các đóng góp khuyết tật vào nhiệt dung kim loại lớn hơn nhiều so với các đóng góp phi tuyến của tính phi điều hòa và có thể được tách ra mà không có các sai số mang tính quyết định. Cách tiếp cận này là hoàn toàn thỏa đáng trong việc xác định các thông số khuyết tật, đặc biệt là các nồng độ nút khuyết cân bằng. Các nồng độ nút khuyết cân bằng tại điểm nóng chảy có bậc là 10<sup>-3</sup> trong các kim loại có điểm nóng chảy thấp và có bậc là 10<sup>-2</sup> trong các kim loại có điểm nóng chảy thấp và có bậc là 10<sup>-2</sup> trong các kim loại có điểm nóng chảy cao (Hình 1.3). Các ảnh hưởng phi tuyến mạnh trong nhiệt dung và sự dãn nở nhiệt ở nhiệt độ cao được giải thích bởi sự tạo thành các khuyết tật điểm. Việc kiểm tra ảnh hưởng của khuyết tật điểm loại trừ tính phi điều hòa như một nguồn gốc khả dĩ của hiện tượng này. Thời gian gần đây xuất hiện nhiều lí do quan trọng ủng hộ quan điểm trên.





Các khuyết tật điểm là các bất hoàn chỉnh (sai hỏng) của mạng tinh thể có kích thước vào cỡ kích thước của nguyên tử. Các thông số chính của các khuyết tật điểm là entanpi và entrôpi tạo thành khuyết tật điểm. Các thông số chi phối sự phụ thuộc nhiệt độ của các nồng độ khuyết tật cân bằng. Các entanpi tạo thành nút khuyết nhỏ hơn các entanpi tạo thành nguyên tử xen kẽ do đó các nút khuyết là các khuyết tật điểm chi phối ở cân bằng. Các nút khuyết đơn và các cụm nút khuyết với các kích thước khác nhau có thể tồn tại trong mạng tinh thể ở cân bằng và sau khi làm nguội.

Sự tạo thành nút khuyết có thể được xem như sự di chuyển của nguyên tử ở bên trong ra khỏi tinh thể và thay thế nguyên tử trên bề mặt tinh thể. Thế nhiệt động Gibbs tạo thành nút khuyết được định nghĩa như là sự thay đổi tương ứng của thế nhiệt động Gibbs đối với toàn bộ tinh thể. Cho *n* nguyên tử di chuyển ra khỏi tinh thể chứa N vị trí (nút) nguyên tử và đặt chúng lên bề mặt, mỗi một trong n nút khuyết tạo thành sẽ gắn với một entanpi tạo thành  $H_F$  và một entrôpi dao động  $S_F$  sinh ra từ một nhiễu loạn của các lân cận nút khuyết. Ngoài ra, xuất hiện một entrôpi cấu hình

$$S_{c} = k_{Bo} \ln \left[ \frac{(N+n)!}{N!n!} \right].$$
(1.2)

Theo công thức Stirling:

$$S_{c} = k_{Bo} N \ln\left(\frac{N+n}{N}\right) + k_{Bo} n \ln\left(\frac{N+n}{n}\right).$$
(1.3)

Sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs của tinh thể do sự tạo thành nút khuyết được cho bởi

$$\Delta G = nH_F - TS_c - nTS_F. \tag{1.4}$$

Sự tạo thành nút khuyết hạ thấp thế nhiệt động Gibbs của tinh thể cho đến khi đạt được nồng độ nút khuyết cân bằng. Nồng độ nút khuyết cân bằng  $n_v$  thỏa mãn điều kiện  $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = 0$ , nghĩa là

$$H_F + k_{Bo} \ln n_v - TS_F = 0. \tag{1.5}$$

Đại lượng  $G_F = H_F - TS_F$  là thế nhiệt động Gibbs tạo thành nút khuyết và nó chi phối nồng độ nút khuyết cân bằng. Các nút khuyết bền vững trong tinh thể ở bất kì nhiệt độ nào trên không độ tuyệt đối và nồng độ cân bằng của chúng tăng nhanh theo nhiệt độ. Entrôpi tạo thành nút khuyết phản ánh những thay đổi các tần số dao động của các nguyên tử xung quanh nút khuyết. Các tần số này thấp hơn so với trước khi nút khuyết được tạo thành. Như vậy, entrôpi tạo thành nút khuyết là dương. Entrôpi tạo thành nút khuyết bằng

$$\Delta S_F = 3n\varepsilon k_{Bo}T \ln\left(\frac{\omega'}{\omega}\right),\tag{1.6}$$

trong đó,  $\omega$  và  $\omega'$  tương ứng là tần số dao động không nhiễu loạn và tần số dao động nhiễu loạn,  $\varepsilon$  là một đại lượng tỉ lệ với thể tích bị nhiễu loạn bởi nút khuyết.

Do bề mặt tinh thể và các khuyết tật bên trong có tác dụng như các nguồn và bồn đối với các nút khuyết nên nồng độ nút khuyết cân bằng và nồng độ nguyên tử xen kẽ cân bằng là độc lập với nhau. Trong các kim loại, entanpi tạo thành nguyên tử xen kẽ lớn hơn rõ rệt so với entanpi tạo thành nút khuyết. Hơn nữa, entrôpi tạo thành nguyên tử xen kẽ là âm. Do đó, các nút khuyết được coi như các khuyết tật điểm cân bằng chi phối trong các kim loại. Tại các nhiệt độ trước nóng chảy, nút khuyết kép có đóng góp đáng kể với nồng độ cân bằng là

$$n_{2\nu} = \frac{z}{2} \exp\left(\frac{\Delta S_{2\nu}}{k_{Bo}}\right) \exp\left(\frac{H_B}{k_{Bo}T}\right) n_{\nu}^2.$$
(1.7)

Ở đây,  $\Delta S_{2v}$ ,  $H_B$ , z tương ứng là entrôpi kết hợp, entanpi liên kết của một nút khuyết kép và số tọa độ của một nút mạng.

Tại một nhiệt độ cố định, các entanpi và entrôpi tạo thành nút khuyết có thể được xem như các đại lượng độc lập. Tuy nhiên, các đạo hàm riêng theo nhiệt độ của chúng tại áp suất không đổi liên hệ với nhau bởi

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p.$$
(1.8)

Khi tăng nhiệt độ, các khoảng cách giữa các nguyên tử cũng tăng và độ chặt của mạng giảm. Sự hồi phục của các nguyên tử gần một nút khuyết tăng lên và nó dẫn tới sự tăng entanpi và entrôpi tạo thành nút khuyết. Mott và Guerney [76] xem xét sự giảm tuyến tính của entanpi tạo thành nút khuyết theo sự tăng nhiệt độ

$$H_F = H_0 - aT. \tag{1.9}$$

Sự phụ thuộc này đóng góp  $\exp\left(\frac{a}{k_{Bo}}\right)$  vào hệ số trước hàm mũ trong biểu thức của nồng độ khuyết tật cân bằng.

Lý thuyết nút khuyết xác định sự phụ thuộc của nồng độ nút khuyết ở các nút mạng tinh thể vào nồng độ nguyên tử xen kẽ đối với các mạng FCC, BCC và HCP. Lý thuyết này cũng đồng thời xác lập khả năng tăng rất nhanh của nồng độ nút khuyết khi tăng nồng độ nguyên tử xen kẽ (trong trường hợp nồng độ nguyên tử xen kẽ đủ lớn). Có thể áp dụng lý thuyết nút khuyết để xác định khả năng xuất hiện nút khuyết khi có sự xen kẽ của các nguyên tử ở các nút mạng thậm chí chúng còn được phân bố ở giữa các nút khác nhau của mạng.

Nút khuyết trong kim loại và hợp kim tồn tại trong quá trình khuếch tán. Từ đó có thể xây dựng lý thuyết nút khuyết và xác định nồng độ nút khuyết cân bằng trong kim loại, hợp kim trật tự và không trật tự [59].

Lý thuyết nút khuyết chứng tỏ rằng ở điều kiện xác định hoàn toàn có thể xác định sự xuất hiện các nút khuyết trong các mạng hợp kim và sự phụ thuộc liên tục của nồng độ nút khuyết vào các tham số và nhiệt độ. Nồng độ nút khuyết tăng mạnh khi tăng nồng độ nguyên tử xen kẽ và điều đó dẫn tới một trạng thái trong đó toàn bộ các điểm giữa các nút mạng đều có các nguyên tử xen kẽ. Điều này là do sự phụ thuộc dị thường của thông số mạng vào nồng độ nguyên tử xen kẽ đối với một số kiểu nút khuyết. Theo lý thuyết nút khuyết, khi nồng độ nút khuyết lớn, mạng xuất hiện trạng thái không bền và có thể xảy ra những pha cấu trúc khác nhau. Điều này có thể là do tính đa hình tập trung trong hợp kim có nút khuyết. Các lý thuyết được trình bày trong các công trình của Krivoglaz và Smirnov, Smirnov [50, 99] chủ yếu làm rõ sự phụ thuộc của nồng độ nút khuyết vào nhiệt độ và nồng độ nguyên tử xen kẽ đồng thời không xét đến nồng độ nút khuyết không cân bằng.

Ånh hưởng của nồng độ nguyên tử xen kẽ lên nồng độ nút khuyết được xem xét trong Krivoglaz và Smirnov [50]. Xét IA với mạng FCC có nồng độ nguyên tử xen kẽ  $c_c$  rất nhỏ so với nồng độ nguyên tử A. Giả sử IA gồm  $N_c$  nguyên tử xen kẽ C,  $N_A$  nguyên tử A và n nút khuyết. Nồng độ nguyên tử xen kẽ là  $c_c = \frac{N_c}{N_A}$ . Các nguyên tử A và nút khuyết ở các nút mạng. O là điểm giữa của đoạn thẳng nối hai nút mạng. Các nút khuyết có thể có số nguyên tử C bao quanh khác nhau. Sự khác nhau về mức độ tập trung của các nguyên tử C bao quanh nút khuyết được biểu thị qua  $\ell$  ( $(0 \le \ell \le 6), \ell$  là số nguyên tử C ở lân cận nút khuyết) và  $n_\ell$  (số nút khuyết ở lân cận  $\ell$  nguyên tử C). Trong gần đúng bậc nhất khi chỉ tính đến tương tác của các nguyên tử lân cận, năng lượng của IA với nồng độ  $c_c \ll 1$  có dạng

$$E = E^{(0)} + U_A \sum_{\ell=0}^{6} n_{\ell} + V'_{AC} \sum_{\ell=0}^{6} \ell n_{\ell}, \qquad (1.10)$$

trong đó  $E^{(0)}$  là năng lượng của hợp kim không có nút khuyết (n = 0),  $U_A$  là năng lượng hình thành nút khuyết trong kim loại A $(U_A > 0)$  và  $V'_{AC}$  là năng lượng tương tác giữa các nguyên tử A và C ở khoảng cách a/2 (a là độ dài cạnh ô cơ sở lập phương). Do đó, sự đứt đoạn xảy ra nếu nguyên tử A bị dứt khỏi nút liên kết A-C (thực tế là không dứt được) khi nó nằm trên bề mặt vì  $c_c \ll 1.0$  đây không tính đến sự đứt liên kết C-C khi xuất hiện điểm giữa mới của đoạn thẳng nối hai nút mạng kèm theo sự xuất hiện nút mới khi hình thành nút khuyết. Nếu W là số các cấu hình khác nhau của nguyên tử A và nút khuyết ở  $\eta$  nút mạng và nguyên tử C ở điểm O là điểm giữa của đoạn thẳng nối hai nút mạng (số điểm giữa này cũng bằng  $\eta$ ) thì khi đó,

$$W = \frac{N_A + \sum_{\ell=0}^{6} n_\ell}{N_A ! \prod_{\ell=0}^{6} n_\ell!} \cdot \frac{\left(N_A - 5\sum_{\ell=0}^{6} n_\ell\right)!}{\left(N_C - \sum_{\ell=0}^{6} \ell n_\ell\right)! \left[N_A - 5\sum_{\ell=0}^{6} n_\ell - \left(N_C - \sum_{\ell=0}^{6} \ell n_\ell\right)\right]!} \cdot \prod_{\ell=0}^{6} \left[\frac{6!}{\ell!(6-\ell)!}\right]^{n_\ell}.$$
 (1.11)

 $\mathring{O} \, \hat{d}\hat{a}y, \, \eta = N_A + \sum_{\ell=0}^6 n_\ell. \, \text{Sử dụng công thức Stirling } \ln W != W \left( \ln W - 1 \right), \text{biểu thức của năng}$ 

lượng tự do  $\psi = E - k_{Bo}T \ln W$  và điều kiện  $\frac{\partial \psi}{\partial n_{\ell}} = 0$  ( $\ell = 0, 1, ..., 6$ ), ta thu được

$$\frac{n_{\ell}}{N_A} = \frac{1}{1 - c_C} \exp\left(-\frac{U_A}{\theta}\right) \frac{6!}{\ell!(6 - \ell)!} \left[c_C \exp\left(-\frac{V_{AC}'}{\theta}\right)\right]^{\ell} \left(1 - c_C\right)^{6-\ell}.$$
(1.12)

Khi lấy tổng theo l, ta thu được nồng độ nút khuyết cân bằng trong hợp kim

$$n_{v} = \sum_{\ell=0}^{6} \frac{n_{\ell}}{N_{A}} = \frac{1}{1 - c_{C}} \exp\left(-\frac{U_{A}}{\theta}\right) \left\{1 + c_{C}\left[\exp\left(-\frac{V_{AC}'}{\theta}\right) - 1\right]\right\}^{6}.$$
 (1.13)

Như vậy, nồng độ nút khuyết cân bằng của IA không tỉ lệ nghịch với nhiệt độ tuyệt đối như đối với một số kim loại mà phụ thuộc vào nhiệt độ một cách phức tạp hơn. Lý thuyết trên chỉ áp dụng trong trường hợp khi  $c_c \ll 1$ .

Khi nồng độ nguyên tử xen kẽ  $c_c$  là tùy ý, năng lượng hợp kim được xác định qua năng lượng tương tác trung bình giữa các nguyên tử [99]. Gọi  $N_A$  là số nguyên tử A chỉ ở nút mạng, *n* là số nút khuyết chỉ ở nút mạng và không có nút khuyết ở điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng,  $N_c$  là số nguyên tử C với nồng độ  $c_c = \frac{N_c}{N_A}$  tùy ý,

 $n_v = \frac{n}{N_A}$  là nồng độ nút khuyết cân bằng và  $\eta$  là số nút mạng. Khi đó,  $\eta = N_A + n = N_A (1+n_v)$ . Sử dụng kí hiệu

$$V_{AA}(r_1) = V_{AA}, V_{CC}(r_1) = V_{CC}, V_{AC}(r_2) = V'_{AC}, r_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}, r_2 = \frac{a}{2}.$$
 (1.14)

Năng lượng hợp kim gần đúng bằng

$$E = E_{y} + E_{M} + E_{yM}, \qquad (1.15)$$

trong đó  $E_y$  là năng lượng tương tác giữa các nguyên tử A ở các nút mạng,  $E_M$  là năng lượng tương tác giữa các nguyên tử C ở các điểm giữa của đoạn thẳng nối hai nút mạng và  $E_{yM}$  là năng lượng tương tác giữa các nguyên tử A và C. Nếu coi nút khuyết không mang năng lượng và chỉ tính năng lượng tương tác với nguyên tử lân cận thì

$$E_{y} = -6N_{A}P_{A}^{y}V_{AA}, E_{M} = -6N_{C}P_{C}^{M}V_{CC}, E_{yM} = -6N_{A}P_{C}^{M}V_{AC}^{\prime}, \qquad (1.16)$$

trong đó  $P_A^y = \frac{N_A}{\eta}$  là xác suất tìm thấy nguyên tử A ở nút mạng và  $P_C^M$  là xác suất thay thế nguyên tử C ở điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng. Số cấu hình *W* khác nhau bằng

$$W = \frac{\eta!}{N_A!n!} \cdot \frac{\eta!}{N_C!(\eta - N_C)!}.$$
 (1.17)

Năng lượng tự do ứng với một nguyên tử A bằng

$$\frac{\psi}{N_A} = \frac{1}{N_A} \left( E - k_{Bo} T \ln W \right) = -\frac{6}{1 + n_v} \left( V_{AA} + V_{AC}' c_C + V_{CC} c_C^2 \right) - \theta \left[ 2 \left( 1 + n_v \right) \ln \left( 1 + n_v \right) - n_v \ln n_v - c_C \ln c_C - \left( 1 + n_v - c_C \right) \ln \left( 1 + n_v - c_C \right) \right].$$
(1.18)

Từ điều kiện  $\frac{\partial}{\partial n_v} \left( \frac{\psi}{N_A} \right) = 0$  suy ra nồng độ nút khuyết cân bằng trong trường

hợp  $c_c$  tùy ý như sau

$$n_{\nu} = \frac{\left(1 + n_{\nu}\right)^{2}}{1 + n_{\nu} - c_{c}} \exp\left[-\frac{6}{\theta\left(1 + n_{\nu}\right)^{2}} \left(V_{AA} + V_{AC}'c_{c} + V_{CC}c_{c}^{2}\right)\right].$$
(1.19)

Trong trường hợp nồng độ nút khuyết nhỏ  $(n_v \ll 1)$ ,

$$n_{\nu} = \frac{1}{1 - c_{C}} \exp\left[-\frac{6}{\theta} \left(V_{AA} + V_{AC}' c_{C} + V_{CC} c_{C}^{2}\right)\right].$$
 (1.20)

Khi  $c_c \rightarrow 1$ ,  $n_v \ll 1$ , không thể sử dụng (1.20). Đặc biệt là khi  $c_c = 1$ ,  $n_v = \infty$ , càng không thể sử dụng (1.19), (1.20) cho sự phụ thuộc của nồng độ nút khuyết cân bằng vào nhiệt

độ. Đối với kim loại sạch, ln  $n_v$  là hàm tuyến tính của  $\frac{1}{T}$ . Khi  $n_v$  rất lớn, mạng tinh thể sẽ không bền và có thể chuyển tới một cấu trúc khác. Lý thuyết trong trường hợp nồng độ nguyên tử xen kẽ tùy ý được sử dụng rộng rãi hơn so với lý thuyết trong trường hợp nồng độ nguyên tử xen kẽ nhỏ và có thể áp dụng khi tính đến tương tác của các nguyên tử ở những khoảng cách tuỳ ý. Tuy nhiên, kết quả tính toán chỉ phù hợp định tính với số liệu thực nghiệm.

Xét IA với mạng BCC chỉ xét khi nguyên tử xen kẽ nằm ở điểm giữa đoạn thẳng nối 2 nút mạng. IA gồm  $N_A$  nguyên tử A ở các nút mạng,  $N_C$  nguyên tử C ở các điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng và *n* nút khuyết ở các nút mạng. Nếu  $\eta$  là số nút mạng thì số điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng là  $\eta_o = 3\eta = 3(N_A + n)$ . Mỗi một nút mạng có 8 nguyên tử bao quanh ở khoảng cách  $r_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ . Mỗi điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng cách  $r_2 = \frac{a}{2}$  và có 4 nguyên tử bao quanh ở khoảng cách  $r_2 = \frac{a}{2}$  và có 4 nguyên tử bao quanh

$$V_{AA}(r_{1}) = V_{AA}, V_{AC}(r_{2}) = V_{AC}, V_{AC}(r_{3}) = V_{AC}', V_{CC}(r_{2}) = V_{CC}.$$
(1.21)

Xác suất thay thế nút mạng bởi nguyên tử A và xác suất thay thế điểm giữa đoạn thẳng nối hai nút mạng tương ứng là

$$P_{A}^{y} = \frac{N_{A}}{\eta}, P_{C}^{M} = \frac{N_{C}}{\eta_{O}} = \frac{N_{C}}{3\eta}.$$
 (1.22)

Năng lượng của hợp kim được xác định theo (1.15) trong đó

$$E_{y} = -4N_{A}P_{A}^{y}V_{AA}, E_{M} = -2N_{C}P_{C}^{M}V_{CC}, E_{yM} = -2N_{C}P_{A}^{y}(V_{AC} + 2V_{AC}').$$
(1.23)

Do đó,

$$\frac{\psi}{N_{A}} = -\frac{2}{1+n_{v}} \bigg[ 2V_{AA} + (V_{AC} + 2V_{AC}')c_{C} + \frac{1}{3}V_{CC}c_{C}^{2} \bigg] - \theta \big\{ 4\big(1+n_{v}\big)\ln\big(1+n_{v}\big) - n_{v}\ln n_{v} - c_{C}\ln c_{C} - 3\big(1+n_{v}\big)\ln\big(1+n_{v} - \frac{1}{3}c_{C}\big) + c_{C}\ln\big[3\big(1+n_{v}\big) - c_{C}\big] \big\}.$$

$$(1.24)$$

Từ điều kiện  $\frac{\partial}{\partial n_v} \left( \frac{\psi}{N_A} \right) = 0$  suy ra nồng độ nút khuyết cân bằng khi nồng

độ  $c_c$  tùy ý như sau

$$n_{\nu} = \frac{\left(1+n_{\nu}\right)^{4}}{\left(1+n_{\nu}-\frac{1}{3}c_{c}\right)^{3}} \exp\left\{\frac{-2\left[2V_{AA}+\left(V_{AC}+2V_{AC}'\right)c_{c}+\frac{1}{3}V_{CC}c_{c}^{2}\right]}{\theta}\right\}.$$
 (1.25)

Trong trường hợp khi  $n_v \ll 1$ ,

$$n_{\nu} = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{3}c_{c}\right)^{3}} \exp\left\{\frac{-2\left[2V_{AA} + \left(V_{AC} + 2V_{AC}'\right)c_{c} + \frac{1}{3}V_{CC}c_{c}^{2}\right]}{\theta}\right\}.$$
 (1.26)

Công thức (1.26) chỉ sử dụng đối với  $c_c$  nhỏ. Khi  $c_c$  lớn, cần sử dụng (1.24). Theo (1.25) và (1.26), khi  $c_c = 3$  (toàn bộ các điểm giữa của đoạn thẳng nối hai nút mạng bị chiếm đầy bởi các nguyên tử C) và ở nhiệt độ thấp thì  $n_v \ll 1$  và vế phải của (1.24) và (1.25) tiến đến vô cùng. Kết quả này là vô lí và sự phân tích giống như đối với lý thuyết nút khuyết của IA với mạng FCC đã trình bày trên đây.

Lý thuyết nút khuyết nói trên có thể mở rộng để nghiên cứu IA với mạng HCP và IA với nguyên tử phi kim có thể chiếm điểm giữa đoạn thẳng nối nút mạng và nút khuyết. **1.3. Một số phương pháp nghiên cứu tính chất nhiệt động của kim loại và hợp kim** 

Có nhiều phương pháp lý thuyết khác nhau trong nghiên cứu tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của kim loại và hợp kim như phương pháp động lực mạng tinh thể, phương pháp trường phonon tự hợp, phương pháp hàm phân bố một hạt, phương pháp giả thế, phương pháp động lực học phân tử, *ab initio* hay tính toán từ các nguyên lí đầu tiên, lý thuyết phiếm hàm mật độ, mô phỏng Monte Carlo, phương pháp tính toán giản đồ pha (CALPHAD), phương pháp hàm Green mạng, phương pháp nguyên tử nhúng biến dạng (MEAM), phương pháp học máy,....

Phương pháp động lực học mạng tinh thể [6] sử dụng phép gần đúng điều hòa. Trong giới hạn cổ điển, khi khai triển biểu thức của các đại lượng nhiệt động theo nhiệt độ, lý thuyết này cho các kết quả phù hợp với thực nghiệm trong khoảng nhiệt độ thấp còn ở vùng nhiệt độ cao gần nhiệt độ nóng chảy kết quả sai khác nhiều. Điều đó là do trong vùng nhiệt độ cao, tính phi tuyến mạnh và phép gần đúng chuẩn điều hoà không có hiệu lực. Hơn nữa, biểu thức tính toán khá cồng kềnh và chỉ thu được biểu thức giải tích tường minh đối với mạch thẳng.

Lý thuyết trường phonon tự hợp [88] là một lý thuyết phi điều hòa. Phương pháp này đã được áp dụng để xác định nhiệt độ nóng chảy của tinh thể và nghiên cứu kim loại. Lý thuyết trường phonon tự hợp cũng có thể tính số hạng gần đúng bậc hai bổ sung vào năng lượng tự do của mạng. Tuy nhiên, cách tính số hạng này phức tạp và việc tìm nghiệm của phương trình tự hợp gặp nhiều khó khăn. Do vậy, người ta thường chỉ giới hạn tính tới số hạng đầu tiên. Mặc dù lý thuyết này cho kết quả tốt hơn phương pháp gần đúng chuẩn điều hòa nhưng ở vùng gần nhiệt độ nóng chảy, kết quả tính toán chưa thực sự phù hợp tốt với thực nghiệm.

Phương pháp mô phỏng Monte Carlo (MCS) đã được xây dựng bởi Metropolis và Ulam [71]. Đó là một phương pháp mô hình hóa thống kê trên máy tính điện tử đối với các hệ có nhiều bậc tự do và được áp dụng cho các tinh thể phi điều hòa. MCS có ưu điểm là xây dựng được một số lớn các trạng thái phân bố khác nhau của nguyên tử. Từ đó có thể tìm được giá trị năng lượng trung bình của hệ tại một nhiệt độ xác định. Đặc biệt, MCS còn được sử dụng để nghiên cứu những tinh thể có tính phi điều hòa mạnh vì có thể tính trực tiếp các tích phân thống kê mà không cần đến điều kiện ban đầu của bài toán.

Trong phương pháp *ab initio* (hay còn gọi là phương pháp tính toán từ các nguyên lí đầu tiên), hàm sóng nhiều electron gần đúng được xây dựng từ các hàm sóng một electron trong một thế hiệu dụng phù hợp. Phương pháp *ab initio* không sử dụng các thông số thực nghiệm. Thay vào đó, các tính toán chủ yếu dựa vào các định luật của cơ học lượng tử, các hằng số vật lí có liên quan đến tính toán như khối lượng và điện tích của hạt nhân và electron, vận tốc ánh sáng. Phương pháp này được sử dụng khá rộng rãi trong nghiên cứu kim loại và hợp kim. Đồng thời được sử dụng trong tính toán động lực học phân tử của chất rắn. Phương pháp *ab initio* cho phép tính chính xác và linh hoạt nhất các lực tác dụng lên các nguyên tử trong hệ mô hình. Phương pháp luận của *ab initio* là dựa trên cơ sở lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Trong quá trình sử dụng, phương pháp *ab initio* đã bộc lộ cả mặt tích cực và mặt hạn chế. Phương pháp này có khả năng nghiên cứu nhiều pha vật liệu khác nhau và có thể mô hình hoá các môi trường liên

kết phức tạp như thuỷ tinh hoặc chất vô định hình. Nó cũng có thể mô hình hoá các vật liệu không có sẵn số liệu thực nghiệm. Các tính chất cấu trúc, điện tử và dao động của các vật liệu mô hình đều có thể tính được nhờ phương pháp *ab initio*. Nhờ các giả thế thích hợp, phương pháp *ab initio* cho phép nghiên cứu nhiều loại tinh thể khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp *ab initio* cũng bộc lộ những hạn chế như quá trình tính toán đòi hỏi giới hạn các hệ tương đối nhỏ và các hệ có cấu trúc đơn giản, các số liệu tính toán thường tập trung vào vùng nhiệt độ thấp và áp suất thấp.

Như đã trình bày ở trên, ngoài các ưu điểm thì các phương pháp lý thuyết trong nghiên cứu nút khuyết và tính chất nhiệt động của kim loại và hợp kim còn một số hạn chế như phụ thuộc vào việc làm khớp với số liệu thực nghiệm, chưa nghiên cứu đầy đủ các tính chất nhiệt động hoặc không thấy rõ ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất nhiệt động của hợp kim. Các kết quả tính toán chủ yếu đề cập đến tính chất nhiệt động phụ thuộc nhiệt độ ở áp suất không và áp suất thấp, không thấy được ảnh hưởng của áp suất cao, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nguyên tử thay thế.

Trong những năm 1960, P.Ya.Terletsky và Nguyễn Tăng đã đề xuất phương pháp thống kê mômen (SMM). Đây là một phương pháp vật lí lý thuyết được phát triển trên cơ sở của cơ học thống kê [103]. Về nguyên tắc, có thể áp dụng SMM để nghiên cứu các tính chất cấu trúc, nhiệt động, đàn hồi, khuếch tán, chuyển pha, nóng chảy,... cho nhiều loại vật liệu như kim loại, hợp kim, tinh thể và hợp chất bán dẫn, tinh thể khí trơ, tinh thể phân tử, tinh thể ion, tinh thể lượng tử, màng mỏng, siêu mạng với các cấu trúc lập phương đơn giản, FCC, BCC, HCP, lập phương kiểu kim cương, lập phương kiểu ZnS và fluorit. Hiệu quả nổi bật của SMM thể hiện ở hai điểm chính. Thứ nhất là cần giải quyết bài toán phi điều hòa của tinh thể vì trong biểu thức của Hamiltonian có chứa số hạng phi điều hòa. Thứ hai là các đại lượng nhiệt động, đàn hồi được mô tả bằng các biểu thức giải tích thuận tiện cho việc tính số, dễ dàng so sánh với các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cũng như kết quả tính theo các phương pháp khác. Phương pháp này đơn giản nhưng cho kết quả giải tích và kết quả tính số phù hợp khá tốt với thực nghiệm.

Trong những thập kỉ gần đây, nhiều nhà khoa học sử dụng SMM làm công cụ nghiên cứu, nhiều công trình được công bố trên các tạp chí Vật lí uy tín trong và ngoài nước đã khẳng định sự thành công của phương pháp nghiên cứu này. Chẳng hạn như các công trình [24, 39, 40, 42, 44, 45, 69, 107] nghiên cứu các vật liệu có khuyết tật, các công trình [14, 15, 31, 33, 34, 35, 36, 109, 111] nghiên cứu IA AC và IA ABC lí tưởng với các cấu trúc FCC và BCC. Hiện nay, việc nghiên cứu ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ nhị nguyên, hợp kim xen kẽ tam nguyên với các cấu trúc FCC và BCC bằng SMM còn là một vấn đề bỏ ngỏ. Chính vì vậy, chúng tôi sử dụng SMM để nghiên cứu về kim loại và hợp kim xen kẽ có khuyết tật trong luận án này.

#### 1.4. Phương pháp thống kê mômen

Trong lý thuyết xác suất, mômen cấp m (còn gọi là mômen gốc) được định nghĩa như sau [103]

$$\langle q_1^m \rangle = \int \int_{(q_1, q_2, \dots, q_n)} \int q_1^m \omega(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 \dots dq_n,$$
 (1.27)

trong đó  $q_1$ ,  $q_2$ , ... $q_n$  là tập hợp các biến số ngẫu nhiên tuân theo quy luật thống kê và được mô tả bởi hàm phân bố  $\omega(q_1, q_2, ..., q_n)$ . Hàm này thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa.

Mômen trung tâm cấp m được định nghĩa như sau

$$\left\langle (q_1 - \left\langle q_1 \right\rangle)^m \right\rangle = \int_{q_1} \int_{q_2} \dots \int_{q_n} (q_1 - \left\langle q_1 \right\rangle)^m \omega(q_1, q_2, \dots, q_n) \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \dots \mathrm{d}q_n.$$
(1.28)

Trung bình thống kê  $\langle q_1 \rangle$  là mômen cấp một và phương sai  $\langle (q_1 - \langle q_1 \rangle) \rangle^2$  chính là mômen trung tâm cấp 2. Nếu biết hàm phân bố  $\omega(q_1, q_2, \dots, q_n)$ , ta có thể xác định được mômen các cấp.

Trong vật lí thống kê, mômen cấp m và mômen trung tâm cấp m được định nghĩa như sau

$$\langle q^m \rangle = \operatorname{Tr}(q^m \hat{\rho}),$$
 (1.29)

$$\langle (q_1 - \langle q \rangle)^m \rangle = \operatorname{Tr} \langle (q - \langle q \rangle)^m \hat{\rho} \rangle,$$
 (1.30)

trong đó  $\hat{\rho}$  là toán tử thống kê tuân theo phương trình Liouville lượng tử

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = \left[\hat{H},\hat{\rho}\right]. \tag{1.31}$$

Ở đây, [...] là ngoặc Poisson lượng tử. Như vậy, nếu tìm được hàm thống kê  $\hat{\rho}$  ta có thể tìm được các mômen. Tuy nhiên, đối với các hệ cân bằng nhiệt động, mặc dù biết dạng của  $\hat{\rho}$  nhưng việc tìm các mômen cũng rất phức tạp. Để khắc phục khó khăn này, cần tìm các hệ thức chính xác biểu diễn mômen cấp cao qua các mômen cấp thấp hơn.

Xét một hệ lượng tử chịu tác dụng của các ngoại lực  $a_i$  không đối theo hướng tọa độ suy rộng  $\hat{Q}_i$ . Hamiltonian của hệ có dạng

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_i a_i \hat{Q}_i, \qquad (1.32)$$

trong đó  $\hat{H}_0$  là Hamiltonian của hệ khi không có ngoại lực tác dụng. Dưới tác dụng của ngoại lực không đổi, hệ lượng tử chuyển sang trạng thái cân bằng nhiệt động mới được mô tả bởi phân bố chính tắc

$$\hat{\rho} = \exp\left[\frac{\psi - \hat{H}}{\theta}\right], \ \theta = k_{Bo}T, \tag{1.33}$$

trong đó  $\psi$  là năng lượng tự do của hệ. Giá trị trung bình của tọa độ suy rộng  $\hat{Q}_k$  và năng lượng tự do  $\psi$  của hệ lượng tử khi có ngoại lực *a* tác dụng liên hệ với nhau bởi

$$\langle \hat{Q}_k \rangle_a = -\frac{\partial \psi}{\partial a_k}.$$
 (1.34)

Mối liên hệ giữa toán tử bất kỳ  $\hat{F}$  và tọa độ  $\hat{Q}_k$  của hệ với Hamiltonian  $\hat{H}$  có dạng

$$\frac{1}{2} \left\langle \left[\hat{F}, \hat{Q}_{k}\right]_{+} \right\rangle_{a} - \left\langle \hat{F} \right\rangle_{a} \left\langle \hat{Q}_{k} \right\rangle_{a} = \theta \frac{\partial \left\langle \hat{F} \right\rangle_{a}}{\partial a_{k}} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left(\frac{i\hbar}{\theta}\right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_{k}} \right\rangle_{a}, \quad (1.35)$$

trong đó  $B_{2m}$  là hệ số Bernoulli và  $\langle ... \rangle_a$  biểu thị trung bình theo tập hợp cân bằng thống kê với Hamiltonian  $\hat{H}$ . Biểu thức (1.35) cho phép xác định tương quan giữa đại lượng  $\hat{F}$  và tọa độ  $\hat{Q}_k$  trong đó  $\langle \hat{F} \rangle_a$  có thể xác định từ điều kiện cân bằng của hệ và  $\left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_k} \right\rangle_a$  được xác định từ các phương trình động lực học. Trong trường hợp

 $\hat{F} = \hat{\dot{Q}}_k$  ta thu được biểu thức của phương sai như sau

$$\left\langle \left(\hat{Q}_{k}-\left\langle\hat{Q}_{k}\right\rangle_{a}\right)^{2}\right\rangle_{a}=\theta\frac{\partial\left\langle\hat{Q}_{k}\right\rangle_{a}}{\partial a_{k}}-\theta\sum_{m=0}^{\infty}\frac{B_{2m}}{(2m)}\left(\frac{i\hbar}{\theta}\right)^{2m}\left\langle\frac{\partial\hat{Q}_{k}^{(2m)}}{\partial a_{k}}\right\rangle_{a}.$$
(1.36)

Vì  $\hat{Q}_k$  không phụ thuộc tường minh vào  $a_k$  nên đối với hệ cổ điển, (1.36) có dạng

$$\left\langle \left(\hat{Q}_{k}-\left\langle\hat{Q}_{k}\right\rangle_{a}\right)^{2}\right\rangle_{a}=\theta\frac{\partial\left\langle\hat{Q}_{k}\right\rangle_{a}}{\partial a_{k}}.$$
 (1.37)

(1.37) là một công thức quen thuộc trong cơ học thống kê cổ điển. Công thức (1.35) còn cho phép xác định hàm tương quan giữa  $\hat{F}$  và  $\hat{Q}_k$  đối với hệ có Hamiltonian  $\hat{H}_0$ 

$$\frac{1}{2} \left\langle \left[\hat{F}, \hat{Q}_{k}\right]_{+} \right\rangle - \left\langle \hat{F} \right\rangle \left\langle \hat{Q}_{k} \right\rangle = \theta \left[ \frac{\partial \left\langle \hat{F} \right\rangle_{a}}{\partial a_{k}} \right]_{a=0} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left( \frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left[ \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m)}}{\partial a_{k}} \right\rangle_{a} \right]_{a=0}, \quad (1.38)$$

trong đó  $\langle ... \rangle$  biểu thị trung bình theo tập hợp cân bằng với Hamiltonian  $\hat{H}_0$ . Một công thức khác liên hệ giữa  $\hat{F}$  và  $\hat{Q}_k$  là

$$\frac{1}{2} \left\langle \left[ \hat{F}, \hat{Q}_{k}^{(n)} \right]_{+} \right\rangle_{a} = \left( -1 \right)^{n+1} \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left( \frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m+n)}}{\partial a_{k}} \right\rangle_{a}.$$
(1.39)

Trong trường hợp  $\hat{F} = \hat{Q}_k$ , ta thu được công thức thăng giáng của xung lượng

$$\left\langle \hat{Q}_{k}^{2} \right\rangle_{a} = \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left( \frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{F}^{(2m+1)}}{\partial a_{k}} \right\rangle_{a}.$$
 (1.40)

Công thức (1.35) còn được sử dụng để viết công thức truy chứng đối với mômen cấp cao. Ta đưa vào toán tử tương quan cấp n như sau

$$\hat{K}_{n} = \frac{1}{2^{n-1}} \left[ \dots \left[ \hat{Q}_{1}, \hat{Q}_{2} \right]_{+} \hat{Q}_{3} \right]_{+} \dots \hat{Q}_{n} \right]_{+} \dots$$
(1.41)

Trong công thức (1.35) thay  $\breve{F} = \hat{K}_n$ , ta thu được

$$\frac{1}{2}\left\langle \left[\hat{K}_{n},\hat{Q}_{k}\right]_{+}\right\rangle_{a} = \left\langle \hat{K}_{n}\right\rangle_{a}\left\langle \hat{Q}_{k}\right\rangle_{a} + \theta \frac{\partial\left\langle \hat{K}_{n}\right\rangle_{a}}{\partial a_{k}} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left(\frac{i\hbar}{\theta}\right)^{2m} \left\langle \frac{\partial\hat{K}_{n}^{(2m)}}{\partial a_{k}}\right\rangle_{a}.$$
 (1.42)

Ta có

$$\frac{1}{2} \left\langle \left[ \hat{K}_{n}, \hat{Q}_{k} \right]_{+} \right\rangle_{a} = \frac{1}{2} \left\langle \hat{K}_{n} \hat{Q}_{k} + \hat{Q}_{k} \hat{K}_{n} \right\rangle_{a} = \left\langle \hat{K}_{n+1} \right\rangle_{a}.$$
(1.43)

Đặt (1.42) vào (1.43) và thay k = n+1, ta thu được công thức truy chứng sau

$$\left\langle \hat{K}_{n+1} \right\rangle_{a} = \left\langle \hat{K}_{n} \right\rangle_{a} \left\langle \hat{Q}_{n+1} \right\rangle_{a} + \theta \frac{\partial \left\langle \hat{K}_{n} \right\rangle_{a}}{\partial a_{n+1}} - \theta \sum_{m=0}^{\infty} \frac{B_{2m}}{(2m)} \left( \frac{i\hbar}{\theta} \right)^{2m} \left\langle \frac{\partial \hat{K}_{n}}{\partial a_{n+1}} \right\rangle_{a}.$$
(1.44)

(1.44) là công thức tổng quát của mômen. Nó cho phép xác định mômen cấp cao qua mômen cấp thấp hơn thậm chí có thể biểu diễn qua mômen cấp một. Tuy nhiên, biểu thức thu được khá phức tạp. Đối với các hệ cụ thể, nó có thể có dạng đơn giản hơn.

Năng lượng tự do  $\psi$  cho ta thông tin đầy đủ về các tính chất nhiệt động của hệ và do đó, nó đóng một vai trò rất quan trọng. Trong vật lí thống kê, năng lượng tự do liên hệ với tổng trạng thái bởi

$$\psi = -\theta \ln Z, Z = \operatorname{Tr}\left[\exp\left(-\frac{\hat{H}}{\theta}\right)\right].$$
 (1.45)

Tuy nhiên, việc tìm năng lượng tự do  $\psi$  rất phức tạp. Đối với các hệ lí tưởng có thể tìm được biểu thức chính xác của  $\psi$ , còn nói chung chỉ có thể tìm nó dưới dạng gần đúng. Hiện nay, có một số phương pháp khác nhau để xác định năng lượng tự do như phương pháp biến phân Bogoliubov, phương pháp lý thuyết nhiễu loạn, SMM,... Sau đây trình bày công thức tổng quát tính năng lượng tự do theo SMM.

Xét một hệ lượng tử được đặc trưng bởi Hamiltonian  $\hat{H}$  có dạng

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \alpha \hat{V}, \qquad (1.46)$$

trong đó  $\alpha$  là thông số và  $\hat{V}$  là một toán tử tùy ý. Tương tự (1.34), ta có

$$\left\langle \hat{V} \right\rangle_{\alpha} = \frac{\partial \psi(\alpha)}{\partial \alpha}.$$
 (1.47)

Từ đó,

$$\psi(\alpha) = \psi_0 - \int_0^\alpha \left\langle \hat{V} \right\rangle_\alpha d\alpha, \qquad (1.48)$$

trong đó  $\psi_0$  là năng lượng tự do của hệ ứng với Hamiltonian  $\hat{H}_0$  được xem như đã biết và  $\langle \hat{V} \rangle_{\alpha}$  được xác định nhờ công thức mômen ở trên. Nếu Hamiltonian  $\hat{H}$  của hệ có dạng phức tạp hơn thì ta có thể phân tích nó dưới dạng

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_i \alpha_i \hat{V}_i, \qquad (1.49)$$

sao cho  $\hat{H}_1 = \hat{H}_0 - \alpha_1 \hat{V}_1 \gg \alpha_2 \hat{V}_2$ ,  $\hat{H}_2 = \hat{H}_1 - \alpha_2 \hat{V}_2 \gg \alpha_3 \hat{V}_3$  ... Khi đó, ta tìm được  $\psi_1$  ứng với  $\hat{H}_1$ ,  $\psi_2$  ứng với  $\hat{H}_2$ , ... cuối cùng tìm được  $\psi$  ứng với  $\hat{H}$ .
## Kết luận chương 1

Chương 1 giới thiệu tổng quan về IA, lý thuyết nút khuyết và một số phương pháp lý thuyết trong nghiên cứu tính chất nhiệt động của kim loại và hợp kim như phương pháp *ab initio*, phương pháp mô phỏng Monte Carlo, phương pháp động lực học phân tử... Từng phương pháp, trong đó có SMM đều có đánh giá ưu, nhược điểm khi đưa ra áp dụng cho kim loại và hợp kim. Chúng tôi giải thích lí do tại sao lựa chọn SMM làm phương pháp nghiên cứu của luận án. Trong các chương 2, 3 và 4, chúng tôi sử dụng SMM để nghiên cứu lý thuyết nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của IA AC và IA ABC có khuyết tật với các cấu trúc FCC và BCC.

# CHƯƠNG 2 TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CẦU TRÚC LẬP PHƯƠNG

Trong chương 2, chúng tôi sử dụng SMM và phương pháp quả cầu phối vị để nghiên cứu hợp kim xen kẽ nhị nguyên (kim loại A xen kẽ nguyên tử C) có khuyết tật. Bằng cách xây dựng các biểu thức giải tích tổng quát của năng lượng tự do, độ dời của hạt khỏi nút mạng, khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử, nồng độ nút khuyết cân bằng, các đại lượng nhiệt động. Để chứng minh sự đúng đắn của các biểu thức giải tích trên chúng tôi thực hiện tính số cho các biểu thức giải tích đó. Cụ thể tính số đối với nồng độ nút khuyết cân bằng, hệ số dãn nở nhiệt và nhiệt dung đẳng áp của các hợp kim AuSi và PtSi có khuyết tật. Kết quả thu được phù hợp tốt với kết quả tính số của kim loại và thực nghiệm.

Một phần nội dung chương này được công bố trong [CT2, CT3, CT5] (CT là công trình trong danh mục công trình công bố của luận án).

### 2.1. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên lí tưởng với cấu trúc lập phương

2.1.1. Mô hình hợp kim



Hình 2.1. Mô hình IA AC với cấu trúc FCC Hình 2.2. Mô hình IA AC với cấu trúc BCC Mô hình IA AC với cấu trúc FCC, các nguyên tử xen kẽ C nằm ở tâm khối của ô cơ sở lập phương, nguyên tử kim loại chính A gọi là A1 nằm ở tâm mặt và nguyên tử kim loại chính A gọi là A1 nằm ở tâm mặt và nguyên tử kim loại chính A gọi là A2 nằm ở các đỉnh của ô cơ sở lập phương (Hình 2.1).

Mô hình IA AC với cấu trúc BCC, các nguyên tử xen kẽ C nằm ở các tâm mặt của ô cơ sở lập phương, nguyên tử kim loại chính A gọi là A1 nằm ở tâm khối và nguyên tử kim loại chính A gọi là A2 nằm ở các đỉnh của ô cơ sở lập phương (Hình 2.2).

### 2.1.2. Năng lượng tự do Helmholtz

Năng lượng tự do Helmholtz ứng với 1 nguyên tử của IA AC lí tưởng mất trật tự với các cấu trúc lập phương và điều kiện nồng độ  $c_c \ll c_A$  có dạng [103]

$$\Psi_{AC} = N\psi_{AC} = N \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} c_{X}\psi_{X} - TS_{c}^{AC},$$

$$\Psi_{X} = N\psi_{X} = U_{0X} + \Psi_{0X} + \frac{3N\theta^{2}}{k_{X}^{2}} \left[ \gamma_{2X}Y_{X}^{2} - \frac{2\gamma_{1X}}{3} \left( 1 + \frac{Y_{X}}{2} \right) \right] +$$

$$+ \frac{6N\theta^{3}}{k_{X}^{4}} \left[ \frac{4}{3} \gamma_{2X}^{2}Y_{X} \left( 1 + \frac{Y_{X}}{2} \right) - 2 \left( \gamma_{1X}^{2} + 2\gamma_{1X}\gamma_{2X} \right) \left( 1 + \frac{Y_{X}}{2} \right) (1 + Y_{X}) \right], Y_{X} \equiv x \coth x,$$

$$\Psi_{0X} = 3N\theta \left[ x + \ln \left( 1 - e^{-2x} \right) \right], \qquad (2.1)$$

trong đó  $c_x = \frac{N_x}{N}$  là nồng độ của X, X = A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C (A trong kim loại, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C trong hợp kim),  $N_x$  là số nguyên tử X, N là tổng số nguyên tử của hợp kim,  $c_A = 1 - 7c_c, c_A = 2c_c, c_{A_2} = 4c_c$  đối với mạng BCC,  $c_A = 1 - 15c_c, c_A = 6c_c, c_{A_2} = 8c_c$  đối với mạng FCC,  $\psi_x$  là năng lượng tự do Helmholtz của một nguyên tử X, T là nhiệt độ,  $S_c$  là entrôpi cấu hình của hợp kim AC,  $u_{0x}$  là năng lượng liên kết của một nguyên tử X,  $\theta = k_{B_0}T, k_{B_0}$  là hằng số Boltzmann,  $k_x, \gamma_{1x}, \gamma_{2x}$  là các thông số tinh thể đối với nguyên tử X,  $x = \frac{\hbar\omega_x}{\theta} = \frac{\hbar}{\theta} \sqrt{\frac{k_x}{m_x}}, \hbar = \frac{h}{2\pi}, h$  là hằng số Planck,  $\omega_x$  là tần số dao động của nguyên tử X và  $m_x$  là khối lượng của nguyên tử X [103]. Xem Phụ lục 2 về áp dụng SMM để chứng minh công thức của  $\Psi_x$  và Phụ lục 3 về áp dụng SMM để chứng minh công thức của  $\Psi_{Ac}$ .

## 2.1.3. Năng lượng liên kết và các thông số hợp kim

Khi khai triển tương tác giữa các nguyên tử trong thế năng tương tác đến bậc hai, bậc ba trong biểu thức xuất hiện các thông số  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma$ . Các thông số này đặc trưng cho tính phi điều hòa của tinh thể. Trong IA AC với cấu trúc BCC, năng lượng liên

kết  $u_0$  và các thông số hợp kim  $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma$  đối với nguyên tử xen kẽ C được xác định trong phép gần đúng hai quả cầu phối vị đối với nguyên tử C (hai quả cầu phối vị này có tâm tại vị trí của nguyên từ C và các bán kính là  $r_{1c}, r_{2c}$ ). Năng lượng liên kết  $u_0$ và các thông số hợp kim  $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma$  đối với nguyên tử A<sub>1</sub> hoặc A<sub>2</sub> được xác định trong phép gần đúng ba quả cầu phối vị đối với các nguyên tử A<sub>1</sub> hoặc A<sub>2</sub> (hai quả cầu phối vị trong số ba quả cầu này có tâm tại vị trí của nguyên tử A trong kim loại sạch A và các bán kính là  $r_{1A}, r_{2A}$ . Quả cầu phối vị thứ ba là quả cầu phối vị đầu tiên đối với các nguyên tử A<sub>1</sub> noặc A<sub>2</sub> và bán kính là  $r_{1A_i}$ hoặc  $r_{1A_2}$ ). Khi các hạt dao động mạnh, có thể khai triển thế năng  $u_0$  theo độ dời  $r_i$  có dạng [54, 103, 104]

$$u_{0C} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_i} \varphi_{AC}(r_i) = \varphi_{AC}(r_{1C}) + 2\varphi_{AC}(r_{2C}), r_{2C} = \sqrt{2}r_{1C}, \qquad (2.2)$$

$$k_{C} = \frac{1}{2} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} = \frac{1}{r_{1C}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}} + \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}} + \frac{1}{r_{2C}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}}, \qquad (2.3)$$

$$\gamma_c = 4 \left( \gamma_{1c} + \gamma_{2c} \right), \tag{2.4}$$

$$\gamma_{1C} = \frac{1}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} = \frac{1}{8r_{1C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{2}} - \frac{1}{8r_{1C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}} + \frac{1}{48} \frac{d^{4} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{4}} + \frac{1}{8r_{2C}^{4}} \frac{d^{3} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{3}} - \frac{3}{16r_{2C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}} + \frac{3}{16r_{2C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}}, \qquad (2.5)$$

$$\gamma_{2C} = \frac{6}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^4 \varphi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^2 \partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} = \frac{1}{4r_{1C}} \frac{d^3 \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^3} - \frac{1}{2r_{1C}^2} \frac{d^2 \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^2} + \frac{1}{2r_{1C}^3} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{1C}} + \frac{1}{2r_{1C}^3} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2$$

$$+\frac{1}{4r_{2C}}\frac{d^{3}\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{3}}-\frac{1}{4r_{2C}^{2}}\frac{d^{2}\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}}+\frac{1}{4r_{2C}^{3}}\frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}},$$
(2.6)

$$u_{0A_{\rm I}} = u_{0A} + 3\varphi_{A_{\rm I}C}(r_{1A_{\rm I}}), \qquad (2.7)$$

$$k_{A_{l}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{A_{l}}} = k_{A} + \frac{d^{2} \varphi_{A_{l}C} \left( r_{1A_{l}} \right)}{dr_{1A_{l}}^{2}} + \frac{2}{r_{1A_{l}}} \frac{d\varphi_{A_{l}C} \left( r_{1A_{l}} \right)}{dr_{1A_{l}}}, \qquad (2.8)$$

$$\gamma_{A_{l}} = 4 \Big( \gamma_{1A_{l}} + \gamma_{2A_{l}} \Big), \tag{2.9}$$

$$\gamma_{1A_{1}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \phi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{1}}} =$$

$$= \gamma_{1A} + \frac{1}{24} \frac{d^{4} \phi_{A,C}}{dr^{4}} - \frac{1}{6r} \frac{d^{3} \phi_{A,C}}{dr^{3}} + \frac{3}{4r^{2}} \frac{d^{2} \phi_{A,C}}{dr^{2}} - \frac{3}{4r^{3}} \frac{d\phi_{A,C}}{dr}, \qquad (2.10)$$

$$24 \ ar_{1A_{1}} \ 6r_{1A_{1}} \ ar_{1A_{1}} \ 4r_{1A_{1}} \ ar_{1A_{1}} \ 4r_{1A_{1}} \ ar_{1A_{1}} \ dr_{1A_{1}} \ dr_{1A_{1$$

$$\gamma_{2A_{1}} = \gamma_{2A} + \frac{6}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{1}}} = \gamma_{2A} + \frac{1}{4r_{1A_{1}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr_{1A_{1}}^{3}}, \qquad (2.11)$$

$$u_{0A_2} = u_{0A} + 6\varphi_{A_2C}(r_{1A_2}), \qquad (2.12)$$

$$k_{A_{2}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{2}}} = k_{A} + 2 \frac{d^{2} \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}^{2}} + \frac{4}{r_{1A_{2}}} \frac{d\varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}}, \qquad (2.13)$$

$$\gamma_{A_2} = 4 \Big( \gamma_{1A_2} + \gamma_{2A_2} \Big), \tag{2.14}$$

$$\gamma_{1A_{2}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{2}}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{24} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}^{4}} + \frac{5}{12r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}^{3}} - \frac{1}{1} \frac{d^{2} \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}} + \frac{1}{1} \frac{d \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}} + \frac{1}{1} \frac{d \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}} - \frac{1}{1} \frac{d \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}} + \frac{1}{1} \frac{d \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}}$$

$$\frac{1}{8r_{1A_2}^2} \frac{d \varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}^2} + \frac{1}{8r_{1A_2}^3} \frac{d \varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}},$$
(2.15)

$$\gamma_{2A_{2}} = \gamma_{2A} + \frac{6}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{iA_{2}}} = \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{4}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{3}}$$

$$= \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{4}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{3}}$$

$$= \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{4}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{3}}$$

$$= \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{4}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{3}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{3}}$$

$$= \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{4}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{3}} + \frac{1}{4r_{iA_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{iA_{2}})}{dr_{iA_{2}}^{4$$

$$+\frac{3}{8r_{1A_2}^2}\frac{d^2\varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}^2}-\frac{3}{8r_{1A_2}^3}\frac{d\varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}},$$
(2.16)

trong đó  $\varphi_{AC}$  là thế tương tác giữa các nguyên tử A và C,  $r_{1X} = r_{01X} + y_X(T)$  là khoảng lân cận gần nhất giữa nguyên tử X và nguyên tử khác ở nhiệt độ *T*,  $r_{01X}$  là khoảng lân cận gần nhất giữa nguyên tử X và nguyên tử khác ở nhiệt độ 0 K và được xác định từ điều kiện cực tiểu của năng lượng liên kết  $u_{0X}$ ,  $y_X(T)$  là độ dời của nguyên tử X từ vị trí cân bằng ở nhiệt độ *T*,  $n_i$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ *i*,  $u_{i\beta}$  là độ dời của nguyên tử thứ *i* theo hướng  $\beta, \alpha, \beta = x, y, z, \alpha \neq \beta, u_{0A}, k_A, \gamma_{1A}, \gamma_{2A}$  là năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của nguyên tử A trong kim loại sạch A với cấu trúc BCC trong phép gần đúng hai quả cầu phối vị [54, 103].

$$u_{0A} = 4\varphi_{AA}(r_{1A}) + 3\varphi_{AA}(r_{2A}), r_{2A} = \frac{2}{\sqrt{3}}r_{1A}, \qquad (2.17)$$

$$k_{A} = \frac{4}{3} \frac{d^{2} \varphi_{AA}(r_{IA})}{dr_{IA}^{2}} + \frac{8}{3r_{IA}} \frac{d \varphi_{AA}(r_{IA})}{dr_{IA}} + \frac{d^{2} \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^{2}} + \frac{2}{r_{2A}} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}}, \qquad (2.18)$$

$$\gamma_{1A} = \frac{1}{54} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^4} + \frac{8}{9r_{1A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^3} - \frac{20}{9r_{1A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^2} + \frac{20}{9r_{1A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}} + \frac{1}{24} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^4} + \frac{1}{4r_{2A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^2} - \frac{1}{4r_{2A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}},$$
(2.19)

$$\gamma_{2A} = \frac{1}{54} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^4} + \frac{5}{9r_{1A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^3} + \frac{5}{18r_{1A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^2} - \frac{5}{18r_{1A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}} + \frac{1}{2r_{2A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^3} - \frac{9}{8r_{2A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^2} + \frac{9}{8r_{2A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}}.$$
(2.20)

Trong IA AC với cấu trúc FCC, năng lượng liên kết  $u_0$  và các thông số hợp kim  $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma$  đối với các nguyên tử C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> trong phép gần đúng hai quả cầu phối vị đối với nguyên tử C và phép gần đúng ba quả cầu phối vị đối với các nguyên tử A<sub>1</sub> và A<sub>2</sub> có dạng [54, 103]

$$u_{0C} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_i} \varphi_{AC}(r_i) = 3\varphi_{AC}(r_{1C}) + 4\varphi_{AC}(r_{2C}), r_{2C} = \sqrt{3}r_{1C}, \qquad (2.21)$$

$$k_{C} = \frac{1}{2} \sum_{i} \left[ \frac{\partial^{2} \phi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right]_{eq} = \frac{d^{2} \phi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{2}} + \frac{2}{r_{1C}} \frac{d\phi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}} + \frac{4}{3} \frac{d^{2} \phi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}} + \frac{8}{3r_{2C}} \frac{d\phi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}}, (2.22)$$

$$\gamma_C = 4 \left( \gamma_{1C} + \gamma_{2C} \right), \tag{2.23}$$

$$\gamma_{1C} = \frac{1}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} = \frac{1}{24} \frac{d^{4} \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{4}} + \frac{1}{4r_{1C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{2}} - \frac{1}{4r_{1C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}} + \frac{1}{54} \frac{d^{4} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{4}} + \frac{2}{9r_{2C}} \frac{d^{3} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{3}} - \frac{2}{9r_{2C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}} + \frac{2}{9r_{2C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}},$$
(2.24)

$$\gamma_{2C} = \frac{6}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} = \frac{1}{2r_{1C}} \frac{d^{3} \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{3}} - \frac{3}{4r_{1C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}^{2}} + \frac{3}{4r_{1C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{1C})}{dr_{1C}} + \frac{1}{9} \frac{d^{4} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{4}} + \frac{2}{3r_{2C}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}^{2}} - \frac{2}{3r_{2C}^{3}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2C})}{dr_{2C}},$$

$$(2.25)$$

$$u_{0A_{\rm I}} = u_{0A} + \varphi_{A_{\rm I}C}(r_{1A_{\rm I}}), \qquad (2.26)$$

$$k_{A_{l}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{lA_{l}}} = k_{A} + \frac{1}{r_{lA_{l}}} \frac{d\varphi_{A_{l}C}\left(r_{lA_{l}}\right)}{dr_{r_{lA_{l}}}},$$
(2.27)

$$\gamma_{A_{1}} = 4 \Big( \gamma_{1A_{1}} + \gamma_{2A_{1}} \Big), \tag{2.28}$$

$$\gamma_{1A_{1}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{1}}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{8r_{1A_{1}}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr_{1A_{1}}^{2}} - \frac{1}{8r_{1A_{1}}^{3}} \frac{d\varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr_{1A_{1}}}, \quad (2.29)$$

$$\gamma_{2A_{1}} = \gamma_{2A} + \frac{6}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \phi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{1}}}$$

$$= \gamma_{2A} + \frac{1}{4r} \frac{d^{3} \phi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr^{3}} - \frac{1}{2r^{2}} \frac{d^{2} \phi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr^{2}} + \frac{1}{2r^{3}} \frac{d \phi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr},$$
(2.30)

$$+\frac{1}{4r_{1A_{1}}} - \frac{1}{dr_{1A_{1}}^{3}} - \frac{1}{2r_{1A_{1}}^{2}} - \frac{1}{dr_{1A_{1}}^{2}} + \frac{1}{2r_{1A_{1}}^{3}} - \frac{1}{dr_{1A_{1}}},$$

$$u_{OA_{2}} = u_{OA} + 4\varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}}),$$
(2.31)

$$k_{A_{2}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{2}}} = k_{A} + \frac{4}{3} \frac{d^{2} \varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}^{2}} + \frac{8}{3r_{1A_{2}}} \frac{d\varphi_{A_{2}C} \left( r_{1A_{2}} \right)}{dr_{1A_{2}}}, \qquad (2.32)$$

$$\gamma_{A_2} = 4 \Big( \gamma_{1A_2} + \gamma_{2A_2} \Big), \tag{2.33}$$

$$\gamma_{1A_{2}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{2}}} = \gamma_{1A} + \frac{1}{54} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{4}} + \frac{2}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{3}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{3}} + \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{3}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}} \frac{d^{3} \varphi_{A_{2}}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}}} - \frac{1}{9r_{1A_{2}}}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}}}$$

$$-\frac{2}{9r_{1A_2}^2}\frac{d^2\varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}^2} + \frac{2}{9r_{1A_2}^3}\frac{d\varphi_{A_2C}(r_{1A_2})}{dr_{1A_2}},$$
(2.34)

$$\gamma_{2A_{2}} = \gamma_{2A} + \frac{6}{48} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{AC}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} \right]_{r=r_{1A_{2}}} = \gamma_{2A} + \frac{1}{9} \frac{d^{4} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{4}} + \frac{2}{3r_{1A_{2}}^{2}} \frac{d^{2} \varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}^{2}} - \frac{2}{3r_{1A_{2}}^{3}} \frac{d\varphi_{A_{2}C}(r_{1A_{2}})}{dr_{1A_{2}}}, \qquad (2.35)$$

$$u_{0A} = 6\varphi_{AA}(r_{1A}) + 3\varphi_{AA}(r_{2A}), r_{2A} = \sqrt{2}r_{1A}, \qquad (2.36)$$

$$k_{A} = 2 \frac{d^{2} \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^{2}} + \frac{4}{r_{1A}} \frac{d \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}} + \frac{d^{2} \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^{2}} + \frac{2}{r_{2A}} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}}, \qquad (2.37)$$

$$\gamma_{1A} = \frac{1}{24} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^4} + \frac{1}{4r_{1A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^3} - \frac{1}{8r_{1A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^2} + \frac{1}{8r_{1A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}} + \frac{1}{4r_{2A}^2} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^2} + \frac{1}{4r_{2A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^2} - \frac{1}{4r_{2A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}}, \qquad (2.38)$$

$$\gamma_{2A} = \frac{1}{48} \frac{d^4 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^4} + \frac{7}{8r_{1A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^3} - \frac{31}{16r_{1A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}^2} + \frac{31}{16r_{1A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{1A})}{dr_{1A}} + \frac{1}{2r_{2A}} \frac{d^3 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^3} - \frac{9}{8r_{2A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}^2} + \frac{9}{8r_{2A}^3} \frac{d \varphi_{AA}(r_{2A})}{dr_{2A}}, \qquad (2.39)$$

 $u_{0A}, k_A, \gamma_{1A}, \gamma_{2A}$  trong các công thức (2.36) - (2.39) là năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của nguyên tử A trong kim loại sạch A với cấu trúc FCC trong phép gần đúng hai quả cầu phối vị [54, 103]. Xem các Phụ lục 4, 5, 6, 7 về chứng minh các công thức từ (2.2) đến (2.39) đối với năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của kim loại A và hợp kim xen kẽ AC với các cấu trúc BCC và FCC bằng phương pháp quả cầu phối vị.

### 2.1.4. Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử

Khoảng lân cận gần nhất giữa 2 nguyên tử A trong kim loại A và khoảng lân cận gần nhất giữa nguyên tử X (X = A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C) và nguyên tử khác ở nhiệt độ T và áp suất P trong IA AC với cấu trúc lập phương được xác định từ phương trình trạng thái sau [103, 106],

$$Pv = -r_{\rm l} \left( \frac{1}{6} \frac{\partial u_0}{\partial r_{\rm l}} + \theta x \coth x \frac{1}{2k} \frac{\partial k}{\partial r_{\rm l}} \right), \tag{2.40}$$

trong đó,  $v = \frac{4r_1^3}{3\sqrt{3}}$  đối với mạng BCC và  $v = \frac{r_1^3}{\sqrt{2}}$  đối với mạng FCC. Khi T = 0 K và áp suất *P*, (2.40) trở thành [106]

$$Pv = -r_1 \left( \frac{1}{6} \frac{\partial u_0}{\partial r_1} + \frac{\hbar \omega_0}{4k} \frac{\partial k}{\partial r_1} \right)$$
(2.41)

Khi biết thể tương tác giữa 2 nguyên tử trong kim loại A và IA AC thì (2.41) cho phép xác định khoảng lân cận gần nhất  $r_{1x}(P,0)$  (X = A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C) và các thông số tinh thể  $k_x(P,0)$ ,  $\gamma_{1x}(P,0)$ ,  $\gamma_{2x}(P,0)$ ,  $\gamma_x(P,0)$  tại áp suất P và 0 K. Từ đó, ta có thể xác định độ dời  $y_x(P,T)$  của nguyên tử X ở áp suất P và nhiệt độ T từ vị trí cân bằng. Từ đó suy ra các khoảng lân cận gần nhất sau [106]

$$r_{1C}(P,T) = r_{1C}(P,0) + y_{A_1}(P,T), r_{1A}(P,T) = r_{1A}(P,0) + y_A(P,T),$$
  

$$r_{1A_1}(P,T) = r_{1C}(P,T), r_{1A_2}(P,T) = r_{1A_2}(P,0) + y_C(P,T).$$
(2.42)

Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa 2 nguyên tử A trong IA AC với cấu trúc lập phương ở áp suất *P* và nhiệt độ *T* được xác định bởi [106]

$$\overline{r_{1A}(P,T)} = \overline{r_{1A}(P,0)} + \overline{y(P,T)}, \overline{r_{1A}(P,0)} = (1 - c_C) r_{1A}(P,0) + c_C r_{1A}'(P,0),$$
  
$$\overline{y(P,T)} = c_A y_A(P,T) + c_C y_C(P,T) + c_{A_1} y_{A_1}(P,T) + c_{A_2} y_{A_2}(P,T),$$
(2.43)

trong đó  $r'_{1A}(P,0) = \sqrt{3}r_{1C}(P,0), c_A = 1 - 7c_C, c_{A_1} = 2c_C, c_{A_2} = 4c_C$  đối với mạng BCC,  $r'_{1A}(P,0) = \sqrt{2}r_{1C}(P,0), c_A = 1 - 15c_C, c_{A_1} = 6c_C, c_{A_2} = 8c_C$  đối với mạng FCC,  $\overline{r_{1A}(P,0)}$  là khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa 2 nguyên tử A trong IA AC tại áp suất *P* và nhiệt độ 0 K,  $\overline{y(P,T)}$  là độ dời trung bình của nguyên tử A ở áp suất *P* và nhiệt độ *T* từ vị trí cân bằng,  $r_{1A}(P,0)$  là khoảng lân cận gần nhất giữa 2 nguyên tử A trong kim loại sạch A tại áp suất *P* và nhiệt độ 0 K,  $r'_{1A}(P,0)$  là khoảng lân cận gần nhất giữa 2 nguyên tử A trong vùng chứa nguyên tử xen kẽ C tại áp suất *P* và nhiệt độ 0 K.

# 2.2. Hợp kim xen kẽ nhị nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương 2.2.1. Năng lượng tự do Helmholtz

Trong IA AC với cấu trúc lập phương có  $N_A$  nguyên tử A,  $N_C$  nguyên tử C và số nguyên tử tổng cộng của hợp kim là  $N = N_A + N_C$ . Giả sử

$$c_{c} = \frac{N_{c}}{N} << c_{A} = \frac{N_{A}}{N}.$$
 (2.44)

Năng lượng tự do  $\psi_{AC}$  của IA AC lí tưởng ứng với một nguyên tử được xác định từ (2.1). Khi trong mạng có *n* nút khuyết ở các nút mạng, năng lượng tự do của IA AC thực ứng với một nguyên tử có dạng

$$\psi_{AC}^{R} = \psi_{AC} + ng_{v}^{f}(AC) - \frac{TS_{c}^{AC^{*}}}{N}, \qquad (2.45)$$

trong đó  $S_c^{AC^*}$  là entrôpi cấu hình của hỗn hợp các nguyên tử A, C và nút khuyết,  $g_v^f(AC)$  là sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs ứng với một nguyên tử của IA AC có khuyết tật để tạo thành một nút khuyết và được xác định theo sự phân bố nồng độ nguyên tử

$$g_{\nu}^{f}(AC) = \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} c_{X} g_{\nu}^{f}(X), \qquad (2.46)$$

trong đó  $g_{v}^{f}(X)$  là sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs ứng với một nguyên tử của vật liệu X có khuyết tật để tạo thành một nút khuyết. Phép lấy tổng trong (2.46) được thực hiện theo A, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>. Trong phép gần đúng một quả cầu phối vị,

$$g_{\nu}^{f}(X) = n_{1} \left( \psi_{X}^{(1)} - \psi_{X} \right) + \Delta \psi_{X}, \ \Delta \psi_{X} = \left( B_{X} - 1 \right) \psi_{X}, B_{X} \approx 1 + \frac{u_{0X}}{\psi_{X}}$$
(2.47)

Ở đây,  $n_1$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất,  $\psi_X^{(1)}$  là năng lượng tự do của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết,  $\Delta \psi_X$  là sự thay đổi năng lượng tự do của nguyên tử X khi dời khỏi vị trí nút mạng để tạo thành nút khuyết. Khi đó,

$$g_{\nu}^{f}(AC) = \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} c_{X} \left[ n_{1} \left( \psi_{X}^{(1)} - \psi_{X} \right) + \left( B_{X} - 1 \right) \psi_{X} \right].$$
(2.48)

Do đó,

$$\psi_{AC}^{R} = \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} c_{X}\psi_{X} - T\left(S_{c}^{AC} + S_{c}^{AC^{*}}\right) + n \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} c_{X}\left[n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)} - \psi_{X}\right) + \left(B_{X} - 1\right)\psi_{X}\right].$$
(2.49)

Ở điều kiện cân bằng,  $n = n_v$  và năng lượng tự do của IA AC thực ứng với một nguyên tử có dạng

$$\Psi_{AC}^{R} = N\psi_{AC}^{R} = N\left\{\sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}}\left\{\left[1-n_{v}n_{1}+n_{v}\left(B_{X}-1\right)\right]c_{X}\psi_{X}+n_{v}n_{1}c_{X}\psi_{X}^{(1)}\right\}\right\}-T\left(S_{c}^{AC^{*}}+S_{c}^{AC}\right).$$
(2.50)

### 2.2.2. Độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng

Độ dời nguyên tử từ vị trí cân bằng trong IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương được xác định bởi,

$$y = \frac{1}{N} \Big[ \left( N - n_1 n - n_2 n \right) y_0 + n_1 n y_1 \Big],$$
(2.51)

trong đó  $y_0$  là độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng trong hợp kim lí tưởng,  $y_1$  là độ dời của nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất từ vị trí cân bằng,  $n_1$  và  $n_2$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất và thứ hai, n là số nút khuyết và N là tổng số nguyên tử.

Đối với mạng BCC,

$$y = \frac{1}{N} \Big[ (N - 14n) y_0 + 8ny_1 \Big].$$
(2.52)

Đối với mạng FCC,

$$y = \frac{1}{N} \Big[ (N - 18n) y_0 + 12n y_1 \Big].$$
 (2.53)

Từ đó, ta có thể xác định khoảng lân cận gần nhất trung bình trong IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương. Ta có thể làm gần đúng nó với khoảng lân cận gần nhất trung bình trong IA AC lí tưởng với cấu trúc lập phương.

### 2.2.3. Nồng độ nút khuyết cân bằng

Ở vùng nhiệt độ cao, một số nguyên tử dao động xung quanh vị trí cân bằng của chúng với biên độ lớn cùng với các dao động nhiệt có thể làm cho các nguyên tử dời khỏi các nút mạng để sinh ra các nút khuyết [48, 84]. Trong mô hình lý thuyết của chúng tôi, một sự lựa chọn ngẫu nhiên của các nút mạng chứa một nút khuyết khác với một hạt. Ngoài ra, khoảng cách giữa hai nút khuyết bất kì được giả thiết là đủ lớn để bỏ qua tương tác giữa chúng.

Theo động lực học thống kê, đại lượng quan trọng nhất để xác định nút khuyết là thế nhiệt động Gibbs. Có thể liên kết trực tiếp thế nhiệt động Gibbs của tinh thể đơn nguyên tử có khuyết tật  $g^{R}(P,T,n)$  với đại lượng tương ứng g(P,T) của tinh thể lí tưởng bởi

$$g^{R}(P,T,n) = g(P,T) + ng_{v}^{f}(P,T) - TS_{c}(n).$$
(2.54)

trong đó  $g_v^f$  là sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs của sự tạo thành một nút khuyết nhiệt đơn và  $S_c$  là entrôpi cấu hình của hỗn hợp N nguyên tử và n nút khuyết. Theo công thức Stirling,

$$S_{c} = k_{Bo} (N+n) [\ln(N+n) - 1] - k_{Bo} N (\ln N - 1) - k_{Bo} n [\ln(\ln N - 1)].$$
(2.55)

Do nút khuyết tồn tại ở cân bằng nhiệt động,  $g^{R}(P,T,n)$  thỏa mãn điều kiện

$$\exp\left(\frac{\partial g^R}{\partial n}\right)_{P,T} = 0.$$
 (2.56)

Từ đó, ta thu được

$$n_{\nu} = \frac{n}{N+n} \exp\left(-\frac{g_{\nu}^{f}}{\theta}\right).$$
(2.57)

Trong mô hình lí tưởng của chúng tôi, khi nguyên tử thứ không thoát ra khỏi nút mạng và di chuyển tới vị trí tự do trên bề mặt tinh thể thì sự di chuyển này tạo ra

một nút khuyết. Sự thay đổi năng lượng tự do Helmholtz của nguyên tử thứ không và các lân cận mới của nó được giả thiết là  $(B-1)\psi_0$ , trong đó *B* là một hệ số tỉ lệ. Sau khi khuếch tán tới bề mặt, nguyên tử thứ không có thể hồi phục hơn một nửa các liên kết bị phá vỡ [10] và do đó, B > 1 [43]. Ngoài ra, sự có mặt của nút khuyết làm giảm số phối vị khối và tăng năng lượng tự do Helmholtz của nguyên tử thứ *i* từ  $\psi_0$  đến  $\psi_i$ . Do đó, biểu thức của  $g_v^f$  tại áp suất không có dạng

$$g_{\nu}^{f} = (B-1)\psi_{0} + \sum_{i} (\psi_{i} - \psi_{0}), \qquad (2.58)$$

Các dạng điều hòa của  $\psi_0$  và  $\psi_i$  là [43]

$$\psi_0 = \frac{1}{2}u_0 + 3\theta[x + \ln(1 - e^{-2x})], \qquad (2.59)$$

$$\psi_i = \frac{1}{2} (u_0 - \psi_{i0}) + 3\theta [x + \ln(1 - e^{-2x})].$$
(2.60)

Từ đó,

$$g_{\nu}^{f} = -\frac{u_{0}}{2} + (B-1)\psi_{0}.$$
(2.61)

Do  $g_{\nu}^{f} > 0$  [43], *B* có dạng

$$1 < B < 1 + \frac{u_0}{2\psi_0}.$$
 (2.62)

Ở đây, ta lấy

$$B \approx 1 + \frac{u_0}{4\psi_0}.\tag{2.63}$$

Do đó [43],

$$n_{\nu} = \exp\left(\frac{u_0}{4\theta}\right). \tag{2.64}$$

Một sự phù hợp tốt giữa tính toán và thực nghiệm [10, 66] chứng tỏ hiệu lực việc chọn giá trị *B*. Một công thức khác để xác định nồng độ nút khuyết cân bằng như sau [41]

$$n_{v} = \exp\left(\frac{u_{0}}{4\theta}\right) \exp\left(\frac{-P\Delta v_{f}}{\theta}\right)$$
(2.65)

trong đó  $\Delta v_f$  là thể tích tạo thành nút khuyết. Trong công trình [41], các tác giả chỉ sử dụng (2.65) để xem xét ảnh hưởng của nút khuyết lên sự nóng chảy.

Theo công trình [41], số nút khuyết tại điểm nóng chảy đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu cơ chế nóng chảy do nút khuyết. Về mặt hiện tượng học, sự sinh ra nút khuyết nhiệt gây ra sự dãn nở khối trong quá trình nóng chảy [18, 51]. Điều này cho phép tính

$$\Delta v_f = \Delta v_m \frac{\Delta H_f}{\Delta H_m},\tag{2.66}$$

trong đó  $\Delta v_m$  là sự thay đổi thể tích khi nóng chảy,  $\Delta H_m$  là ẩn nhiệt nóng chảy và  $\Delta H_f$  là entanpi tạo thành nút khuyết. Bằng cách tập hợp số liệu thực nghiệm đối với 35 nguyên tố tại áp suất không, Bollman tìm được  $\Delta H_f / \Delta H_m \approx 8$  [5, 16] đã thu được số liệu thực nghiệm LH DAC [17] đối với Ta thông qua hệ thức đơn giản này và tính toán *ab initio* đối với  $\Delta H_f$  [77]. Do đó, ta có thể viết (2.66) dưới dạng

$$\Delta v_f = 8\Delta v_m \tag{2.67}$$

Từ đó,  $n_{\nu}$  dọc theo biên rắn-lỏng được cho bởi

$$n_{v} = \exp\left(\frac{u_{0}}{4\theta}\right) \exp\left(\frac{-8P\Delta v_{m}}{\theta}\right).$$
(2.68)

Khi 100 GPa < P < 400 GPa, một số mô phỏng [3, 56] cho rằng thừa số  $\exp\left(\frac{-8P\Delta v_m}{\theta}\right)$  trong (2.68) giữ gần như không đổi và không nhạy với sự nén. Do đó, (2.64) có thể mô tả định tính sự tạo thành nút khuyết dọc theo đường cong nóng chảy ở áp suất cao. Tuy nhiên,  $n_v$  thu được từ (2.64) là quá cao. Bằng cách sử dụng số liệu mô phỏng, ta có  $\exp\left(\frac{-8P\Delta v_m}{\theta}\right) = 0,064$  đối với W [56] và  $\exp\left(\frac{-8P\Delta v_m}{\theta}\right) = 0,036$  đối với Cu [3]. Do đó, khai triển Taylor trong (2.65) không có giá trị và tính toán theo SMM trước đây theo mô hình khuyết tật [41] không thể dự đoán tính chất nóng chảy của tinh thể ở các điều kiện cực đoan.

Từ điều kiện cực tiểu của năng lượng tự do Helmholtz của hợp kim ở áp suất không hoặc thế nhiệt động Gibbs của hợp kim dưới tác dụng của áp suất suy ra nồng độ nút khuyết cân bằng của IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương như sau

$$n_{\nu}^{AC} = \exp\left(-\frac{g_{\nu}^{f}(AC)}{k_{Bo}T}\right) = n_{\nu}^{A} \exp\left(-\frac{c_{C}g_{\nu}^{f}(C)}{k_{Bo}T}\right), \ n_{\nu}^{A} = \exp\left(-\frac{\sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}}c_{X}g_{\nu}^{f}(X)}{k_{Bo}T}\right), \ g_{\nu}^{f}(X) = n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)} - \psi_{X}\right) + \left(B_{X} - 1\right)\psi_{X}, B_{X} \approx 1 + \frac{u_{0X}}{\psi_{X}}.$$
(2.69)

### 2.3. Các đại lượng nhiệt động

## 2.3.1. Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt

Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt (môđun nén khối) đối với IA AC thực được xác định bởi [103]

$$\chi_{TAC}^{R} = \frac{3\left(\frac{a_{AC}}{a_{0AC}}\right)^{3}}{2P + \frac{a_{AC}^{2}}{V_{AC}}\frac{1}{3N}\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{AC}^{R}}{\partial a_{AC}^{2}}\right)_{T}}, B_{TAC}^{R} = \frac{1}{\chi_{TAC}^{R}}, \Psi_{AC}^{R} = N\psi_{AC}^{R},$$

$$\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{AC}^{R}}{\partial a_{AC}^{R2}}\right)_{T} \approx N \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right)\right]c_{X}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} + n_{v}n_{1}c_{X}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T} \right\},$$

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^{2}u_{0X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} + \frac{\hbar\omega_{X}}{4k_{X}}\left[\frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial r_{1X}^{2}} - \frac{1}{2k_{X}}\left(\frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}}\right)^{2}\right],$$

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^{2}u_{0X}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T} + \frac{\hbar\omega_{X}^{(1)}}{4k_{X}^{(1)}}\left[\frac{\partial^{2}k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)2}} - \frac{1}{2k_{X}^{(1)}}\left(\frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}}\right)^{2}\right].$$
(2.70)

Ở đây,  $c_A = 1 - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$  đối với mạng BCC và  $c_A = 1 - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  đối với mạng FCC.  $\psi_X^{(1)}$ ,  $r_{1X}^{(1)}$ ,  $u_{0X}^{(1)}$ ,  $k_X^{(1)}$ ,  $\omega_X^{(1)}$  tương ứng là năng lượng tự do, khoảng lân cận gần nhất giữa 2 nguyên tử, năng lượng liên kết, thông số tinh thể và tần số dao động đối với một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 2.3.2. Hệ số dãn nở nhiệt

Hệ số dãn nở nhiệt đối với IA AC thực được xác định bởi [103]

$$\alpha_{TAC}^{R} = -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TAC}^{R}}{3a_{AC}}\frac{1}{3N}\frac{\partial^{2}\Psi_{AC}^{R}}{\partial\theta\partial a_{AC}},$$
  
$$\frac{1}{3N}\frac{\partial^{2}\Psi_{AC}}{\partial\theta\partial a_{AC}} \approx \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}}\left\{ \left[1-n_{v}n_{1}+n_{v}\left(B_{X}-1\right)\right]c_{X}\frac{1}{3}\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\partial r_{1X}}+n_{v}n_{1}c_{X}\frac{1}{3}\frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial\theta\partial r_{1X}^{(1)}}\right\},$$

$$\begin{aligned} \alpha_{TX} &= -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TX}}{3r_{1X}^{2}} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\theta}r_{IX}}, \\ \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\theta}r_{IX} &= \frac{Z_{X}^{2}}{2k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{IX}} + \frac{2\theta}{k_{X}^{2}} \left[ \frac{\gamma_{IX}}{3k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{IX}} \left( 2 + Y_{X}Z_{X}^{2} \right) - \frac{1}{6} \frac{\partial\gamma_{IX}}{\partial r_{IX}} \left( 4 + Y_{X} + Z_{X}^{2} \right) - \right. \\ &\left. - \left( \frac{2\gamma_{2X}}{k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{IX}} - \frac{\partial\gamma_{2X}}{\partial r_{IX}} \right) Y_{X}Z_{X}^{2} \right], Z_{X} = \frac{x_{X}}{\sinh x_{X}}, \\ \alpha_{TX}^{(1)} &= -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TX}^{(1)}}{3r_{IX}^{(1)2}} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial\theta\theta}r_{IX}^{(1)}, \\ &\left. \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial\theta\theta}r_{IX}^{(1)} = \frac{Z_{X}^{(1)2}}{2k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{IX}^{(1)}} + \frac{2\theta}{k_{X}^{(1)2}} \left[ \frac{\gamma_{IX}^{(1)}}{3k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{IX}^{(1)}} \left( 2 + Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{6} \frac{\partial\gamma_{IX}^{(1)}}{\partial r_{IX}^{(1)}} \left( 4 + Y_{X}^{(1)} + Z_{X}^{(1)2} \right) - \left( \frac{2\gamma_{2X}^{(1)}}{k_{X}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{IX}^{(1)}} - \frac{\partial\gamma_{2X}^{(1)}}{\partial r_{IX}^{(1)}} \right) Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right], Z_{X}^{(1)} = \frac{x_{X}^{(1)}}{\sinh x_{X}^{(1)}}, \end{aligned}$$

$$(2.71)$$

trong đó  $\alpha_{TX}$  là hệ dãn nở nhiệt của một nguyên tử X,  $\alpha_{TX}^{(1)}$  là hệ dãn nở nhiệt của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 2.3.3. Năng lượng

Khi áp dụng phương trình Gibbs-Helmholtz và biểu thức của năng lượng tự do (2.50), ta thu được năng lượng mạng tinh thể của IA AC thực như sau [103]

$$E_{AC}^{R} = N \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} E_{X} + n_{v}n_{1}c_{X} E_{X}^{(1)} \right\},$$

$$E_{X} = u_{0X} + E_{0X} + \frac{3\theta^{2}}{k_{X}^{2}} \left[ \gamma_{2X}Y_{X}^{2} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 2 + Z_{X}^{2} \right) - 2\gamma_{2X}Y_{X}Z_{X}^{2} \right], E_{0X} = 3\theta Y_{X},$$

$$E_{X}^{(1)} = u_{0X}^{(1)} + E_{0X}^{(1)} + \frac{3\theta^{2}}{k_{X}^{(1)2}} \left[ \gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)2} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 2 + Z_{X}^{(1)2} \right) - 2\gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right], E_{0X} = 3\theta Y_{X}^{(1)}, \quad (2.72)$$

trong đó  $E_X$  là năng lượng của một nguyên tử X,  $E_X^{(1)}$  là năng lượng của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 2.3.4. Entrôpi

Entrôpi của IA AC thực được xác định bởi  $S_{AC}^{R} = \frac{E_{AC}^{R} - \Psi_{AC}^{R}}{T}$  và bằng [103]  $S_{AC}^{R} = N \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X}S_{X} + n_{v}n_{1}c_{X}S_{X}^{(1)},$ 

$$S_{X} = S_{0X} + \frac{3k_{Bo}\theta}{k_{X}^{2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 4 + Y_{X} + Z_{X}^{2} \right) - 2\gamma_{2X}Y_{X}Z_{X}^{2} \right], S_{0X} = 3k_{Bo}\theta \left[ Y_{X} - \ln(2\sinh x_{X}) \right],$$
  

$$S_{X}^{(1)} = S_{0X}^{(1)} + \frac{3k_{Bo}\theta}{k_{X}^{(1)2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 4 + Y_{X}^{(1)} + Z_{X}^{(1)2} \right) - 2\gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right],$$
  

$$S_{0X}^{(1)} = 3k_{Bo}\theta \left[ Y_{X}^{(1)} - \ln(2\sinh x_{X}^{(1)}) \right], \qquad (2.73)$$

trong đó  $S_x$  là entrôpi của một nguyên tử X,  $S_x^{(1)}$  là entrôpi của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

## 2.3.5. Nhiệt dung đẳng tích

Nhiệt dung đẳng tích đối với IA AC thực được cho bởi 
$$C_{V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V}$$
 và có dạng [103]  

$$C_{VAC}^{R} = N \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X}C_{VX} + n_{v}n_{1}c_{X}C_{VX}^{(1)} \right\},$$

$$C_{VX} = 3k_{Bo} \left\{ Z_{X}^{2} + \frac{2\theta}{k_{X}^{2}} \left( 2\gamma_{2X} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \right) Y_{X}Z_{X}^{2} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 1 + Z_{X}^{2} \right) - \gamma_{2X} \left( Z_{X}^{4} + Y_{X}^{2}Z_{X}^{2} \right) \right] \right\},$$

$$C_{VX}^{(1)} = 3k_{Bo} \left\{ Z_{X}^{(1)2} + \frac{2\theta}{k_{X}^{(1)2}} \left( 2\gamma_{2X}^{(1)} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \right) Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 1 + Z_{X}^{2} \right) - \gamma_{2X}^{(1)} \left( Z_{X}^{(1)4} + Y_{X}^{(1)2}Z_{X}^{(1)2} \right) \right] \right\}, (2.74)$$

trong đó  $C_{vx}$  là nhiệt dung đẳng tích của một nguyên tử X,  $C_{vx}^{(1)}$  là nhiệt dung đẳng tích của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 2.3.6. Nhiệt dung đẳng áp

Nhiệt dung đẳng áp của IA AC thực bằng [103]

$$C_{PAC}^{R} = C_{VAC}^{R} + \frac{9TV_{AC}\alpha_{TAC}^{R2}}{\chi_{TAC}^{R}}.$$
 (2.75)

## 2.3.7. Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt

Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt đối với IA AC thực là [103]

$$\chi_{SAC}^{R} = \frac{C_{VAC}^{R}}{C_{PAC}^{R}} \chi_{TAC}^{R}, B_{SAC}^{R} = \frac{1}{\chi_{SAC}^{R}}.$$
(2.76)

# 2.3.8. Thông số Gruneisen

Thông số Gruneisen đối với IA AC thực có dạng [103]

$$\gamma_{GAC}^{R} = \frac{3\alpha_{TAC}^{R}V_{AC}}{\chi_{TAC}^{R}C_{VAC}^{R}}.$$
(2.77)

# 2.4. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của hợp kim xen kẽ AuSi và PtSi 2.4.1. Thế tương tác giữa các nguyên tử trong hợp kim xen kẽ

Trước khi tính số ta xem xét một số loại thể điển hình giữa các nguyên tử của kim loại và hợp kim.

Thể tương tác van der Waals có dạng [68]

$$\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots, (2.78)$$

trong đó  $C_6, C_8, C_{10}, \dots$  là các hằng số dương. Các số hạng trong (2.78) mô tả các tương tác lưỡng cực, tương tác lưỡng cực - tứ cực, ... Thế này gần đúng có dạng  $r^{-6}$  và có hiệu lực trên khoảng cách lớn hơn nhiều kích thước nguyên tử.

Thế Morse là một thế tương tác cặp và có dạng [87, 98])

$$\varphi(r) = D \left[ e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right], \qquad (2.79)$$

trong đó  $\alpha$  có thứ nguyên của nghịch đảo khoảng cách, *D* có thứ nguyên của năng lượng và có đơn vị là eV,  $D = -\varphi(r_0)$ ,  $r_0$  là vị trí cân bằng của hai nguyên tử. Thế tương tác cặp này thường được sử dụng cho kim loại.

Thế Buckingham đối với nguyên tử đối xứng cầu có dạng

$$\varphi(r) = \frac{6m\varepsilon}{m-6} \left\{ \frac{1}{m} \exp\left[ -m\left(\frac{r}{r_0} - 1\right) \right] - \frac{1}{6} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right\}$$
(2.80)

Thế Lennard-Jones 6-m đối với nguyên tử đối xứng cầu có dạng

$$\varphi(r) = \frac{6m\varepsilon}{m-6} \left\{ \frac{1}{m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{1}{6} \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}.$$
(2.81)

Trong (2.80) và (2.81),  $r_0$  là khoảng cách tương ứng với cực tiểu của thế năng,  $\varepsilon$  là độ sâu hố thế năng và *m* là thông số. Một dạng quen thuộc là thế Lennard-Jones 6-12

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \qquad (2.82)$$

Tổng quát hóa của thế Lennard-Jones 6-12 là thế Mie-Lennard-Jones (MLJ) n-m

$$\varphi(r) = c(n,m) \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right], \ c(n,m) = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{m}{n-m}} - \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{n-m}}.$$
(2.83)

Theo các công trình nghiên cứu, *n* và *m* có thể lấy nhiều giá trị khác nhau như n = 12,13,...,18; m = 6, 7, 8,... (n > m). (2.83) thường được viết dưới dạng [63]

$$\varphi(r) = \frac{D}{n-m} \left[ m \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right].$$
(2.84)

Ở đây,  $r_0$  là khoảng cách ứng với thế năng cực tiểu bằng - *D*, *m*, *n* là các hằng số và được xác định bằng kinh nghiệm dựa trên cơ sở số liệu thực nghiệm. Thế MLJ *n-m* gồm hai thành phần ứng với tương tác hút và tương tác đẩy. Khi  $r > r_0$ , các nguyên tử hút nhau, tương tác hút đóng vai trò quan trọng. Còn khi  $r < r_0$ , các nguyên tử đẩy nhau, tương tác đẩy chiếm ưu thế. Đó là thế tương tác cặp. Trong hầu hết các tính toán về tính chất nhiệt động, đàn hồi, nóng chảy của các kim loại, hợp kim nhị nguyên và tam nguyên bởi SMM, thường sử dụng thế MLJ *n-m* đối với các tương tác giữa các nguyên tử A và C trong IA AC, có thể tính gần đúng

$$\varphi_{A-C} = \frac{1}{2} (\varphi_{A-A} + \varphi_{C-C})$$
(2.85)

hoặc cũng dùng thế MLJ [22]

$$\varphi(r) = \frac{\overline{D}}{\overline{n} - \overline{m}} \left[ \overline{m} \left( \frac{\overline{r_0}}{r} \right)^n - \overline{n} \left( \frac{\overline{r_0}}{r} \right)^{\overline{m}} \right], \overline{D_{A-C}} = \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{C-C}}, \overline{r_{0A-C}} = \frac{1}{2} \left( \overline{r_{0A-A}} + \overline{r_{0C-C}} \right)$$
(2.86)

Sự phù hợp tốt giữa tính toán bởi SMM so với thực nghiệm và các tính toán khác đối với hợp kim xen kẽ chứng tỏ thế tương tác cặp là quan trọng và thế MLJ *n-m* đủ để mô tả tính chất vật lí của hợp kim xen kẽ. Hơn nữa, thế này đã được nhiều nhà khoa học áp dụng và cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm. Chính vì vậy, khi tính số cho các IA nhị nguyên và tam nguyên với cấu trúc lập phương, chúng tôi sử dụng thế Mie-Lennard-Jones (MLJ) n-m (2.84).

Các thông số thế MLJ đối với các tương tác Au-Au, Pt-Pt, Si-Si được cho trong Bảng 2.1. Tương tác giữa các nguyên tử khác loại trong hợp kim được làm gần đúng như sau

$$\varphi_{\text{Au-Si}} \approx \frac{1}{2} \left( \varphi_{\text{Au-Au}} + \varphi_{\text{Si-Si}} \right); \ \varphi_{\text{Pt-Si}} \approx \frac{1}{2} \left( \varphi_{\text{Pt-Pt}} + \varphi_{\text{Si-Si}} \right).$$
(2.87)

Tương tác	т	n	D (10 <sup>-16</sup> erg)	$r_{\theta}$ (10 <sup>-10</sup> m)
Au-Au	5,5	10,5	4683	2,8751
Pt-Pt	5	9,2	9914,196	2,7689
Si-Si	6	12	45128,34	2,295

Bảng 2.1. Các thông số thế MLJ [63]

### 2.4.2. Kết quả tính số đối với các đại lượng nhiệt động của AuSi, PtSi

Để áp dụng tính số các đại lượng nhiệt động của IA AC có khuyết tật với cấu trúc FCC theo các biểu thức giải tích thu được ở trên, ta làm như sau:

1. Xác định khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử kim loại chính trong IA AC có khuyết tật ở nhiệt độ T và áp suất P giống như đối với IA AC lí tưởng theo các công thức từ (2.2) đến (2.20) hoặc từ (2.21) đến (2.39) cùng (2.42) và (2.43).

2. Xác định nồng độ nút khuyết cân bằng của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.68).

3. Xác định hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.70).

4. Xác định hệ số dãn nở nhiệt của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.71).

5. Xác định nhiệt dung đẳng tích của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.74).

6. Xác định nhiệt dung đẳng áp của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.75).

7. Xác định hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.76).

8. Xác định entrôpi của IA AC có khuyết tật theo công thức (2.73).

Trong tính số cho Au, AuSi, Pt, PtSi để tính đến ảnh hưởng của nút khuyết, khoảng nhiệt độ tính toán được tính từ 400 K đến 1200 K đối với Au, AuSi, từ 400 K đến 2000 K đối với Pt, PtSi (dưới nhiệt độ nóng chảy của kim loại và hợp kim), khoảng áp suất nghiên cứu từ 0 đến 12 GPa đố i với Au, AuSi và từ 0 đến 80 GPa đối với Pt, PtSi và khoảng nồng độ nguyên tử xen kẽ Si từ 0 đến 5%. Trong so sánh thường chỉ có số liệu thực nghiệm của hệ số dãn nở nhiệt và nhiệt dung đẳng áp ở áp suất không. Thường các thông số thế MLJ n-m được lấy từ công trình [63].

Các kết quả tính số đối với các đại lượng nhiệt động của Au, AuSi, Pt và PtSi được cho trong các bảng từ Bảng 2.2 đến Bảng 2.6 và được minh họa trên các hình vẽ từ Hình 2.3 đến Hình 2.14.

Đại lượng	T(K) csi	800	900	1000	1100	1200	1300
	0	0,0786	0,1930	0,3942	0,7035	1,1341	1,6892
$n(10^{-3})$	0,01	0,0368	0,0989	0,2170	0,4112	0,6970	1,0843
$n_{v}(10)$	0,03	0,0081	0,0259	0,0657	0,1404	0,2633	0,4467
	0,05	0,0017	0,0068	0,0199	0,0479	0,0995	0,1841
	0	2,8756	2,8801	2,8848	2,8897	2,8946	2,8997
$a(10^{-10} \text{m})$	0,01	2,8876	2,8919	2,8962	2,9007	2,9052	2,9099
	0,03	2,9119	2,9153	2,9189	2,9226	2,9263	2,9302
(LT)	0,05	2,9360	2,9388	2,9416	2,9445	2,9474	2,9505
	0	2,8728	2,8774	2,8821	2,8869	2,8918	2,8969
$a(10^{-10} \text{m})$	0,01	2,8849	2,8891	2,8934	2,8978	2,9024	2,9070
	0,03	2,9091	2,9126	2,9162	2,9198	2,9235	2,9273
(KT)	0,05	2,9333	2,9360	2,9388	2,9417	2,9446	2,9475
	0	17,1955	17,8112	18,4664	19,1665	19,9175	20,7268
$a_{\tau}$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	0,01	16,2436	16,7416	17,2641	17,8149	18,3981	19,0180
(LT)	0,03	14,5695	14,8857	15,2073	15,5370	15,8772	16,2299
(21)	0,05	13,1462	13,3324	13,5138	13,6933	13,8728	14,0539
	0	17,2141	17,8321	18,4909	19,1966	19,9554	20,7751
$\alpha_{\tau}(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	16,2603	16,7597	17,2843	17,8383	18,4261	19,0523
(KT)	0,03	14,5838	14,9005	15,2228	15,5537	15,8956	16,2507
(111)	0,05	13,1586	13,3451	13,5267	13,7067	13,8869	14,0689
С	0	26,7595	27,0936	27,4498	27,8326	28,2463	28,6959
$(\mathbf{I} - \mathbf{I} \mathbf{K})$	0,01	26,6727	26,9912	27,3224	27,6704	28,0385	28,4299
(J/mol.K)	0,03	26,5389	26,8413	27,1426	27,4469	27,7570	28,0749
(L1)	0,05	26,4485	26,7502	27,0411	27,3265	27,6095	27,8923
C-	0	26,7615	27,0987	27,4606	27,8523	28,2787	28,7454
$(\mathbf{I}_{p})$	0,01	26,6736	26,9938	27,3283	27,6818	28,0580	28,4608
(J/MOI.K)	0,03	26,5391	26,8420	27,1444	27,4507	27,7643	28,0873
(K1)	0,05	26,4486	26,7504	27,0417	27,3279	27,6123	27,8975

**Bảng 2.2.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với Au, AuSi lí tưởng (LT) và Au, AuSi có khuyết tật (KT) ở P = 0



**Hình 2.7.**  $\alpha_T(P, c_{Si})$  đối với AuSi (LT) và AuSi (KT) tại T = 1200 K

**Hình 2.8.**  $C_P(T, c_{Si})$  đối với AuSi (LT) và AuSi (KT) tại P = 12 GPa



và AuSi (KT) tai *T* = 1200 K



Đối với kim loại chính Au trong AuSi tại áp suất không trong khoảng nhiệt độ từ 800 K đến 1300 K, nồng độ nút khuyết cân bằng  $n_v$  tăng từ 10<sup>-5</sup> đến 10<sup>-3</sup>. Điều này phù hợp với thực nghiệm và kết quả của [37] (xem Hình 2.10). Khi thêm nguyên tử xen kẽ Si,  $n_v$  giảm rõ rệt theo nồng độ Si. Chẳng hạn như tại P = 0, T = 800 K khi  $c_{Si} = 0$ ,  $n_v = 7,86.10^{-5}$  nhưng khi  $c_{Si} = 5\%$ ,  $n_v = 1,7.10^{-6}$  (Bảng 2.2), nghĩa là  $n_v$  giảm 4 lần. Đó là do hệ số xếp chặt của AuSi là 83,5% và nó lớn hơn nhiều so với hệ số xếp chặt của Au là 74%. Vì thế, các nguyên tử sẽ bị hạn chế sự di chuyển trong một khoảng không gian hẹp nên khó dịch chuyển hơn để tạo thành nút khuyết. Bên cạnh đó,  $n_v$  của cả Au và AuSi đều bị ảnh hưởng mạnh của áp suất P và nhiệt độ T. Khi P (hoặc T) tăng, các thăng giáng tăng mạnh hơn và làm cho  $n_v$  cũng tăng mạnh. Chẳng hạn như tại P = 0 khi T tăng từ 800 K đến 1300 K,  $n_v$  của Au tăng hơn 100 lần và kết quả tương tự đối với AuSi. Kết quả này phù hợp với thực nghiệm. Do ở vùng T và P cao, ảnh hưởng của  $n_v$  lên tính chất cơ nhiệt của tinh thể là đáng kể.

Các kết quả nói trên cũng đúng đối với Pt và PtSi trên Bảng 2.3 và các hình vẽ từ Hình 2.11 đến Hình 2.14.

Đại lượng	T(K) csi	800	900	1000	1100	1200	1300
	0	0,0203	0,3461	2,2748	8,6705	35,2858	92,6204
$n(10^{-5})$	0,01	0,0091	0,1843	1,3551	5,5993	24,8526	69,4550
$n_{v}(10)$	0,03	0,0018	0,0522	0,4809	2,3351	12,3287	39,0569
	0,05	0,0003	0,0148	0,1706	0,9738	6,1159	21,9630
	0	2,7496	2,7556	2,7617	2,7680	2,7779	2,7882
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,7624	2,7680	2,7736	2,7794	2,7885	2,7979
(LT)	0,03	2,7881	2,7927	2,7974	2,8022	2,8097	2,8175
	0,05	2,8137	2,8174	2,8211	2,8249	2,8308	2,8370
	0	2,7460	2,7520	2,7581	2,7643	2,7740	2,7842
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,7589	2,7644	2,7700	2,7757	2,7846	2,7940
(KT)	0,03	2,7846	2,7891	2,7938	2,7985	2,8059	2,8136
	0,05	2,8103	2,8139	2,8176	2,8213	2,8272	2,8332
	0	11,1525	11,6347	12,1486	12,7023	13,6231	14,6774
$\alpha_T \left( 10^{-6} \mathrm{K}^{-1} \right)$	0,01	10,7080	11,1167	11,5420	11,9920	12,7252	13,5447
(LT)	0,03	9,9041	10,1936	10,4779	10,7667	11,2183	11,7010
	0,05	9,1968	9,3958	9,5753	9,7477	10,0042	10,2653
	0	11,1672	11,6500	12,1648	12,7198	13,6445	14,7065
$\alpha_T \left( 10^{-6} \mathrm{K}^{-1} \right)$	0,01	10,7219	11,1312	11,5572	12,0080	12,7439	13,5688
(KT)	0,03	9,9165	10,2064	10,4911	10,7804	11,2334	11,7188
	0,05	9,2080	9,4072	9,5870	9,7596	10,0167	10,2793
	0	25,9063	26,2641	26,6390	27,0428	27,7205	28,5090
$C_P(\mathrm{J}/\mathrm{mol.K})$	0,01	25,8669	26,2381	26,6108	26,9998	27,6310	28,3376
(LT)	0,03	25,7992	26,2044	26,5890	26,9597	27,5361	28,1418
	0,05	25,7440	26,1911	26,5741	26,9379	27,5263	28,0886
	0	25,9063	26,2642	26,6397	27,0453	27,7306	28,5362
$C_{P}(J/mol.K)$	0,01	25,8669	26,2382	26,6113	27,0015	27,6382	28,3577
(KT)	0,03	25,7992	26,2045	26,5894	26,9604	27,5397	28,1531
	0,05	25,7440	26,1912	26,5743	26,9383	27,5282	28,0949

**Bảng 2.3.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với Pt, PtSi (LT) và Pt, PtSi (KT) ở P = 0



50



Điều khác biệt là ở cùng một điều kiện vật lí thì  $n_v$  của PtSi tương ứng thấp hơn  $n_v$  của AuSi. Cụ thể là tại cùng P = 8 GPa, T = 1200 K,  $c_{Si} = 1\%$  thì  $n_v = 9,137.10^{-4}$ (Hình 2.3) đối với AuSi và  $n_v = 1,582.10^{-5}$  đối với PtSi, nghĩa là  $n_v$  nhỏ hơn 58 lần. Tai P = 0, nhiêt đô nóng chảy của Au là 1337 K và nhiêt đô nóng chảy của Pt là 2057 K. Điều đó có nghĩa là so với các nguyên tử Au thì các nguyên tử Pt liên kết chặt hơn với mạng tinh thể, cản trở sự hình thành nút khuyết. Bên cạnh đó, việc thêm vào Si làm cho n<sub>v</sub> trong PtSi giảm mạnh hơn so với n<sub>v</sub> trong AuSi. Chẳng hạn như đối với PtSi tại P = 0, T = 800 K khi  $c_{\text{Si}} = 0$ ,  $n_v = 2,03.10^{-7}$  và khi  $c_{\text{Si}} = 5\%$ ,  $n_v = 3.10^{-9}$  (Bảng 2.3) nghĩa là  $n_v$  giảm 68 lần trong khi ở cùng điều kiện đối với AuSi (Bảng 2.2),  $n_v$  chỉ giảm 46 lần. Điều này là do sự khác nhau về hệ số xếp chặt của hai hợp kim. Hệ số xếp chặt của AuSi là 83,5% và hệ số xếp chặt của PtSi là 84,5% (xét các ô mạng có xuất hiện nguyên tử xen kẽ). Mặc dù PtSi có  $n_v$  thấp nhưng do ta xem xét PtSi trên một khoảng T và P rất rộng lên tới 2000 K và 80 GPa nên ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất cơ nhiệt của tinh thể là quan trọng.

Tiếp theo, xét ảnh hưởng của  $n_v$  lên khoảng lân cận gần nhất trung bình (*a*), hệ số dãn nở nhiệt  $\alpha_T$  và nhiệt dung đẳng áp  $C_P$  của AuSi và PtSi. Đối với các đại lượng này của AuSi và PtSi, có một số quy luật chung. Khi *T* tăng, các đại lượng này đều tăng, đặc biệt là  $\alpha_T$ . Khi *P* tăng, các đại lượng này đều giảm. Tuy nhiên, khi xét đến ảnh hưởng của nồng độ  $c_{Si}$  và  $n_v$  thì xuất hiện một số sự khác biệt. Khi  $c_{Si}$  tăng, *a* tăng (nghĩa là mạng bị biến dạng mạnh) nhưng  $\alpha_T$  giảm (nghĩa là tính đối xứng của hàm thế trở nên cao hơn) và  $C_P$  cũng giảm. *a* của IA có nút khuyết tương ứng nhỏ hơn *a* trong IA lí tưởng. Đối với AuSi, *a* thay đổi tối đa 0,24% còn đối với PtSi, *a* thay đổi tối đa 0,37%.  $\alpha_T$ ,  $C_P$  của IA có nút khuyết tương ứng lớn hơn  $\alpha_T$ ,  $C_P$  của IA lí tưởng.  $\alpha_T$  của AuSi tăng tối đa 0,32%, còn  $\alpha_T$  của PtSi tăng tối đa 1,54%.  $C_P$  của AuSi tăng tối đa 0,25%, còn  $C_P$  của PtSi tăng tối đa 2,91%. Khi *T* và *P* càng cao,  $c_{Si}$  càng nhỏ thì ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất cơ nhiệt của tinh thể càng mạnh.

Để chứng tỏ độ tin cậy trong các kết quả tính số trên, xét trường hợp giới hạn khi  $c_{Si}$  →0. Khi đó, các kết quả tính số đối với AuSi trở thành các kết quả tính số kim loại Au như trong Bảng 2.4 và Bảng 2.5

<i>T</i> (K)	400	500	600	700	800	1000	1200
$\alpha_T$ (LT)-SMM (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	15,0	15,5	16,0	16,6	17,1955	18,4664	19,9175
$\alpha_T$ (KT)-SMM (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	15,0	15,5	16,0	16,6	17,2141	18,4909	19,9554
$\alpha_T$ -TN [2] (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	14,5	15,0	15,4	15,9	16,5	17,9	19,5

**Bảng 2.4.** Sự phụ thuộc của hệ số dãn nở nhiệt vào nhiệt độ đối với Au tại P = 0

<i>T</i> (K)	400	500	600	700	800	1000	1200
C <sub>p</sub> (LT)-SMM (J/mol.K)	25,5642	25,8571	26,15	26,4847	26,7595	27,4498	28,2463
C <sub>P</sub> (KT)-SMM (J/mol.K)	25,5642	25,8571	26,15	26,4847	26,7615	27,4606	28,2787
C <sub>P</sub> -TN [2] (J/mol.K)	25,8571	26,2755	26,7776	27,2797	27,8236	28,8696	29,9156

**Bảng 2.5.** Sự phụ thuộc của nhiệt dung đẳng áp vào nhiệt độ đối với Au tại P = 0

Đối với Au, sai số cực đại giữa tính toán và thực nghiệm [2] là 4,4% đối với  $\alpha_T$  tại 700 K và 5,4% đối với  $C_P$  tại 1200 K, nghĩa là có sự phù hợp tốt giữa tính toán và thực nghiệm trong một khoảng nhiệt độ rộng. Kết quả tính toán đối với  $C_P$  của Au có nút khuyết tốt hơn kết quả tính toán đối với  $C_P$  của Au lí tưởng. Tuy nhiên, kết quả tính toán đối với  $\alpha_T$  của Au có nút khuyết kém hơn kết quả tính toán đối với  $\alpha_T$  của Au lí tưởng mặc dù vẫn trong phạm vi sai số cho phép. Nếu làm gần đúng tới các mômen bậc cao hơn thì mô hình lý thuyết của chúng tôi sẽ tốt hơn.

<i>T</i> (K)	500	600	700	800	1000	1200
$C_P(LT)$ -SMM (J/mol.K)	25,3132	25,5224	25,6898	25,9063	26,6390	27,7205
$C_P$ (KT)-SMM (J/mol.K)	25,3132	25,5224	25,6898	25,9063	26,6397	27,7306
<i>C</i> <sub><i>P</i></sub> -TN [100] (J/mol.K)	26,9868	27,4889	28,0328	28,5767	29,6645	30,7942

**Bảng 2.6.** Sự phụ thuộc của nhiệt dung đẳng áp vào nhiệt độ đối với Pt tại P = 0

Đối với Pt cũng có kết quả tương tự trên Bảng 2.6. Kết quả tính toán đối với  $C_P$  của Pt có nút khuyết tốt hơn kết quả tính toán đối với  $C_P$  của Pt lí tưởng. Khi nhiệt độ càng cao thì sai số giữa tính toán và thực nghiệm [100] càng lớn nhưng sai số cực đại chỉ đến 15%. Do đó, kết quả tính toán thu được đảm bảo độ tin cậy.

## Kết luận chương 2

Từ mô hình và lý thuyết nhiệt động của IA AC lí tưởng với cấu trúc lập phương được thiết lập bởi SMM, chúng tôi xây dựng lý thuyết nhiệt động của IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương. Cụ thể là chúng tôi đã rút ra các biểu thức giải tích tổng quát của độ dời của hạt khỏi nút mạng, khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử, nồng độ nút khuyết cân bằng, năng lượng tự do Helmholtz, các đại lượng nhiệt động như hệ số dãn nở nhiệt, các hệ số nén đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, các môđun đàn hồi đẳng nhiệt và đoạn nhiệt, năng lượng, entrôpi, các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp, thông số Gruneisen phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với các IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương.

Áp dụng kết quả lý thuyết, thế Mie-Lennard-Jones *n-m*, phương pháp quả cầu phối vị, chúng tôi thực hiện tính số đối với các kim loại Au, Pt và các hợp kim AuSi, PtSi. Các kết quả tính toán cho các đại lượng nhiệt động của hợp kim có khuyết tật phù hợp với các kết quả tính toán đối với hợp kim lí tưởng. Trong trường hợp khi nồng độ nguyên tử xen kẽ bằng không, ta thu được các đại lượng nhiệt động của Au, Pt có khuyết tật gần với thực nghiệm hơn so với trường hợp của Au, Pt lí tưởng. Đó là cơ sở để chứng tỏ các kết quả tính toán tính chất nhiệt động của các IA AuSi, PtSi có khuyết tật là phù hợp. Đối với IA có khuyết tật, nồng độ nút khuyết cân bằng tăng theo nhiệt độ và giảm khi nồng độ nguyên tử xen kẽ tăng. Dưới ảnh hưởng của nồng độ nút khuyết cân bằng, các đại lượng nhiệt động của IA có khuyết tật vẫn giữ nguyên tính chất như đối với trường hợp lí tưởng. Tuy nhiên các giá trị của chúng có sự thay đổi nhất định so với trường hợp lí tưởng.

Trên cơ sở các kết quả lý thuyết nhiệt động của IA AC có khuyết tật thu được trong chương này, chúng tôi xây dựng lý thuyết nhiệt động của IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương trong chương 3.

# CHƯỜNG 3 TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA HỢP KIM XEN KẼ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CÂU TRÚC LẬP PHƯỜNG

Như đã trình bày ở Chương 2 đối với hệ hai thành phần (IA AC), chương này chúng tôi sử dụng SMM và phương pháp quả cầu phối vị để nghiên cứu hợp kim xen kẽ tam nguyên (hợp kim thay thế AB xen kẽ nguyên tử C) có khuyết tật. Bằng cách xây dựng các biểu thức giải tích tổng quát của năng lượng tự do, độ dời của hạt khỏi nút mạng, khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử, nồng độ nút khuyết cân bằng, các đại lượng nhiệt động của IA ABC. Khi nồng độ nguyên tử thay thế B bằng không, lý thuyết nhiệt động của IA ABC thu được trở thành lý thuyết nhiệt động của IA AC. Để chứng minh sự đúng đắn của các biểu thức giải tích trên, chúng tôi thực hiện tính số cho các biểu thức giải tích đó. Cụ thể tính số cho IA AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi và VWSi đối với nồng độ nút khuyết cân bằng, hệ số dãn nở nhiệt, nhiệt dụng đẳng áp. Kết quả thu được phù hợp tốt với kết quả tính số của kim loại và IA AC.

Một phần nội dung chương này được công bố trong [CT1, CT4, CT6].

3.1. Hợp kim xen kẽ tam nguyên lí tưởng với cấu trúc lập phương

3.1.1. Mô hình hợp kim



Hình 3.1. Mô hình IA ABC với cấu trúc FCC

Mô hình IA ABC với cấu trúc FCC, nguyên tử thay thế B thay thế cho nguyên tử kim loại chính A gọi là  $A_1$  nằm ở tâm mặt, nguyên tử xen kẽ C nằm ở tâm khối và nguyên tử kim loại chính A gọi là  $A_2$  nằm ở các đỉnh của ô cơ sở lập phương (Hình 3.1).



Hình 3.2. Mô hình IA ABC với cấu trúc BCC

Mô hình IA ABC với cấu trúc BCC, nguyên tử thay thế B thay thế cho nguyên tử kim loại chính A gọi là A<sub>1</sub> nằm ở tâm khối, nguyên tử xen kẽ C nằm ở tâm mặt và nguyên tử kim loại chính A gọi là A<sub>2</sub> nằm ở các đỉnh của ô cơ sở lập phương (Hình 3.2). **3.1.2. Năng lượng tự do Helmholt***z* 

Năng lượng tự do Helmholtz của IA ABC lí tưởng với cấu trúc lập phương ứng với một nguyên tử thỏa mãn điều kiện nồng độ  $c_c \ll c_B \ll c_A$  được xác định bởi [103]

$$\Psi_{ABC} = \Psi_{AC} + Nc_{B} (\psi_{B} - \psi_{A}) + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC} =$$

$$= N (c_{A}\psi_{A} + c_{C}\psi_{C} + c_{A_{1}}\psi_{A_{1}} + c_{A_{2}}\psi_{A_{2}} + c_{B}\psi_{B} - c_{B}\psi_{A}) + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC} =$$

$$= N [(c_{A} - c_{B})\psi_{A} + c_{B}\psi_{B} + c_{C}\psi_{C} + c_{A_{1}}\psi_{A_{1}} + c_{A_{2}}\psi_{A_{2}}] + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC} =$$

$$= N \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} c_{X}\psi_{X} + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC}, \qquad (3.1)$$

trong đó *N* là số nguyên tử của IA ABC,  $\Psi_{AC}$  là năng lượng tự do Helmholtz của IA AC với cấu trúc lập phương và có dạng (2.1),  $\Psi_X$  (X = A, B, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) là năng lượng tự do Helmholtz của một nguyên tử X,  $S_c^{ABC}$  là entrôpi cấu hình của IA ABC,  $S_c^{AC}$  là entrôpi cấu hình của IA AC,  $c_A = 1 - c_B - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$  đối với mạng BCC và  $c_A = 1 - c_B - 15c_C$ ,  $c_A = 1 - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  đối với mạng FCC.

## 3.1.3. Năng lượng liên kết và các thông số hợp kim

Các biểu thức của năng lượng liên kết  $u_0$  và các thông số tinh thể  $k, \gamma_1, \gamma_2, \gamma$ đối với các nguyên tử C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> của IA AC trong IA ABC với cấu trúc BCC có dạng các công thức từ (2.2) đến (2.20) [103].

Các biểu thức của năng lượng liên kết  $u_0$  và các thông số tinh thể k,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma$  đối với các nguyên tử C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> của IA AC trong IA ABC với cấu trúc FCC có dạng các công thức từ (2.21) đến (2.39) [103].

### 3.1.4. Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử

Khoảng lân cận gần nhất trung bình  $a_{AC} \equiv \overline{r_{1A}^{AC}(P,T)}$  giữa 2 nguyên tử A trong IA AC với cấu trúc lập phương ở áp suất *P* và nhiệt độ *T* được xác định như các công thức từ (2.41) đến (2.43).

Khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa 2 nguyên tử A trong IA ABC thực với cấu trúc lập phương tại áp suất *P* và nhiệt độ *T* được xác định bởi

$$a_{ABC} = c_{AC}a_{AC}\frac{B_{RAC}^{R}}{B_{T}^{R}} + c_{B}r_{IB}\frac{B_{RB}^{R}}{B_{T}^{R}}, \overline{B_{T}^{R}} = c_{AC}B_{TAC}^{R} + c_{B}B_{TB}^{R}, c_{AC} = c_{A} + c_{C}, a_{ABC} \equiv \overline{r_{IA}^{ABC}(P,T)},$$

$$B_{TAC}^{R} = \frac{1}{\chi_{TAC}^{R}} = \frac{2P + \frac{a_{AC}^{2}}{V_{AC}}\frac{1}{3N_{AC}}\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{AC}^{R}}{\partial a_{AC}^{2}}\right)_{T}}{3\left(\frac{a_{AC}}{a_{0AC}}\right)^{3}}, B_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}{3\left(\frac{r_{IB}}{\partial a_{0AC}}\right)^{3}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}{3\left(\frac{r_{IB}}{\partial a_{AC}}\right)^{3}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}{3\left(\frac{r_{B}}{\partial r_{AC}}\right)^{3}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}, \beta_{TB}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}}\right)_{T}}}, \beta_{T}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{V_{B}}\frac{1}{3\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{B}^{R}}{\partial r_{IB}^{2}\right)_{T}}}, \beta_{T}^{R} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{\chi_{TB}^{R}}} = \frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{\chi_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IA}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IA}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IA}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IB}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IA}^{2}}{\eta_{TB}^{R}}\frac{1}{2P + \frac{r_{IA}^{2}$$

Ở đây, phép lấy tổng trong biểu thức của  $\left(\frac{\partial^2 \psi_{AC}}{\partial a_{AC}^2}\right)_T$  được thực hiện theo A, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>.

X trong biểu thức của  $\frac{1}{3} \left( \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial a_x^2} \right)_T$  có thể là A, B, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>.

### 3.2. Họp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương

#### 3.2.1. Năng lượng tự do Helmholtz

Xét IA ABC với cấu trúc lập phương và số nguyên tử là  $N = N_A + N_B + N_C$ thỏa mãn

$$c_{c} = \frac{N_{c}}{N} << c_{B} = \frac{N_{B}}{N} << c_{A} = \frac{N_{A}}{N}.$$
(3.3)

Năng lượng tự do  $\psi_{ABC}$  của IA ABC lí tưởng ứng với một nguyên tử được xác định từ (3.1). Khi trong mạng có *n* nút khuyết ở các nút mạng, năng lượng tự do của IA ABC thực ứng với một nguyên tử có dạng

$$\psi_{ABC}^{R} = \psi_{ABC} + ng_{v}^{f}(ABC) - \frac{TS_{c}^{ABC*}}{N}, \qquad (3.4)$$

trong đó  $S_c^{ABC^*}$  là entrôpi cấu hình của hỗn hợp các nguyên tử A, B, C và nút khuyết,  $g_v^f(ABC)$  là sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs ứng với một nguyên tử của IA ABC có khuyết tật để tạo thành một nút khuyết và được xác định theo sự phân bố nồng độ nguyên tử

$$g_{\nu}^{f}(ABC) = \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} c_{X} g_{\nu}^{f}(X), \qquad (3.5)$$

trong đó  $g_{\nu}^{f}(X)$  là sự thay đổi thế nhiệt động Gibbs ứng với một nguyên tử của vật liệu X có khuyết tật để tạo thành một nút khuyết. Phép lấy tổng trong (3.5) được thực hiện theo A, B, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>. Trong phép gần đúng một quả cầu phối vị,

$$g_{\nu}^{f}(X) = n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)} - \psi_{X}\right) + \Delta\psi_{X}, \ \Delta\psi_{X} = \left(B_{X} - 1\right)\psi_{X}, B_{X} \approx 1 + \frac{u_{0X}}{\psi_{X}}$$
(3.6)

Ở đây,  $n_1$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất,  $\psi_X^{(1)}$  là năng lượng tự do của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết,  $\Delta \psi_X$  là sự thay đổi năng lượng tự do của nguyên tử X khi dời khỏi vị trí nút mạng để tạo thành nút khuyết. Khi đó,

$$g_{\nu}^{f}(ABC) = \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} c_{X} \left[ n_{1} \left( \psi_{X}^{(1)} - \psi_{X} \right) + \left( B_{X} - 1 \right) \psi_{X} \right].$$
(3.7)

Do đó,

$$\psi_{ABC}^{R} = \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} c_{X}\psi_{X} - \frac{T}{N} \left( S_{c}^{ABC} + S_{c}^{ABC*} - S_{c}^{AC} \right) +$$
$$+ n \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} c_{X} \left[ n_{1} \left( \psi_{X}^{(1)} - \psi_{X} \right) + \left( B_{X} - 1 \right) \psi_{X} \right].$$
(3.8)

Ở điều kiện cân bằng,  $n = n_v$  và năng lượng tự do của IA ABC thực có dạng

$$\Psi_{ABC}^{R} = N\Psi_{ABC}^{R} = N \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \psi_{X} + n_{\nu}n_{1}c_{X} \psi_{X}^{(1)} \right\} - -T \left( S_{c}^{ABC^{*}} + S_{c}^{ABC} - S_{c}^{AC} \right)$$
(3.9)

### 3.2.2. Độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng

Độ dời nguyên tử từ vị trí cân bằng trong IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương được xác định bởi

$$y = \frac{1}{N} \Big[ \left( N - n_1 n - n_2 n \right) y_0 + n_1 n y_1 \Big],$$
(3.10)

trong đó  $y_0$  là độ dời của nguyên tử từ vị trí cân bằng trong hợp kim lí tưởng,  $y_1$  là độ dời của nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất từ vị trí cân bằng,  $n_1$  và  $n_2$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ nhất và thứ hai.

Đối với mạng BCC,

$$y = \frac{1}{N} \Big[ (N - 14n) y_0 + 8ny_1 \Big].$$
(3.11)

Đối với mạng FCC,

$$y = \frac{1}{N} \Big[ (N - 18n) y_0 + 12n y_1 \Big].$$
(3.12)

Từ đó, ta có thể xác định khoảng lân cận gần nhất trung bình trong IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương. Ta có thể làm gần đúng nó với khoảng lân cận gần nhất trung bình trong IA ABC lí tưởng với cấu trúc lập phương.

### 3.2.3. Nồng độ nút khuyết cân bằng

Từ điều kiện cực tiểu của năng lượng tự do Helmholtz của hợp kim ở áp suất không hoặc thế nhiệt động Gibbs của hợp kim dưới tác dụng của áp suất suy ra nồng độ nút khuyết cân bằng của IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương như sau

$$n_{\nu}^{ABC} = \exp\left(-\frac{g_{\nu}^{f}(ABC)}{k_{Bo}T}\right) = n_{\nu}^{A} \exp\left(-\frac{c_{B}g_{\nu}^{f}(B)}{k_{Bo}T}\right) \exp\left(-\frac{c_{C}g_{\nu}^{f}(C)}{k_{Bo}T}\right),$$

$$n_{\nu}^{A} = \exp\left(-\frac{\sum_{X=A,A_{1},A_{2}}c_{X}g_{\nu}^{f}(X)}{k_{Bo}T}\right), g_{\nu}^{f}(X) = n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)} - \psi_{X}\right) + \left(B_{X} - 1\right)\psi_{X}, B_{X} \approx 1 + \frac{u_{0X}}{\psi_{X}}.$$
(3.13)

### 3.3. Các đại lượng nhiệt động

## 3.3.1. Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt

Hệ số nén đẳng nhiệt và môđun đàn hồi đẳng nhiệt đối với IA ABC thực bằng [103]

$$\chi_{TABC}^{R} = \frac{3\left(\frac{a_{ABC}}{a_{0ABC}}\right)^{3}}{2P + \frac{a_{ABC}^{2}}{V_{ABC}}\frac{1}{3N}\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{ABC}^{R}}{\partial a_{ABC}^{2}}\right)_{T}}, B_{TABC}^{R} = \frac{1}{\chi_{TABC}^{R}},$$

$$\frac{1}{3N}\left(\frac{\partial^{2}\Psi_{ABC}^{R}}{\partial a_{ABC}^{2}}\right)_{T} \approx \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}}\left\{\left[1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu}\left(B_{X} - 1\right)\right]c_{X}\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} + n_{\nu}n_{1}c_{X}\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T}\right\},$$

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^{2}u_{0X}}{\partial r_{1X}^{2}}\right)_{T} + \frac{\hbar\omega_{X}}{4k_{X}}\left[\frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial r_{1X}^{2}} - \frac{1}{2k_{X}}\left(\frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}}\right)^{2}\right],$$

$$\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^{2}u_{0X}}{\partial r_{1X}^{(1)2}}\right)_{T} + \frac{\hbar\omega_{X}}{4k_{X}^{(1)}}\left[\frac{\partial^{2}k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)2}} - \frac{1}{2k_{X}^{(1)}}\left(\frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}}\right)^{2}\right].$$
(3.14)

Ở đây,  $c_A = 1 - c_B - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$  đối với mạng BCC và  $c_A = 1 - c_B - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  đối với mạng FCC. Các đại lượng có chỉ số trên là 1 là các đại lượng của nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

# 3.3.2. Hệ số dãn nở nhiệt

Hệ số dãn nở nhiệt đối với IA ABC thực có dạng [103]

$$\begin{split} \alpha_{TABC}^{R} &= -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TABC}^{R}}{3a_{ABC}} \frac{1}{3N} \frac{\partial^{2}\Psi_{ABC}^{R}}{\partial\theta\partial a_{AC}}, \\ \frac{1}{3N} \frac{\partial^{2}\Psi_{ABC}}{\partial\theta\partial a_{ABC}} \approx \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1-n_{v}n_{1}+n_{v}\left(B_{X}-1\right) \end{bmatrix} c_{X} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\partial r_{1X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial\theta\partial r_{1X}^{(1)}} \right\}, \\ \alpha_{TX} &= -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TX}}{3r_{1X}^{2}} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\partial r_{1X}}, \\ \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial\theta\partial r_{1X}} = \frac{Z_{X}^{2}}{2k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} + \frac{2\theta}{k_{X}^{2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}}{3k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} \left(2 + Y_{X}Z_{X}^{2}\right) - \right. \\ \left. -\frac{1}{6} \frac{\partial\gamma_{1X}}{\partial r_{1X}} \left(4 + Y_{X} + Z_{X}^{2}\right) - \left( \frac{2\gamma_{2X}}{k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} - \frac{\partial\gamma_{2X}}{\partial r_{1X}} \right) Y_{X}Z_{X}^{2} \right], Z_{X} = \frac{x_{X}}{\sinh x_{X}}, \\ \alpha_{TX}^{(1)} &= -\frac{\sqrt{2}k_{Bo}\chi_{TX}^{(1)}}{3r_{1X}^{(1)2}} \frac{1}{3} \frac{\partial^{2}\psi_{X}^{(1)}}{\partial\theta\partial r_{1X}^{(1)}}, \end{split}$$

$$\frac{1}{3} \frac{\partial^2 \psi_X^{(1)}}{\partial \theta \partial r_{1X}^{(1)}} = \frac{Z_X^{(1)2}}{2k_X^{(1)}} \frac{\partial k_X^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}} + \frac{2\theta}{k_X^{(1)2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3k_X^{(1)}} \frac{\partial k_X^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}} \left( 2 + Y_X^{(1)} Z_X^{(1)2} \right) - \frac{1}{6} \frac{\partial \gamma_{1X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}} \left( 4 + Y_X^{(1)} + Z_X^{(1)2} \right) - \left( \frac{2\gamma_{2X}^{(1)}}{k_X} \frac{\partial k_X^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}} - \frac{\partial \gamma_{2X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{(1)}} \right) Y_X^{(1)} Z_X^{(1)2} \right], Z_X^{(1)} \equiv \frac{x_X^{(1)}}{\sinh x_X^{(1)}}, \quad (3.15)$$

trong đó  $\alpha_{TX}$  là hệ dãn nở nhiệt của một nguyên tử X,  $\alpha_{TX}^{(1)}$  là hệ dãn nở nhiệt của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 3.3.3. Năng lượng

Năng lượng của IA ABC thực được xác định bởi [103]

$$E_{ABC}^{R} = N \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} E_{X} + n_{v}n_{1}c_{X} E_{X}^{(1)} \right\},$$

$$E_{X} = u_{0X} + E_{0X} + \frac{3\theta^{2}}{k_{X}^{2}} \left[ \gamma_{2X}Y_{X}^{2} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 2 + Z_{X}^{2} \right) - 2\gamma_{2X}Y_{X}Z_{X}^{2} \right], E_{0X} = 3\theta Y_{X},$$

$$E_{X}^{(1)} = u_{0X}^{(1)} + E_{0X}^{(1)} + \frac{3\theta^{2}}{k_{X}^{(1)2}} \left[ \gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)2} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 2 + Z_{X}^{(1)2} \right) - 2\gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right], E_{0X} = 3\theta Y_{X}^{(1)}, \quad (3.16)$$

trong đó  $E_x$  là năng lượng của một nguyên tử X,  $E_x^{(1)}$  là năng lượng của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

### 3.3.4. Entrôpi

Entrôpi của IA ABC thực được cho bởi [103]

$$S_{ABC}^{R} = N \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X}S_{X} + n_{v}n_{1}c_{X}S_{X}^{(1)} \right\},$$

$$S_{X} = S_{0X} + \frac{3k_{Bo}\theta}{k_{X}^{2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 4 + Y_{X} + Z_{X}^{2} \right) - 2\gamma_{2X}Y_{X}Z_{X}^{2} \right], S_{0X} = 3k_{Bo}\theta \left[ Y_{X} - \ln\left( 2\sinh x_{X} \right) \right],$$

$$S_{X}^{(1)} = S_{0X}^{(1)} + \frac{3k_{Bo}\theta}{k_{X}^{(1)2}} \left[ \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 4 + Y_{X}^{(1)} + Z_{X}^{(1)2} \right) - 2\gamma_{2X}^{(1)}Y_{X}^{(1)}Z_{X}^{(1)2} \right],$$

$$S_{0X}^{(1)} = 3k_{Bo}\theta \left[ Y_{X}^{(1)} - \ln\left( 2\sinh x_{X}^{(1)} \right) \right],$$
(3.17)

trong đó  $S_x$  là entrôpi của một nguyên tử X,  $S_x^{(1)}$  là entrôpi của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

## 3.3.5. Nhiệt dung đẳng tích

Nhiệt dung đẳng tích của IA ABC thực có dạng [103]

$$C_{VAC}^{R} = N \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X}C_{VX} + n_{v}n_{1}c_{X}C_{VX}^{(1)} \right\},$$

$$C_{VX} = 3k_{Bo} \left\{ Z_{X}^{2} + \frac{2\theta}{k_{X}^{2}} \left( 2\gamma_{2X} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \right) Y_{X}Z_{X}^{2} + \frac{\gamma_{1X}}{3} \left( 1 + Z_{X}^{2} \right) - \gamma_{2X} \left( Z_{X}^{4} + Y_{X}^{2}Z_{X}^{2} \right) \right] \right\},$$

$$C_{VX}^{(1)} = 3k_{\rm Bo} \left\{ Z_X^{(1)2} + \frac{2\theta}{k_X^{(1)2}} \left( 2\gamma_{2X}^{(1)} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \right) Y_X^{(1)} Z_X^{(1)2} + \frac{\gamma_{1X}^{(1)}}{3} \left( 1 + Z_X^2 \right) - \gamma_{2X}^{(1)} \left( Z_X^{(1)4} + Y_X^{(1)2} Z_X^{(1)2} \right) \right] \right\}, (3.18)$$

trong đó  $C_{vx}$  là nhiệt dung đẳng tích của một nguyên tử X,  $C_{vx}^{(1)}$  là nhiệt dung đẳng tích của một nguyên tử X trên quả cầu phối vị thứ nhất có tâm là nút khuyết.

## 3.3.6. Nhiệt dung đẳng áp

Nhiệt dung đẳng áp đối với IA ABC thực bằng [103]

$$C_{PABC}^{R} = C_{VABC}^{R} + \frac{9TV_{ABC}\alpha_{TABC}^{R2}}{\chi_{TABC}^{R}}.$$
(3.19)

## 3.3.7. Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt

Hệ số nén đoạn nhiệt và môđun đàn hồi đoạn nhiệt đối với IA ABC thực là [103]

$$\chi^{R}_{SABC} = \frac{C^{R}_{VABC}}{C^{R}_{PABC}} \chi^{R}_{TABC}, B^{R}_{SABC} = \frac{1}{\chi^{R}_{SABC}}.$$
(3.20)

### 3.3.8. Thông số Gruneisen

Thông số Gruneisen đối với IA ABC thực được xác định bởi [103]

$$\gamma_{GABC}^{R} = \frac{3\alpha_{TABC}^{R}V_{ABC}}{\chi_{TABC}^{R}C_{VABC}^{R}}.$$
(3.21)

# 3.4. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của hợp kim xen kẽ AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi và VWSi

Sử dụng thế MLJ n-m (2.84) cho các hợp kim AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi và VWSi. Các thông số thế MLJ đối với các hợp kim này được cho trong Bảng 2.1 và Bảng 3.1 thu được các kết quả sau:

# *3.4.1. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của* AuCuSi, PtCuSi *cấu trúc FCC* Bảng 3.1. Các thông số thế MLJ n-m [63]

Tương tác	т	п	D (10 <sup>-16</sup> erg)	$r_0 (10^{-10} \mathrm{m})$
Cu-Cu	5,5	11	6469,518	2,5487
Fe-Fe	7	11,5	6416,448	2,4775
Cr-Cr	6	15,5	6612,960	2,4950
V-V	5,5	9	7979,988	2,6055
W-W	6,5	10,5	15564,744	2,7365

Các kết quả tính số đối với AuCuSi, PtCuSi được cho trong các bảng từ Bảng 3.2 đến Bảng 3.5 và được minh họa trên các hình vẽ từ Hình 3.3 đến Hình 3.25.

Đại lượng	T (K) csi	800	900	1000	1100	1200	1300
	0	0,0668	0,1847	0,4156	0,8053	1,3943	2,2130
$n_v (10^{-3})$	0,01	0,0260	0,0798	0,1952	0,4051	0,7428	1,2378
	0,03	0,0039	0,0149	0,0431	0,1025	0,2108	0,3873
	0,05	0,0006	0,0028	0,0095	0,0259	0,0598	0,1211
	0	2,8337	2,8396	2,8457	2,8521	2,8587	2,8657
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,8457	2,8514	2,8573	2,8635	2,8698	2,8765
(LT)	0,03	2,8692	2,8745	2,8798	2,8854	2,8911	2,8970
	0,05	2,8923	2,8969	2,9016	2,9065	2,9114	2,9165
$a(10^{-10} m)$	0	2,8318	2,8380	2,8444	2,8510	2,8580	2,8653
<i>u</i> (10 III)	0,01	2,8437	2,8497	2,8559	2,8622	2,8689	2,8759
(KT)	0,03	2,8671	2,8729	2,8780	2,8837	2,8896	2,8957
	0,05	2,8899	2,8946	2,8993	2,9042	2,9092	2,9144
	0	19,7435	20,5128	21,3380	22,2278	23,1931	24,2477
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	18,1823	18,7722	19,3943	20,0542	20,7583	21,5147
(LT)	0,03	15,6732	16,0206	16,3747	16,7391	17,1170	17,5118
	0,05	13,7456	13,9443	14,1382	14,3308	14,5247	14,7221
	0	20,3025	21,1056	21,9703	22,9081	23,9331	25,0632
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	18,6960	19,3120	19,9632	20,6568	21,4013	22,2071
(KT)	0,03	16,1152	16,4796	16,8517	17,2357	17,6358	18,0564
	0,05	14,1328	14,3432	14,5491	14,7545	14,9625	15,1759
	0	26,7063	27,0355	27,3880	27,7686	28,1822	28,6348
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,01	26,5778	26,8797	27,1930	27,5215	27,8682	28,2362
(LT)	0,03	26,4065	26,6835	26,9565	27,2291	27,5036	27,7811
	0,05	26,3166	26,5939	26,8580	27,1137	27,3635	27,0688
	0	26,7077	27,0393	27,3961	27,7833	28,2063	28,6703
$C_{r}(J/mol.K)$	0,01	26,5783	26,8813	27,1970	27,5292	27,8818	28,2576
	0,03	26,4067	26,6839	26,9574	27,2313	27,5078	27,7884
(K1)	0,05	26,3167	26,5940	26,8583	27,1143	27,3648	27,6114

**Bảng 3.2.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với AuCu, AuCuSi (LT) và AuCu, AuCuSi (KT) tại P = 0,  $c_{cu} = 10\%$
Đại lượng	Т (К) ССи	800	900	1000	1100	1200	1300
	0	0,0368	0,0989	0,2170	0,4112	0,6970	1,0843
$n (10^{-3})$	0,04	0,0393	0,1670	0,2674	0,4534	0,7573	1,1093
$n_v$ (10)	0,06	0,0427	0,1711	0,2762	0,4698	0,7847	1,1506
	0,08	0,0443	0,1753	0,2855	0,4871	0,7931	1,1934
	0	2,8876	2,8919	2,8962	2,9007	2,9052	2,9099
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,04	2,8867	2,8720	2,8774	2,8829	2,8886	2,8946
(LT)	0,06	2,8597	2,8651	2,8707	2,8764	2,8824	2,8886
	0,08	2,8526	2,8582	2,8640	2,8699	2,8761	2,8826
	0	2,8849	2,8891	2,8934	2,8978	2,9024	2,9070
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,04	2,8646	2,8700	2,8756	2,8814	2,8875	2,8937
(KT)	0,06	2,8576	2,8632	2,8690	2,8751	2,8813	2,8878
	0,08	2,8506	2,8564	2,8624	2,8686	2,8751	2,8819
	0	16,2436	16,7416	17,2641	17,8149	18,3981	19,0180
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,04	16,1211	16,6951	17,2916	17,9262	18,6009	19,3220
(LT)	0,06	16,1419	16,7188	17,3262	18,1693	18,6537	19,3866
	0,08	16,1623	16,7457	17,3605	18,2120	19,0062	19,4509
	0	16,2603	16,7597	17,2843	17,8383	18,4261	19,0523
$\alpha_{T}(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,04	16,3261	16,9072	17,5198	17,9698	18,8642	19,6112
(KT)	0,06	16,4496	17,0422	17,6676	18,1321	18,9930	19,8093
	0,08	16,5729	17,1771	17,8154	18,3944	19,0320	20,0079
	0	26,6727	26,9912	27,3224	27,6704	28,0385	28,4299
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,04	26,6294	26,9366	27,2560	27,5911	27,9451	28,3210
(LT)	0,06	26,6121	26,9176	27,2349	27,5678	27,9193	28,2926
	0,08	26,5949	26,8986	27,2139	27,5446	27,8937	28,2643
	0	26,6736	26,9938	27,3283	27,6818	28,0580	28,4608
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,04	26,6299	26,9381	27,2594	27,5959	27,9572	28,3405
(KT)	0,06	26,6127	26,9191	27,2384	27,5750	27,9319	28,3127
	0,08	26,5954	26,9001	27,2177	27,5520	27,9067	28,2850

**Bảng 3.3.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Cu và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với AuSi, AuCuSi (LT) và AuSi, AuCuSi (KT) tại P = 0,  $c_{Si} = 1\%$ 

Đại lượng	<i>T</i> (K) <i>c</i> si	800	1000	1200	1400	1700	2000
	0	0,0107	0,1545	0,9089	3,2010	11,8182	23,2395
n (10 <sup>-4</sup> )	0,01	0,0046	0,0774	0,5094	1,9442	7,8201	16,3406
$n_v$ (10)	0,03	0,0009	0,0194	0,1600	0,7172	3,4241	8,0789
	0,05	0,0001	0,0049	0,0503	0,2646	1,4992	3,9942
	0	2,7385	2,7456	2,7531	2,7608	2,7733	2,7867
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,7508	2,7577	2,7647	2,7720	2,7838	2,7964
(LT)	0,03	2,7756	2,7817	2,7880	2,7945	2,8049	2,8159
	0,05	2,8005	2,8059	2,8114	2,8170	2,8260	2,8353
	0	2,7359	2,7433	2,7510	2,7591	2,7721	2,7861
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,7482	2,7552	2,7625	2,7701	2,7823	2,7954
(KT)	0,03	2,7729	2,7791	2,7855	2,7921	2,8028	2,8140
	0,05	2,7976	2,8030	2,8085	2,8142	2,8232	2,8326
	0	11,6966	12,2482	12,8429	13,4948	14,6188	15,9828
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	11,2185	11,6862	12,1787	12,7091	13,6060	14,6695
(LT)	0,03	10,3567	10,6889	11,0201	11,3634	11,9236	12,5631
	0,05	9,6016	9,8315	10,0437	10,2534	10,5834	10,9490
	0	12,0109	12,5905	13,2188	13,9154	15,1509	16,7472
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	11,5205	12,0130	12,5349	13,1035	14,0942	15,3559
(KT)	0,03	10,6364	10,9885	11,3426	11,7151	12,3458	13,1382
	0,05	9,8618	10,1077	10,3381	10,5710	10,9569	11,4467
	0	25,8739	26,2226	26,5814	26,9580	27,5419	27,9882
$C_p(J/\text{mol.K})$	0,01	25,8295	26,1884	26,5406	26,8960	27,4176	27,7528
(LT)	0,03	25,7532	26,1410	26,4930	26,8254	27,2694	27,4641
	0,05	25,6909	26,1167	26,4820	26,8105	27,2213	27,3479
	0	25,8740	26,2229	26,5833	26,9642	27,5619	28,0172
$C_p(J/\text{mol.K})$	0,01	25,8296	26,1886	26,5417	26,8998	27,4313	27,7747
(KT )	0,03	25,7533	26,1411	26,4934	26,8268	27,2757	27,4762
	0,05	25,6910	26,1168	26,4821	26,8111	27,2243	27,3544

**Bảng 3.4.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với PtCu, PtCuSi (LT) và PtCu, PtCuSi (KT) tại P = 0,  $c_{Cu} = 10\%$ .

Đại lượng	<i>T</i> (K) <i>c</i> Cu	800	1000	1400	1700	2000
	0	0,0091	1,3551	12,748	57,306	163,161
n (10 <sup>-5</sup> )	0,04	0,0098	1,533	15,092	64,894	163,259
$n_v$ (10)	0,06	0,0143	1,604	16,422	69,057	163,308
	0,08	0,0199	1,684	17,868	73,487	163,357
	0	2,7624	2,7736	2,7804	2,7894	2,7989
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,04	2,7585	2,7645	2,7771	2,7873	2,7980
(LT)	0,06	2,7560	2,7623	2,7755	2,7861	2,7975
	0,08	2,7534	2,7599	2,7738	2,7850	2,7969
	0	2,7589	2,7700	2,7782	2,7876	2,7975
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,04	2,7557	2,7620	2,7750	2,7856	2,7967
(KT)	0,06	2,7533	2,7598	2,7734	2,7845	2,7963
	0,08	2,7507	2,7575	2,7718	2,7834	2,7958
	0	10,7080	11,5420	11,9920	12,7252	13,5447
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,04	10,9070	11,6082	12,2696	13,0644	13,9746
(LT)	0,06	11,0090	11,6520	12,4129	13,2403	14,1991
	0,08	11,1128	11,7680	12,5593	13,4208	14,4306
	0	10,7219	11,5572	11,9939	12,7436	13,5705
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,04	11,0244	11,6651	12,4229	13,2567	14,2518
(KT)	0,06	11,1868	11,7442	12,6446	13,5285	14,6084
	0,08	11,3521	11,8268	12,8714	13,8076	14,9762
	0	25,8669	26,6108	26,9999	27,6312	28,3377
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,04	25,8514	26,2173	26,9564	27,5423	28,0976
(LT)	0,06	25,8439	26,2074	26,9356	27,4996	27,9805
	0,08	25,8366	26,1977	26,9154	27,4579	27,8655
	0	25,8669	26,6113	27,0026	27,6421	28,3661
$C_p(J/\text{mol.K})$	0,04	25,8515	26,2175	26,9595	27,5543	28,1234
(KT)	0,06	25,8440	26,2075	26,9389	27,5121	28,0050
	0,08	25,8367	26,1979	26,9190	27,4711	27,8887

**Bảng 3.5.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Cu và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với PtSi, PtCuSi (LT) và PtSi, PtCuSi (KT) tại P = 0,  $c_{Si} = 1\%$ .





**Hình 3.3.**  $n_v(T, c_{Si})$  đối với AuCuSi tại





P = 8 GPa,  $c_{Si} = 1\%$ 





**Hình 3.5.**  $n_v(P, c_{Si})$  đối với AuCuSi tại



Hình 3.6.  $n_v(P, c_{Cu}) \, d \hat{o} i \, v \dot{o} i \, AuCuSi \, t a i$  $T = 1000 \text{ K}, \, c_{Si} = 1\%$ 



Hình 3.7. u<sub>o</sub>(a) đối với Au và AuCu

Hình 3.8.  $u_o(a)$  đối với Au (LT) và Au (KT)





**Hình 3.9.** *u*<sub>o</sub>(*a*) đối với Pt (LT) và Pt (KT)

**Hình 3.10.**  $\alpha_T(T, c_{Si})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 12 GPa,  $c_{Cu} = 10\%$ 



26 0% LT 24 1% LT 3% LT 22 0% KT α<sup>1</sup> (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) 18 16 1% KT 3% KT 14 12 10 ò 2 6 *P* (GPa) 8 10 12 4

**Hình 3.11.**  $\alpha_T(T, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 12 GPa,  $c_{Si} = 1\%$ 



**Hình 3.12.**  $\alpha_T(P, c_{Si})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 1300 K,  $c_{Cu} = 10\%$ 



**Hình 3.13.**  $\alpha_T(P, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 1300 K,  $c_{Si} = 1\%$ 

Hình 3.14.  $\alpha_T(T, c_{Si})$  của AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Cu} = 10\%$ 





Hình 3.15.  $\alpha_T(T, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Si} = 1\%$ 

Hình 3.16.  $\alpha_T(P, c_{Si})$  của AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Cu} = 10\%$ 

0% LT

1% LT

3% LT

0% KT

1% KT

3% KT

900

26.8

26.6

26.4

26.2

26.0

25.8

25.6

800

C<sub>P</sub>(J/mol.K)



Hình 3.17.  $\alpha_T(P, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT)

và AuCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Si} = 1\%$ 



AuCuSi (KT) tại P = 12 GPa,  $c_{Cu} = 10\%$ 



Hình 3.19.  $C_P(T, c_{Cu})$  đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại P = 12 GPa,  $c_{Si} = 1\%$ 

Hình 3.20. C<sub>P</sub>(P, c<sub>Si</sub>) đối với AuCuSi (LT) và AuCuSi (KT) tại T = 1300 K,  $c_{Cu} = 10\%$ 

**Hình 3.18.**  $C_P(T, c_{Si})$  của AuCuSi (LT) và

1000 T(K)

1100

1200

1300





**Hình 3.22.**  $C_P(T, c_{Si})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Cu} = 10\%$ 



**Hình 3.23.**  $C_P(T, c_{Cu})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại P = 80 GPa,  $c_{Si} = 1\%$ 

1400

T(K)

1600

1800

1200

800

1000

Đối với AuCuSi, trong khoảng  $P = 0 \div 12$  GPa,  $T = 800 \div 1300$  K thì nồng độ nút khuyết cân bằng ở trong khoảng từ  $10^{-5}$  đến  $10^{-3}$ . Kết quả này phù hợp tốt với thực nghiệm đối với Au ở các nhiệt độ và áp suất cao. Bên cạnh đó,  $n_v$  phụ thuộc mạnh vào T và P. Khi T và P tăng,  $n_v$  cũng tăng. Ở gần nhiệt độ nóng chảy của Au,  $n_v$  tăng mạnh. Do ở T và P thấp,  $n_v$  rất nhỏ nên khi đó hợp kim được coi là lí tưởng. Còn ở T và P cao,  $n_v$  là đáng kể và không thể bỏ qua

**Hình 3.24.**  $C_P(P, c_{Si})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Cu} = 10\%$ 



**Hình 3.25.**  $C_P(P, c_{Cu})$  đối với PtCuSi(LT) và PtCuSi (KT) tại T = 2000 K,  $c_{Si} = 1\%$ 

ảnh hưởng của nút khuyết.  $n_v$  cũng thay đổi rõ rệt theo  $c_{Si}$ . Khi  $c_{Si}$  tăng,  $n_v$  giảm mạnh.

Chẳng hạn như tại  $c_{Cu} = 10\%$ , T = 1300 K, P = 8 GPa khi  $c_{Si} = 0$ ,  $n_v = 2,6867.10^{-3}$  và khi  $c_{Si} = 1\%$ ,  $n_v = 1,5794.10^{-3}$  (Hình 3.3). Như vậy, khi  $c_{Si}$  chỉ tăng 1% thì  $n_v$  giảm 41%. Có thể giải thích điều đó là do khi  $c_{Si}$  tăng, mạng tinh thể được xếp chặt hơn và nguyên tử khó dịch chuyển hơn để hình thành nút khuyết.

Xét ảnh hưởng của  $c_{Cu}$  lên  $n_v$ . Mặc dù  $c_{Cu}$  lớn hơn nhiều so với  $c_{Si}$  nhưng  $c_{Cu}$ không làm thay đổi lớn đến  $n_v$  và các tính chất khác của hợp kim. Trên Hình 3.4 và Hình 3.6, các đồ thi của  $n_v$  ở gần nhau hơn nhiều so với các đồ thi của  $n_v$  trên Hình 3.3 và Hình 3.5.  $n_v$  tăng theo  $c_{Cu}$ . Do thăng giáng, nguyên tử ở nút mạng có thể dịch chuyển để hình thành nút khuyết. Khi thay nguyên tử Au trong mạng tinh thể bằng nguyên tử Cu, đồ thị của năng lượng liên kết thay đổi. Khi hố thế nông hơn, các nguyên tử liên kết với mạng tinh thể yếu hơn và điều đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành nút khuyết. Các kết quả nói trên đối với  $n_v$  của AuCuSi cũng đúng đối với  $n_v$  của PtCuSi. Ở cùng nhiệt độ, áp suất và nồng độ nguyên tử pha tạp,  $n_v$  của PtCuSi thấp hơn  $n_v$  của AuCuSi. Chẳng hạn như tại T = 1200 K, P = 0,  $c_{\rm Cu} = 8\%$ ,  $c_{\rm Si} = 1\%$ ,  $n_v = 0.7131.10^{-3}$  đối với AuCuSi và lớn gấp 15 lần  $n_v = 0.4603.10^{-4}$ đối với PtCuSi (xem Bảng 3.3, Bảng 3.5). Để có  $n_v \approx 0.7.10^{-3}$  đối với  $c_{\text{Cu}} = 8\%$ ,  $c_{\text{Si}} = 1\%$ , có thể giữ nguyên P = 0 và tăng T của PtCuSi lên đến 1700 K hoặc giữ nguyên T = 1200 K và tăng P tác dụng lên đến 43 GPa, nghĩa là ở T và P cực cao, nút khuyết mới có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất của PtCuSi. Điều này là do năng lượng liên kết *u*<sub>0</sub> trong PtCuSi lớn hơn nhiều so với năng lượng liên kết *u*<sub>0</sub> trong AuCuSi. Tại P = 0, các nhiệt độ nóng chảy của Pt và Au tương ứng là 2057 K và 1337 K (nhỏ hơn 1,5 lần). Có thể xem xét tính chất của PtCuSi trong khoảng T và P rất rộng lên tới 2000 K và 80 GPa. Khi đó,  $n_v$  có thể đạt đến 10<sup>-2</sup> và nút khuyết có ảnh hưởng lớn đến tính chất của PtCuSi.

Xét khoảng lân cận gần nhất trung bình *a* trong AuCuSi và PtCuSi. Ở cùng *T*, *P* và nồng độ pha tạp, *a* của hợp kim có khuyết tật nhỏ hơn *a* của hợp kim lí tưởng. Cụ thể là *a* giảm cực đại 0,24% đối với AuCuSi và 0,42% đối với PtCuSi. Lí do  $n_v$  làm giảm *a* là khi có nút khuyết, đáy hố thế bị dịch chuyển đến gần hơn với gốc tọa độ (xem Hình 3.8 và Hình 3.9), số phối vị của nguyên tử giảm, mạng tinh thể không còn liên kết chặt như trước và áp suất dễ làm cho các nguyên tử bị ép lại gần nhau hơn.

Xét sự phụ thuộc của  $\alpha_T$  vào *T* và *P*. Ở cùng *P* và nồng độ pha tạp,  $\alpha_T$  tăng theo *T*, còn ở cùng *T* và nồng độ pha tạp,  $\alpha_T$  giảm theo *P*. Điều này phù hợp với thực nghiệm. Ở cùng *T* và *P* khi  $c_{\text{Si}}$  tăng,  $\alpha_T$  giảm. Nếu xét riêng hợp kim lí tưởng hoặc hợp kim có

khuyết tật, tuy sự phụ thuộc của  $\alpha_T$  vào  $c_{Cu}$  kém hơn so với  $c_{Si}$  nhưng  $c_{Cu}$  có vai trò quan trọng trong việc tạo ra sự khác biệt giữa  $\alpha_T$  của hợp kim lí tưởng và  $\alpha_T$  của hợp kim có khuyết tật cũng như các tính chất khác. Nếu nguyên tử xen kẽ cản trở sự tạo thành nút khuyết thì nguyên tử thay thế tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành nút khuyết. Nguyên tử thay thế và khuyết tật mạng làm tăng tính bất đối xứng của đồ thị năng lượng liên kết  $u_0$  và điều đó làm cho hiệu ứng phi điều hòa của mạng thể hiện rõ ràng hơn. Do vậy, trong cùng một điều kiện vật lí,  $\alpha_T$  của hợp kim lí tưởng thấp hơn  $\alpha_T$  của hợp kim có khuyết tật.  $\alpha_T$  là đại lượng "nhạy" nhất đối với khuyết tật mạng. Đối với AuCuSi khi P = 0, T = 800 K,  $c_{Cu} = 4\%, c_{Si} = 1\%$ , (xem Bảng 3.3) các điều kiện đều bất lợi cho sự tạo thành nút khuyết nhưng  $\alpha_T$  vẫn tăng khoảng 1,13% so với trường hợp lí tưởng. Trong toàn bộ phạm vi khảo sát,  $\alpha_T$  của AuCuSi có khuyết tật tăng tới 2,99%, còn đối với PtCuSi cũng ở P = 0, T = 800 K,  $c_{Cu} = 4\%, c_{Si} = 1\%$  (xem Bảng 3.5),  $\alpha_T$  tăng khoảng 1,08%. Đặc biệt là khi T và P tăng tới 2000 K và 80 GPa,  $\alpha_T$  của PtCuSi có khuyết tật tăng cực đại tới 7,02% so với PtCuSi lí tưởng. Điều này rất quan trọng trong kĩ thuật khi thiết kế những hệ vật lí hoạt động trong dải nhiệt độ và áp suất rộng.

Sự phụ thuộc của  $C_p$  vào T, P và nồng độ pha tạp đối với AuCuSi và PtCuSi giống như  $\alpha_T$ . Tuy nhiên, ở cùng một nồng độ pha tạp,  $C_p$  biến đổi theo T và P không mạnh như  $\alpha_T$ . Điều này phù hợp với lý thuyết vật lí thống kê lượng tử và thực nghiệm khi nghiên cứu  $C_p$  của chất rắn ở trong vùng T và P cao. Ở cùng một điều kiện vật lí,  $C_p$  của hợp kim lí tưởng thấp hơn so với hợp kim có khuyết tật. Trong phạm vi khảo sát,  $C_p$  của AuCuSi tăng từ 0,0019% đến 0,26%, còn  $C_p$  của PtCuSi tăng từ 0,0004% đến 8,56%.  $c_{Si}$  càng thấp, T, P và  $c_{Cu}$  càng cao thì sự khác biệt càng rõ ràng và ngược lại. Ở cùng một điều kiện vật lí, sự thay đổi của  $C_p$  đối với hợp kim PtCuSi lí tưởng và có khuyết tật tương ứng nhỏ hơn  $C_p$  đối với hợp kim AuCuSi. Hợp kim PtCuSi có thể được nghiên cứu, ứng dụng ở vùng T và P rất cao do đó  $n_v$  rất lớn và các tính chất nhiệt động của hợp kim PtCuSi có khuyết tật thay đổi mạnh.

## 3.4.2. Kết quả tính số các đại lượng nhiệt động của FeCrSi, VWSi cấu trúc BCC

Các kết quả tính số đối với các đại lượng nhiệt động của FeCrSi, VWSi được cho trong các bảng từ Bảng 3.6 đến Bảng 3.16 và được minh họa trên các hình vẽ từ Hình 3.26 đến Hình 3.41.

Đại lượng	T (K) csi	700	800	900	1000	1100	1185
	0	0,0088	0,0176	0,1661	0,5376	1,8726	4,5970
$n (10^{-6})$	0,01	0,0039	0,0078	0,0816	0,2843	1,0529	2,7020
$n_v$ (10)	0,03	0,0007	0,0015	0,0197	0,0795	0,3329	0,9335
	0,05	0,0001	0,0003	0,0047	0,0222	0,1052	0,3222
	0	2,4536	2,4577	2,4620	2,4665	2,4712	2,4753
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,4664	2,4705	2,4748	2,4793	2,4840	2,4881
(LT)	0,03	2,4936	2,4976	2,5019	2,5063	2,5109	2,5150
	0,05	2,5216	2,5255	2,5297	2,5341	2,5386	2,5427
	0	2,4496	2,4541	2,4589	2,4639	2,4692	2,4739
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,4625	2,4670	2,4718	2,4768	2,4820	2,4867
(KT)	0,03	2,4896	2,4940	2,4987	2,5036	2,5089	2,5136
	0,05	2,5175	2,5218	2,5265	2,5313	2,5365	2,5412
	0	17,3590	18,4228	19,7803	20,9703	22,4940	23,9779
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	13,6091	14,3227	15,1569	15,9244	16,7605	17,5395
(LT)	0,03	8,9544	9,3246	9,7099	10,0793	10,4708	10,8265
	0,05	6,1213	6,3319	6,5060	6,7613	6,9913	7,1996
	0	17,9123	18,9311	20,0644	21,3089	22,6954	24,0160
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	13,7771	14,4424	15,4138	15,9577	16,9034	17,8029
(KT)	0,03	9,0089	9,3560	10,0222	10,1212	10,5626	10,9706
	0,05	6,2939	6,5028	6,7088	6,9131	7,1281	7,3198
	0	23,6666	24,0843	24,4549	25,1155	25,7653	26,4207
$C_p(J/\text{mol.K})$	0,01	22,8713	23,1152	23,3284	23,6303	23,9320	24,2244
(LT)	0,03	21,9073	21,9588	21,9787	21,9898	21,9950	22,0101
	0,05	21,1089	21,1708	21,2302	21,2897	21,3998	21,4356
	0	23,5818	23,9923	24,3311	24,9807	25,5915	26,1972
$C_p(J/\text{mol.K})$	0,01	22,7693	23,0055	23,2205	23,4883	23,7659	24,0318
(KT)	0,03	21,8775	21,9542	21,9554	21,9569	21,9746	21,9839
	0,05	20,9671	21,0467	21,1227	21,1988	21,3950	21,3983

**Bảng 3.6.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với FeCr, FeCrSi (LT) và FeCr, FeCrSi (KT) tại P = 0,  $c_{Cr} = 10\%$ 

Đại lượng	<i>T</i> (K) <i>c</i> <sub>Cr</sub>	700	800	900	1000	1100	1185
	0	0,0008	0,0017	0,0220	0,0869	0,3631	1,0172
$n (10^{-6})$	0,05	0,0003	0,0005	0,0102	0,0439	0,1955	0,5727
$n_v$ (10)	0,07	0,0002	0,0004	0,0075	0,0334	0,1526	0,4552
	0,1	0,0001	0,0003	0,0047	0,0222	0,1052	0,3225
	0	2,5251	2,5291	2,5334	2,5378	2,5425	2,5467
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,05	2,5234	2,5274	2,5316	2,5360	2,5406	2,5447
(LT)	0,07	2,5227	2,5266	2,5309	2,5352	2,5397	2,5439
	0,1	2,5216	2,5255	2,5297	2,5341	2,5386	2,5427
	0	2,5213	2,5258	2,5306	2,5356	2,5409	2,5458
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,05	2,5194	2,5238	2,5286	2,5335	2,5388	2,5436
(KT)	0,07	2,5186	2,5230	2,5277	2,5327	2,5379	2,5426
	0,1	2,5175	2,5218	2,5265	2,5313	2,5365	2,5412
	0	6,2529	6,3502	6,5660	6,7819	7,0134	7,2230
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,05	6,1317	6,3429	6,5583	6,7738	7,0047	7,2138
(LT)	0,07	6,1299	6,3329	6,5481	6,7634	6,9900	7,2015
	0,1	6,1213	6,3319	6,5060	6,7613	6,9913	7,1996
	0	6,5656	6,5216	6,7279	6,9342	7,1505	7,3436
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,05	6,3080	6,5142	6,7200	6,9259	7,1417	7,3342
(KT)	0,07	6,3010	6,5042	6,7097	6,9153	7,1325	7,3243
	0,1	6,2939	6,5028	6,7088	6,9131	7,1281	7,3198
	0	23,0082	22,9247	23,0200	23,1153	23,3723	23,4057
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,05	22,2031	22,1933	22,2613	22,3294	22,4595	22,4941
(LT)	0,07	21,8011	21,7843	21,8489	21,9136	22,0356	22,0707
	0,1	21,1089	21,1708	21,2302	21,2897	21,3998	21,4356
	0	22,9551	22,8507	22,9622	23,0738	23,3581	23,3663
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,05	22,1152	22,0798	22,1650	22,2502	22,4417	22,4671
(KT)	0,07	21,7074	21,6666	21,7481	21,8297	22,0243	22,0383
	0,1	20,9671	21,0467	21,1227	21,1988	21,3950	21,3983

**Bảng 3.7.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Cr và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với FeSi, FeCrSi (LT) và FeSi, FeCrSi (KT) tại P = 0,  $c_{Si} = 5\%$ 

Đại lượng	T (K) csi	1500	1650	1800	1950	2100	2400
	0	0,5984	0,7581	0,9179	1,8145	2,7112	2,9491
n (10 <sup>-8</sup> )	0,01	0,1529	0,3597	0,5665	0,9853	1,4041	1,7885
$n_v$ (10)	0,03	0,0099	0,1128	0,2157	0,2962	0,3766	0,6577
	0,05	0,0006	0,0123	0,0241	0,0531	0,0821	0,1040
	0	2,5996	2,6097	2,6199	2,6348	2,6497	2,7066
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,6134	2,6236	2,6338	2,6488	2,6639	2,7212
(LT)	0,03	2,6404	2,6507	2,6611	2,6764	2,6918	2,7504
	0,05	2,6673	2,6778	2,6883	2,7039	2,7195	2,7796
	0	2,5983	2,6082	2,6181	2,6300	2,6419	2,6845
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,01	2,6120	2,6219	2,6318	2,6437	2,6557	2,6984
(KT)	0,03	2,6392	2,6489	2,6587	2,6706	2,6825	2,7254
	0,05	2,6663	2,6758	2,6853	2,6972	2,7091	2,7523
	0	29,8754	33,0244	36,1735	41,2973	46,4212	74,8133
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	20,0433	21,6047	23,1662	25,3882	27,6103	37,5056
(LT)	0,03	11,0635	11,6821	12,3008	13,1826	14,0644	17,6271
	0,05	6,7794	7,0444	7,3095	7,6485	7,9875	9,0561
	0	30,0024	33,5298	37,0573	43,7181	50,3789	95,8673
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,01	20,1710	21,8341	23,4972	26,2868	29,0765	43,1411
(KT)	0,03	11,8843	12,4991	13,1139	13,9473	14,7807	17,9759
	0,05	8,1774	8,3912	8,6050	9,1713	9,7376	11,2619
	0	30,0543	32,3626	34,6709	39,2216	43,7724	79,5491
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,01	26,2920	27,0605	28,2576	29,8736	31,4896	40,1692
(LT)	0,03	23,2397	23,4487	23,6578	23,9160	24,1742	24,8813
	0,05	21,7666	22,0317	22,2969	22,3118	22,3267	22,6911
	0	29,2576	31,2451	33,2326	36,8046	40,3767	62,8171
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,01	25,8635	26,7452	27,6270	29,0141	30,4012	37,1237
(KT)	0,03	23,0939	23,1439	23,1939	23,2755	23,3571	23,5514
	0,05	19,4357	20,2457	21,0557	21,3188	21,5820	21,8223

**Bảng 3.8.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ Si và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với VW, VWSi (LT) và VW, VWSi (KT) tại P = 0,  $c_W = 10\%$ 

Đại lượng	<i>T</i> (K) <i>c</i> w	1500	1650	1800	1950	2100	2400
	0	0,0379	0,1584	0,2657	0,7714	1,2771	2,2016
$n (10^{-6})$	0,05	0,0146	0,0418	0,0689	0,1014	0,1339	0,1800
$n_v$ (10)	0,07	0,0100	0,0183	0,0267	0,0334	0,0401	0,0543
	0,1	0,0015	0,0035	0,0056	0,0098	0,0140	0,0178
	0	2,6139	2,6240	2,6342	2,6491	2,6641	2,7216
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,05	2,6136	2,6238	2,6340	2,6490	2,6640	2,7213
(LT)	0,07	2,6135	2,6237	2,6339	2,6489	2,6640	2,7212
	0,1	2,6133	2,6235	2,6338	2,6488	2,6639	2,7211
	0	2,6124	2,6223	2,6323	2,6442	2,6561	2,6983
$a(10^{-10} \mathrm{m})$	0,05	2,6122	2,6221	2,6321	2,6441	2,6559	2,6983
(KT)	0,07	2,6121	2,6220	2,6320	2,6439	2,6558	2,6983
	0,1	2,6120	2,6219	2,6318	2,6438	2,6557	2,6983
	0	20,8239	22,0615	23,2992	25,5467	27,7943	37,5835
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,05	20,0517	21,6137	23,1758	25,3976	27,6195	37,5066
(LT)	0,07	20,0484	21,6102	23,1721	25,3940	27,6159	37,5060
	0,1	20,0433	21,6047	23,1662	25,3882	27,6103	37,5056
	0	20,9247	22,2376	23,5505	26,7511	29,9517	44,0285
$\alpha_T (10^{-6} \text{ K}^{-1})$	0,05	20,1795	21,8432	23,5069	26,2965	29,0862	43,1495
(KT)	0,07	20,1762	21,8397	23,5032	26,2928	29,0824	43,1485
	0,1	20,1710	21,8341	23,4972	26,2868	29,0765	43,1410
	0	27,7507	28,5814	29,4121	31,0043	32,5965	41,0501
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,05	26,9632	27,8362	28,7093	30,1713	31,6333	40,6549
(LT)	0,07	26,6943	27,6115	28,5287	30,0523	31,5759	40,4605
	0,1	26,2920	27,0605	28,2576	29,8736	31,4896	40,1692
	0	27,2265	27,9815	28,7365	29,7069	30,6774	38,1322
$C_P(J/\text{mol.K})$	0,05	26,5248	27,3033	28,0818	29,3311	30,5804	37,7749
(KT)	0,07	26,2603	27,0801	27,9000	29,2044	30,5088	37,5170
	0,1	25,8635	26,7452	27,6270	29,0141	30,4012	37,2136

**Bảng 3.9.** Sự phụ thuộc của các đại lượng nhiệt động vào nhiệt độ, nồng độ W và nồng độ nút khuyết cân bằng đối với VSi, VWSi (LT) và VSi, VWSi (KT) tại P = 0,  $c_{Si} = 1\%$ 







Đối với FeCrSi,  $n_v$  phụ thuộc mạnh vào P và T. Ở cùng  $c_{Cr}$  và  $c_{Si}$  khi P (hoặc T) tăng,  $n_v$  cũng tăng đáng kể. Ở vùng P và T thấp,  $n_v$  rất nhỏ và hợp kim được coi là lí tưởng, còn ở vùng P và T cao,  $n_v$  tăng mạnh theo hàm mũ và làm thay đổi tính chất của hợp kim. Chẳng hạn tại cùng P = 5 GPa,  $c_{Cr} = 10\%$ ,  $c_{Si} = 1\%$  khi T = 700 K,  $n_v = 4,2.10^{-9}$ , còn tại T = 1000 K,  $n_v = 3.2.10^{-7}$  (xem Bảng 3.10), nghĩa là  $n_v$  tăng 76 lần. Một ví dụ khác là tại cùng T = 1000 K,  $c_{Cr} = 10\%$ ,  $c_{Si} = 1\%$  khi P = 0,  $n_v = 2,8435.10^{-7}$  (xem Bảng 3.6), còn khi P = 10 GPa,  $n_v = 4,1966.10^{-7}$  (xem Bảng 3.11), nghĩa là  $n_v$  tăng theo P không nhanh bằng tăng theo T nhưng sự thay đổi của  $n_v$  là rõ rệt. Kết quả này phù hợp với thực nghiệm vì khi T và P tăng, thăng giáng của mạng tinh thể tăng

và tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành nút khuyết. Khi pha thêm Si hoặc Cr vào mạng của Fe,  $n_v$  giảm mạnh. Ở cùng P = 5 GPa, T = 1000 K,  $c_{Cr} = 10\%$ , khi  $c_{Si} = 1\%$  thì  $n_v = 3,183.10^{-7}$ , còn khi  $c_{\text{Si}} = 5\%$  thì  $n_v = 2,49.10^{-8}$  (xem Bång 3.10) nghĩa là  $n_v$  giảm 13 lần khi c<sub>Si</sub> tăng từ 1% đến 5%. Điều đó là do trong khoảng nhiệt độ từ 700 K đến 1185 K, Fe có hệ số xếp chặt là 68%, còn hệ số xếp chặt của hợp kim là 81,5%. Vì vậy, nguyên tử ở nút mạng khó dịch chuyển hơn để tạo thành nút khuyết. Ở cùng P = 5 GPa, T = 1000 K,  $c_{Si} = 5\%$  khi  $c_{Cr} = 5\%$  thì  $n_v = 4,95.10^{-8}$ , còn khi  $c_{Cr} = 10\%$ thì  $n_v = 2,49.10^{-8}$  (xem Bảng 3.12), nghĩa là  $n_v$  giảm khoảng 2 lần. Cr thường được pha thêm vào Fe để tạo ra thép có độ bền và độ cứng cao, tức là, năng lượng liên kết  $u_0$  giữa nguyên tử với mang tinh thể trở nên manh hơn. Điều này cản trở sư tao thành nút khuyết. Tuy nhiên,  $c_{Cr}$  không làm  $n_v$  giảm mạnh bằng  $c_{Si}$ . Vì Cr và Fe nằm gần nhau trong bảng tuần hoàn nên chúng có sự tương đồng về khối lượng, kích thước nguyên tử và chiều dài liên kết giữa các nguyên tử. Do vậy, việc pha thêm Cr không làm biến dạng mạng tinh thể mạnh bằng việc pha thêm Si. Kết quả này cũng đúng đối với VWSi. Trong cùng một điều kiện vật lí,  $n_v$  của VWSi nhỏ hơn nhiều so với  $n_v$  của FeCrSi. Vì thế, đối với VWSi cần khảo sát ở vùng T và P rất cao để thấy rõ ảnh hưởng của nút khuyết. Chẳng hạn như tại cùng  $c_{Si} = 1\%$  và  $c_{Cr} = c_W = 10\%$ , để có  $n_v = 4.10^{-6}$ thì cần T = 1185 K và P = 10 GPa đối với FeCrSi và cần T = 2400 K và P = 80 GPa đối với VWSi (xem Bảng 3.11 và Bảng 3.13).

Bảng 3.10. Nồng độ nút khuyết cân bằng của FeCrSi lí tưởng và có khuyết tật

Đại lượng	T (K) csi (%)	700	800	900	1000	1100	1185
	0	0,0095	0,0189	0,1789	0,6015	2,1371	5,3452
$n_v$	1	0,0042	0,0084	0,0633	0,3183	1,2024	3,1438
$(10^{-6})$	3	0,0008	0,0017	0,0152	0,0891	0,3807	1,0875
	5	0,0001	0,0003	0,0036	0,0249	0,1205	0,3762

tại 
$$P = 5$$
 GPa,  $c_{Cr} = 10\%$ 

*T* (K) Đại lượng 700 900 800 1000 1100 1185  $c_{\rm Si}$  (%) 0,0120 0,2174 0,7930 7,5132 0 0,0239 2,9026 0,0053 0,0107 0,0576 0,4196 4,4150 1 1,6326  $n_v$  $(10^{-6})$ 3 0,0010 0,0021 0,0139 0,1175 0,5164 1,5246 5 0,0002 0,0004 0,0033 0,0329 0,1633 0,5264

**Bảng 3.11.** Nồng độ nút khuyết cân bằng của FeCrSi lí tưởng và có khuyết tật tại P = 10 GPa,  $c_{Cr} = 10\%$ 

Bảng 3.12. Nồng độ nút khuyết cân bằng của FeCrSi lí tưởng và có khuyết tật

tại $P = 5$ GPa, $c_{Si} = 5\%$	

Đại lượng	<i>T</i> (K) <i>c</i> <sub>Cr</sub> (%)	700	800	900	1000	1100	1185
	0	0,0009	0,0018	0,0369	0,0983	0,4194	1,1988
$n_v$	5	0,0004	0,0008	0,0079	0,0495	0,2248	0,6716
(10-6)	7	0,0002	0,0005	0,0058	0,0376	0,1752	0,5326
	10	0,0001	0,0003	0,0036	0,0249	0,1205	0,3762

Bảng 3.13. Nồng độ nút khuyết cân bằng của VWSi lí tưởng và có khuyết tật

tại P = 80 GPa,  $c_W = 10\%$ 

Đại lượng	T (K) csi (%)	1500	1650	1800	1950	2100	2400
	0	0,1665	0,4623	0,7582	1,4797	2,2012	5,5144
$n_v$	1	0,1056	0,3145	0,5233	1,0696	1,6159	4,2839
(10-6)	3	0,0425	0,1459	0,2493	0,5600	0,8708	2,5854
	5	0,0171	0,0679	0,1187	0,2940	0,4693	1,5603

Bảng 3.14 chỉ ra nhiệt độ nóng chảy của các kim loại Fe, Cr, V và W. Kim loại có nhiệt độ nóng chảy càng cao thì mạng tinh thể càng bền và các nguyên tử liên kết với nhau càng mạnh. Do V và W có nhiệt độ nóng chảy cực cao nên các nguyên tử liên kết với nhau rất chặt và rất khó hình thành nút khuyết.

Kim loại	Fe	Cr	V	W
$T_m(\mathbf{K})$	1811	2180	2463	3695
$T_m/T_m$ (Fe)	1	1,2	1,4	2

Bảng 3.14. Nhiệt độ nóng chảy của kim loại và tỉ số nhiệt độ nóng chảy của kim loại trên nhiệt độ nóng chảy của Fe đối với các kim loại Fe, Cr, V, W tại P = 0 theo TN [110]

Các khoảng lân cận gần nhất trung bình a của FeCrSi và VWSi đều tăng theo T, giảm theo P, tăng theo  $c_{Si}$  và giảm theo  $c_{Cr}$  hoặc  $c_W$ . a đối với hợp kim có khuyết tật nhỏ hơn a tương ứng đối với hợp kim lí tưởng. Cụ thể là a của FeCrSi có khuyết tật giảm cực đại là 0,2% so với a của FeCrSi lí tưởng, còn a của VWSi có khuyết tật giảm cực đại là 0,43% so với a của VWSi lí tưởng.

Xét hệ số dãn nở nhiệt  $\alpha_T$  và nhiệt dung đẳng áp  $C_P$  của FeCrSi và VWSi theo các hình vẽ từ Hình 3.26 đến Hình 3.41. Ở cùng P,  $c_{Si}$  và  $c_{Cr}$  (hoặc  $c_W$ ) khi T tăng,  $\alpha_T$ tăng. Bởi vì, khi T tăng, các nguyên tử sẽ dao đông manh hơn, làm cho hiệu ứng phi điều hòa được bộc lộ rõ nét hơn. Ở cùng P,  $c_{Si}$  và  $c_{Cr}$  (hoặc  $c_W$ ) khi T tăng,  $C_P$  cũng tăng theo T nhưng sự tăng này không mạnh như sự tăng của  $\alpha_T$  theo T. Điều này phù hợp với kết quả vật lí thống kê lượng tử. Ở cùng T khi P hoặc  $c_{\rm Si}$  (hoặc  $c_{\rm W}$ ) tăng,  $\alpha_T$  và  $C_P$  đều giảm.  $C_P$  của hợp kim có khuyết tật nhỏ hơn  $C_P$  của hợp kim lí tưởng. Cụ thể là  $C_P$  của FeCrSi có khuyết tật giảm cực đại là 0,46% so với  $C_P$  của FeCrSi lí tưởng, còn  $C_p$  của VWSi có khuyết tật giảm cực đại là 2,03% so với  $C_p$  của VWSi lí tưởng.  $\alpha_r$  của hợp kim có khuyết tật lớn hơn  $\alpha_r$  của hợp kim lí tưởng. Cụ thể là  $\alpha_r$  của FeCrSi có khuyết tật tăng cực đại là 3,8% so với  $\alpha_T$  của FeCrSi lí tưởng, còn  $\alpha_T$  của VWSi có khuyết tật tăng cực đại là 5,32% so với  $\alpha_T$  của VWSi lí tưởng. Nguyên nhân là do khi tinh thể có khuyết tật, tính đối xứng của mạng tinh thể bị phá vỡ, mạng tinh thể bị biến dạng mạnh, làm tăng  $\alpha_T$ .  $n_v$  càng lớn, sự khác biệt giữa các tính chất nhiệt đông của hợp kim có khuyết tât và hợp kim lí tưởng càng rõ nét và ngược lại. Đối với các hệ kĩ thuật hoạt động trong dải T và P rộng yêu cầu độ chính xác cao, cần nghiên cứu ảnh hưởng của nút khuyết lên tính chất cơ nhiệt của vật liệu.

Để kiểm tra độ tin cậy trong các kết quả tính số nói trên, xét một trường hợp giới hạn đối với FeCrSi khi cho  $c_{Cr} = c_{Si} = 0$ . Kết quả tính số đối với FeCrSi khi đó phải trở về kết quả tính số đối với kim loại sạch Fe. Kết quả tính số của các hợp kim FeCr, FeSi và kim loại Fe là các trường hợp giới hạn đối với kết quả tính số của Các hợp kim VW, VSi và kim loại V là các trường hợp giới hạn đối với kết quả tính số của tính số của VWSi.

Kết quả tính số đối với  $\alpha_T$  trong khoảng từ 600 K đến 1000 K và  $C_P$  trong khoảng từ 600 K đến 800 K của Fe lí tưởng và có khuyết tật tính theo SMM phù hợp tốt với thực nghiệm (xem Bảng 3.15, Bảng 3.16).

**Bảng 3.15.** Sự phụ thuộc của  $\alpha_T$  đối với Fe (LT), Fe (KT) tính bởi SMM và Fe theo TN [85]

<i>T</i> (K)	600	700	800	900	1000
$\alpha_T \left( 10^{-6} \mathrm{K}^{-1} \right) (\mathrm{LT})$ -SMM	15,37	16,12	16,89	17,72	18,61
$\alpha_T \left( 10^{-6} \mathrm{K}^{-1} \right) (\mathrm{KT})$ -SMM	15,41	16,17	16,94	17,77	18,67
$\alpha_{T} \left( 10^{-6} \mathrm{K}^{-1} \right) - \mathrm{TN} \ [85]$	15,5	16,3	16,6	17,9	19,2

**Bảng 3.16.** Sự phụ thuộc của  $C_P$  đối với Fe (LT), Fe (KT) tính bởi SMM và Fe theo TN [85]

<i>T</i> (K)	600	700	800
$C_{P}(J/\text{mol.K})$ (LT)-SMM	31,31	32,97	34,70
$C_p(J/\text{mol.K})$ (KT)-SMM	31,30	32,96	34,69
$C_P(\mathrm{J/mol.K})$ -TN [85]	32,08	34,62	37,92

Khi  $c_{Si} = 0$ , do ảnh hưởng của  $n_v$  kết quả sự phụ thuộc của  $\alpha_T$  và  $C_P$  vào T đối với Fe có khuyết tật tính bằng SMM gần với số liệu thực nghiệm hơn so với Fe lí tưởng tính bởi SMM.

### Kết luận chương 3

Trong chương này chúng tôi nghiên cứu về IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương, thu được những kết quả sau:

Sử dụng phương pháp thống kê mômen và mô hình IA đã thu được các biểu thức giải tích tổng quát của độ dời của hạt khỏi nút mạng, khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử, nồng độ nút khuyết cân bằng, năng lượng tự do Helmholtz và các đại lượng nhiệt động của IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương.

Áp dụng kết quả lý thuyết, thế Mie-Lennard-Jones *n-m*, phương pháp quả cầu phối vị, chúng tôi thực hiện tính số đối với hợp kim AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi và VWSi. Các kết quả tính toán cho các đại lượng nhiệt động của hợp kim khi tính đến nút khuyết phù hợp với các kết quả tính toán đối với hợp kim lí tưởng. Trong trường hợp khi nồng độ nguyên tử xen kẽ bằng không, ta thu được các đại lượng nhiệt động của các SA AuCu, PtCu, FeCr và VW có khuyết tật. Trong trường hợp khi nồng độ nguyên tử thay thế bằng không, ta thu được các đại lượng nhiệt động của các IA AuSi, PtSi, FeSi và VSi có khuyết tật. Trong trường hợp khi nồng độ nguyên tử thay thế và nồng độ nguyên tử xen kẽ bằng không, ta thu được các đại lượng nhiệt động của các kim loại Au, Pt, Fe và V có khuyết tật. Đó là cơ sở để chứng tỏ các kết quả tính toán tính chất nhiệt động của các hợp kim AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi và VWSi có khuyết tật là phù hợp.

Do ảnh hưởng của nồng độ nút khuyết cân bằng, các đại lượng nhiệt động của hợp kim có khuyết tật vẫn giữ nguyên tính chất như đối với hợp kim lí tưởng. Tuy nhiên các giá trị của chúng thì có sự thay đổi nhất định so với trường hợp lí tưởng.

Trên cơ sở các kết quả lý thuyết thu được ở chương 2 và chương 3 chúng tôi xây dựng lý thuyết nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của IA AC và ABC ở chương 4.

### **CHƯƠNG 4**

# NÓNG CHẢY VÀ CHUYỀN PHA CẤU TRÚC CỦA HỢP KIM XEN KẼ NHỊ NGUYÊN VÀ TAM NGUYÊN CÓ KHUYẾT TẬT VỚI CẤU TRÚC LẬP PHƯƠNG

Chương 4, chúng tôi xây dựng lý thuyết nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của các IA AC và IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương bằng SMM dựa trên kết quả thu được từ chương 2, chương 3. Đồng thời, áp dụng lý thuyết nóng chảy và chuyển pha cấu trúc thu được để tính nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim FeC, TaSi, WSi, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của kim loại Fe. Các kết quả tính toán theo mô hình tinh thể khuyết tật của chúng tôi được so sánh với các kết quả tính toán theo mô hình tinh thể lí tưởng, số liệu thực nghiệm và các kết quả tính toán theo các phương pháp khác.

Nội dung chương 4 được công bố trong [CT3, CT4, CT5].

# 4.1. Nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ nhị nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương

#### 4.1.1. Lý thuyết nóng chảy

Để xác định điểm nóng chảy của tinh thể, một số nhà nghiên cứu thường xuất phát từ điều kiện giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái tinh thể [105]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_s} = 0. \tag{4.1}$$

Lưu ý rằng đây chỉ là một giả định mang tính thuần túy lý thuyết bởi vì phương trình (4.1) ngụ ý rằng hệ số nén đẳng nhiệt bằng vô cùng. Tuy nhiên, nhiệt độ tới hạn  $T_s$  thỏa mãn phương trình (4.1) được kì vọng ở gần nhiệt độ nóng chảy  $T_m$ . Do đó, người ta có thể dùng  $T_s$  để ước tính  $T_m$  thông qua một phép hiệu chỉnh đơn giản mà không cần sử dụng đến pha lỏng.

Kết hợp phương trình trạng thái  $Pv = -a\left(\frac{1}{6}\frac{\partial u_0}{\partial a} + \frac{\hbar\omega_0}{4k}\frac{\partial k}{\partial a}\right)$ , trong đó  $a \equiv r_1$  là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử, điều kiện (4.1) cùng với hệ thức nhiệt động

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{P} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T} = -1, \qquad (4.2)$$

ta thu được biểu thức của nhiệt độ tới hạn  $T_s$ 

$$T_{s} = \frac{a_{s}}{18k_{Bo}\gamma_{G}\left(P,T_{s}\right)} \left(\frac{\partial u_{0}}{\partial a}\right)_{T=T_{s}} + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\nu} P, \qquad (4.3)$$

trong đó  $a_s = a(P,T_s)$  và  $\gamma_G = -\frac{a}{6k}\frac{\partial k}{\partial a}X$  đóng vai trò như thông số Gruneisen của vật liệu.

Tiếp theo, nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  tìm được bằng cách khai triển Taylor hàm T(a) ở lân cận  $a = a_s$ 

$$T_{m} \approx T_{s} + \frac{a_{m} - a_{s}}{k_{Bo} \gamma_{G} \left(P, T_{s}\right)} \left\{ \frac{Pv\left(P, T_{s}\right)}{a_{s}} + \frac{1}{18} \left[ \left( \frac{\partial u_{0}}{\partial a} \right)_{T=T_{s}} + a_{s} \left( \frac{\partial^{2} u_{0}}{\partial a^{2}} \right)_{T=T_{s}} \right] \right\}$$
(4.4)

trong đó với  $a_m = a(P,T_m)$ . Về nguyên tắc, có thể dự đoán ranh giới rắn-lỏng của tinh thể thông qua cách tiếp cận một pha như đã giới thiệu ở trên. Tuy nhiên, việc giải phương trình (4.3) đòi hỏi nhiều chi phí tính toán. Bên cạnh đó, cách đơn giản nhất để giải phương trình (4.4) là dựa vào giá trị thực nghiệm của  $a_m$ . Vì vậy, chúng tôi chỉ sử dụng hai phương trình (4.3) và (4.4) để đánh giá nhiệt độ nóng chảy tại áp suất không.

Theo Lindemann, quá trình nóng chảy có mối liên hệ mật thiết với sự bất ổn định của các dao động mạng. Tiêu chuẩn Lindemann được phát biểu như sau: Sự nóng chảy bắt đầu xảy ra khi tỉ số  $\xi = \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2}$  giữa trung bình của bình phương độ dịch chuyển và bình phương khoảng lân cận gần nhất giữa các nguyên tử đạt tới một giá trị tới hạn  $\xi_e$  nào đó. Thông thường, giá trị tới hạn  $\xi_e$  được coi là không đổi trên toàn khoảng áp suất khảo sát.

Kết hợp SMM với tiêu chuẩn Lindemann, các nhà nghiên cứu đã xây dựng thành công đường cong nóng chảy của một số kim loại chuyển tiếp như Cu, Pd, Pt, Mn, Ni, Au, Ag và Fe [28, 29].

Đặc biệt là bằng phương pháp trường thế trung bình cổ điển, Wang và cộng sự [114] tìm được dạng tương đương của tiêu chuẩn Lindemann như sau

$$T_{m}(P) = T_{m}(0) \left[ \frac{v(P, T_{m}(P))}{v(P = 0, T_{m}(0))} \right]^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{\theta_{D}(P, T_{m}(P))}{\theta_{D}(P = 0, T_{m}(0))} \right]^{2},$$
(4.5)

trong đó  $\theta_D$  là nhiệt độ Debye. Trong nhiều trường hợp, v và  $\theta_D$  chỉ thay đổi một vài phần trăm giữa T = 300 K và  $T = T_m$  [84]. Vì vậy, có thể giả thiết rằng vế phải của phương trình (4.5) không phụ thuộc vào nhiệt độ và làm xấp xỉ thể tích  $v(P, T_m) \approx v(P, 300$  K) cũng như nhiệt độ Debye  $\theta_D(P, T_m) \approx \theta_D(P, 300$  K). Khi sử dụng mô hình Debye, có thể viết lại phương trình (4.5) dưới dạng

$$T_m(P) = T_m(0) \left[ \frac{a(P,300 \,\mathrm{K})}{a(P=0,300 \,\mathrm{K})} \right]^2 \frac{k(P,300 \,\mathrm{K})}{k(P=0,300 \,\mathrm{K})}.$$
(4.6)

Đây được xem như biểu thức tường minh của nhiệt độ nóng chảy được rút ra bằng cách kết hợp SMM và phương pháp trường thế trung bình cổ điển để sửa đổi tiêu chuẩn Lindemann.

Nói chung, mô hình lí tưởng chỉ đòi hỏi những tính toán đơn giản để tính toán nhiệt độ nóng chảy của tinh thể. Tuy nhiên, tốc độ tăng của  $T_m$  đôi khi quá cao [41]. Do đó, chúng tôi muốn mở rộng mô hình này để bao hàm ảnh hưởng của khuyết tật lên sự nóng chảy của tinh thể.

Một số quan sát thực nghiệm và mô phỏng đã gợi ý rằng trạng thái lỏng có thể được mô tả tương đương như một tinh thể bão hòa với các khuyết tật đường. Quan điểm vật lí này đã giúp các nhà nghiên cứu giải thích thành công tính lưu động của chất lỏng [97], năng lượng tích lũy trong các lõi lệch mạng [13] và động lực học của quá trình nóng chảy [73, 75, 81]. Về cơ bản, hiện tượng nóng chảy của vật liệu khối được thúc đẩy mạnh mẽ bởi sự gia tăng đột biến của các lệch mạng. Trên cơ sở đó, bằng cách sử dụng cơ học thống kê cho các chuỗi lệch mạng không tương tác, Burakovsky, Preston và Silbar [8, 9] đã tìm ra một biểu thức đơn giản giúp kết nối trực tiếp nhiệt độ nóng chảy với các tính chất cơ học của chất rắn có khuyết tật như sau

$$T_m(P) = T_m(0) \frac{G(P, 300 \,\mathrm{K})}{G(P=0, 300 \,\mathrm{K})} \left[ \frac{B_T(P, 300 \,\mathrm{K})}{B_T(P=0, 300 \,\mathrm{K})} \right]^{-\frac{1}{b}},$$
(4.7)

trong đó *G* là môđun trượt, *B<sub>T</sub>* là môđun khối đẳng nhiệt và  $b = \left(\frac{dB_T}{dP}\right)_{P=0}$ . Phương trình (4.7) ngụ ý rằng tích của mật độ lệch mạng tới hạn với bình phương độ dài của

vecto Burgers lí tưởng là một hằng số dọc theo đường cong nóng chảy. G và  $B_T$  trong (4.7) được xác định nhờ tính toán theo SMM [92, 109] như sau

$$G = \frac{k^5}{2\pi a (1+\nu) [k^4 + \gamma^2 \theta^2 (X+1) (X+2)]},$$
(4.8)

$$B_T = -\frac{a(P,T)}{3} \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)_T \left(\frac{a(P,0)}{a(P,T)}\right)^3,\tag{4.9}$$

trong đó v là tỉ số Poisson và thường là một hàm thay đổi chậm theo nhiệt độ và áp suất [8, 91, 109].

Lý thuyết lệch mạng Burakovsky-Preston-Silbar xuất hiện trong hầu hết các công bố liên quan đến SMM do sự đơn giản về mặt toán học, rõ ràng về mặt vật lí và khả năng mở rộng cho các hệ đa thành phần [14, 15, 41, 111]. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, građiên nóng chảy  $\frac{dT_m}{dP}$  cho bởi lý thuyết này lại quá cao [41] và sự suy giảm của bước nhảy entrôpi khi nóng chảy dưới tác dụng của áp suất cũng chưa được giải thích đầy đủ [8, 9].

Từ điều kiện cực tiểu của thế nhiệt động Gibbs, nồng độ nút khuyết cân bằng  $n_v$  được cho bởi (2.65). Ở lân cận điểm nóng chảy, nồng độ nút khuyết cân bằng dao động từ  $10^{-4}$  đến  $10^{-2}$  và có ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất nhiệt động [48]. Sự xuất hiện của các nút khuyết phá vỡ liên kết đồng nhất trong tinh thể, gia tăng độ linh động của nguyên tử và làm suy giảm sự ổn định tương đối giữa pha rắn và pha lỏng. Vì vậy, khi tính đến đầy đủ đóng góp của các nút khuyết, nhiệt độ nóng chảy cho bởi tính toán theo SMM được kì vọng sẽ giảm đi và gần với thực tế hơn. Trong [41], các tác giả quan niệm nhiệt độ *T* giống như một hàm của áp suất *P*, thể tích *v* và nồng độ nút khuyết cân bằng  $n_v$ . Kết quả là nhiệt độ nóng chảy  $T_m^R$  khi có nút khuyết sẽ được xác định bởi

$$T_m^R = T_m - \left(\frac{\partial T}{\partial n_v}\right)_{P,V} n_v(T_m) = T_m - \frac{T_m^2}{\frac{T_m}{4}\frac{\partial u_0}{\partial \theta} - \frac{u_0}{4k_{Bo}}}$$
(4.10)

trong đó  $T_m$  được tính từ phương trình (4.7). Phương trình (4.10) có thể cung cấp những kết quả đáng tin cậy trong phạm vi áp suất từ 0 đến 100 GPa [41].

Sau đây, chúng tôi trình bày lý thuyết nóng chảy của IA AC có khuyết tật với cấu trúc lập phương được xây dựng bằng SMM [105].

Áp suất được xác định từ năng lượng tự do bởi

$$P = -\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_{T} = -\frac{a}{3V}\left(\frac{\partial\psi}{\partial a}\right)_{T}.$$
(4.11)

Đối với IA AC thực với cấu trúc lập phương,

$$PV_{AC} \approx -a_{AC} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} + \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial Y_{X}}{\partial k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial Y_{X}^{(1)}}{\partial k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} \right\}.$$
(4.12)

Đặt

$$\gamma_{G}^{T} = -\frac{a_{AC}}{6} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial Y_{X}}{2k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial Y_{X}^{(1)}}{2k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\}.$$
(4.13)

 $\gamma_G^T$  và thông số Gruneisen của IA AC. Từ đó,

$$P = -\frac{a_{AC}}{6V_{AC}} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} + \frac{3\gamma_{G}^{T}\theta}{V_{AC}}.$$
 (4.14)

Điều kiện giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái hợp kim là [105]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_{AC}}\right)_{T_s} = 0 \text{ hay } \left(\frac{\partial P}{\partial a_{AC}}\right)_{T_s} = 0.$$
(4.15)

Do đó, có thể xác định nhiệt độ bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim

$$T_{S} = \frac{TS}{MS},$$

$$TS = 2PV_{AC} + \frac{a_{AC}^{2}}{6} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2}U_{0X}}{\partial a_{X}^{2}} + n_{\nu}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{2(1)}}{\partial a_{X}^{2}} \right\} - \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{A} - 1 \right) \right] c_{A} \frac{\hbar\omega_{A}a_{AC}}{4k_{A}} \left[ \frac{a_{AC}}{2k_{A}} \left( \frac{\partial k_{A}}{\partial a_{A}} \right)^{2} - a_{AC} \frac{\partial^{2}k_{A}}{\partial a_{A}^{2}} \right] + n_{\nu}n_{1}c_{A} \frac{\hbar\omega_{A}^{(1)}a_{AC}}{4k_{A}^{(1)}} \left[ \frac{a_{AC}}{2k_{A}^{(1)}} \left( \frac{\partial k_{A}^{(1)}}{\partial a_{A}} \right)^{2} - a_{AC} \frac{\partial^{2}k_{A}^{(1)}}{\partial a_{A}^{2}} \right] \right\},$$

$$MS = \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{a_{AC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{2}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} + n_{\nu}n_{1}c_{X} \frac{a_{AC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{(1)2}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} \right\}, \quad (4.16)$$

Do đường cong giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái hợp kim ở không xa đường cong nóng chảy của hợp kim nên nhiệt độ  $T_s$  thường lớn và có thể coi  $Y_x \equiv x_x \operatorname{coth} x_x \approx 1$  ở nhiệt độ  $T_s$ . Phương trình đường giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái hợp kim như sau

$$\begin{cases} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{a_{AC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{2}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{a_{AC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{(1)2}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} \right\} \right\}^{-1} \times \\ \times \left\{ 2PV_{AC} + \frac{a_{AC}^{2}}{6} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2}U_{0X}}{\partial a_{X}^{2}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}^{2}} \right\} - \\ - \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\hbar \omega_{X}a_{AC}}{4k_{X}} \left[ \frac{a_{AC}}{2k_{X}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{AC} \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial a_{X}^{2}} \right] + \\ + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\hbar \omega_{A}^{(1)}a_{AC}}{4k_{X}^{(1)}} \left[ \frac{a_{AC}}{2k_{A}^{(1)}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{AC} \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial a_{X}^{2}} \right] \right\} + \\ + \frac{2V_{AC}}{k_{Bo}a_{AC}} \left\{ P + \frac{a_{AC}}{6V_{AC}} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} \right\}^{-1} = 0. \quad (4.17)$$

Ở đây, áp suất là một hàm của khoảng cách lân cận gần nhất trung bình

$$P = P(a_{AC}). \tag{4.18}$$

Đối với hợp kim ở áp suất thấp, ta sử dụng hệ thức nhiệt động (4.2). Từ đó, ta thu được

$$T_{S} = \frac{a_{AC}}{18\gamma_{G}^{T}k_{Bo}} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X}-1\right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{a_{AC}} + \dots$$

$$(4.19)$$

Nhiệt độ giới hạn bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim  $T_s(0)$  ở áp suất không được xác định bởi

$$T_{S}(0) = \frac{a_{AC}}{18\gamma_{G}^{T}k_{Bo}} \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\}.$$
 (4.20)

Các đại lượng  $a_{AC}$ ,  $\frac{\partial U_{0X}}{\partial a_X}$ ,  $\gamma_G^T$  được tính ở  $T_S(0)$ .

Nhiệt độ giới hạn bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim ở áp suất P được cho bởi

$$T_{S} \approx T_{S}(0) + \frac{V_{AC}P}{3k_{Bo}\left(\gamma_{G}^{T}\right)^{2}} \left(\frac{\partial\gamma_{G}}{\partial T}\right)_{a_{AC}} T_{S}.$$
(4.21)

Các đại lượng  $V_{AC}$ ,  $\gamma_G^T$ ,  $\partial \gamma_G^T / \partial T$  được tính ở  $T_s$ . Ta làm gần đúng  $T_m$  với  $T_s$ . Dùng phép lặp gần đúng

 $T_{s}(0) + \frac{V(T_{s}(0))P}{3k_{Bo}\gamma_{G}(T_{s}(0))} >> \frac{V(T_{s}(0))P}{3k_{Bo}\gamma_{G}^{2}(T_{s}(0))} \left(\frac{\partial\gamma_{G}}{\partial T}\right)_{a} T_{s}(0).$  (4.22)

Khi đó,

=

$$T_{S1} \approx T_S(0) + \frac{V(T_S(0))P}{3k_{Bo}\gamma_G(T_S(0))}.$$
(4.23)

Dùng phép lặp gần đúng lần thứ hai, ta thu được

$$T_{s_{2}} \approx T_{s}(0) + \frac{V(T_{s_{1}})P}{3k_{Bo}\gamma_{G}(T_{s_{1}})} - \frac{V(T_{s_{1}})P}{3k_{Bo}\gamma_{G}^{2}(T_{s_{1}})} \left(\frac{\partial\gamma_{G}}{\partial T}\right)_{a} T_{s_{1}}.$$
(4.24)

Cứ như vậy, ta thu được  $T_{S3}, T_{S4}, \dots$ 

Đối với hợp kim ở áp suất cao ta cần tính

$$E_{YAC} = \left\{ \sum_{X=A,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} + n_{v}n_{i}c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} \right\} \right\} = \\ = \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right] c_{A} \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} + \sum_{C,A_{1},A_{2}} \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} + \\ + n_{v}n_{i}c_{A} \frac{\partial^{2} \psi_{A}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} + \sum_{C,A_{0},A_{2}} n_{v}n_{i}c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right\} = \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right] \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \left\{ c_{A} + \\ + \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{C,A_{1},A_{2}} \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} \right\} + \\ + n_{v}n_{1} \frac{\partial^{2} \psi_{A}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \left\{ c_{A} + \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{C,A_{1},A_{2}} c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right\} = \\ E_{YA} \left\{ c_{A} + \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{C,A_{1},A_{2}} c_{X} \frac{\partial^{2} \psi_{X}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right\} = \\ E_{YA} \left\{ c_{A} + \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{C,A_{1},A_{2}} c_{X} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{X}^{(1)}}}{\partial \varepsilon^{2}} \right) \right\}.$$

$$(4.25)$$

$$G_{AC} = \frac{E_{AC}}{2(1+\nu_{A})},$$
(4.26)

$$v_{AC} = c_A v_A + c_C v_C \approx v_A, \tag{4.27}$$

trong đó các đại lượng có chỉ số trên là 1 đã được giải thích sau công thức (2.70),  $E_{YAC}$  là môđun Young của hợp kim AC,  $E_{YA}$  là môđun Young của kim loại sạch A,  $E_{YA}^{(1)}$  là môđun Young của kim loại sạch A có một nút khuyết trên quả cầu phối vị thứ nhất,  $G_{AC}$  là môđun trượt của hợp kim AC,  $v_{AC}$ ,  $v_A$ ,  $v_C$  tương ứng là các tỉ số Poisson của IA AC và các thành phần A, C và do  $c_A \ll c_C$ .

Ta có

$$B_T(P) = B_0 + B'_0 P + \frac{1}{2} B''_0 P^2 + \dots$$
(4.28)

Trong gần đúng bậc nhất,

$$B_T(P) = B_0 + B_0'P, (4.29)$$

trong đó  $B_0 \equiv B_T (P = 0)$  và

$$B'_{0} = \left(\frac{dB_{T}}{dP}\right)_{P=0}, \ B''_{0} = \left(\frac{d^{2}B_{T}}{dP^{2}}\right)_{P=0}.$$
(4.30)

Khi đó

$$T_m(P) = \frac{T_m(0)B_0^{\frac{1}{B_0'}}}{G(0)} \cdot \frac{G(P)}{(B_0 + B_0'P)^{\frac{1}{B_0'}}}.$$
(4.31)

### 4.1.2. Lý thuyết chuyển pha cấu trúc

Khi xảy ra cân bằng pha giữa pha  $\alpha$  và pha  $\beta$  tại áp suất P = 0 của IA AC có khuyết tật,

$$\psi_{AC}^{R\alpha} = \psi_{AC}^{R\beta}, T_{AC}^{R\alpha} = T_{AC}^{R\beta} \equiv T_{AC}^{R\alpha-\beta}, \qquad (4.32)$$

 $T_{AC}^{R\alpha-\beta}$  nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của IA AC thực. Theo hệ thức nhiệt động,  $\psi = E - TS$ . Do đó, nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của IA AC thực tại áp suất P = 0 là

$$T_{AC}^{R\alpha-\beta}(P=0) = \left|\frac{\Delta E_{AC}^{R}}{\Delta S_{AC}^{R}}\right| = \left|\frac{E_{AC}^{R\alpha} - E_{AC}^{R\beta}}{S_{AC}^{R\alpha} - S_{AC}^{R\beta}}\right|.$$
 (4.33)

Ví dụ như khi  $\alpha$  = BCC,  $\beta$  = FCC,

$$E_{AC}^{R\alpha} = \sum_{X=A,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X E_X + n_v n_1 c_X E_X^{(1)} \right\},$$
(4.34)

$$E_{AC}^{R\beta} = \sum_{X=A,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X E_X + n_v n_1 c_X E_X^{(1)} \right\},$$
(4.35)

$$S_{AC}^{R\alpha} = \sum_{X=A,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X S_X + n_v n_1 c_X S_X^{(1)} \right\},$$
(4.36)

$$S_{AC}^{R\beta} = \sum_{X=A,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X S_X + n_v n_1 c_X S_X^{(1)} \right\},\tag{4.37}$$

trong đó  $c_A = 1 - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$  trong (4.34) và (4.36),  $c_A = 1 - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  trong (4.35) và (4.37). Một cách khác là vẽ đồ thị của năng lượng tự do  $\psi$ của hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  theo nhiệt độ và xác định giao điểm của hai đồ thị. Nó cho ta nhiệt độ chuyển pha  $\alpha - \beta$  của hợp kim tại P = 0.

Khi xảy ra cân bằng pha giữa pha  $\alpha$  và pha  $\beta$  của IA AC thực tại áp suất P,

$$G_{AC}^{R\alpha} = G_{AC}^{R\beta}, T_{AC}^{R\alpha} = T_{AC}^{R\beta} \equiv T_{AC}^{R\alpha-\beta}, P_{AC}^{R\alpha} = P_{AC}^{R\beta} \equiv P,$$
(4.38)

Theo hệ thức nhiệt động,  $G = \psi + PV = U - TS + PV$ . Do đó, nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của IA AC thực tại áp suất *P* là

$$T_{AC}^{R\alpha-\beta}(P) = \left| \frac{\Delta E_{AC}^{R} + P \Delta V_{AC}}{\Delta S_{AC}^{R}} \right| = \left| \frac{E_{AC}^{R\alpha} - E_{AC}^{R\beta} + P \left( V_{AC}^{\alpha} - V_{AC}^{\beta} \right)}{S_{AC}^{R\alpha} - S_{AC}^{R\beta}} \right|.$$
(4.39)

Ví dụ như khi  $\alpha$  = BCC,  $\beta$  = FCC,

$$V_{AC}^{\alpha} = N v_{AC}^{\alpha} = N \frac{4 \left(a_{AC}^{\alpha}\right)^{3}}{3\sqrt{3}}, V_{AC}^{\beta} = N v_{AC}^{\beta} = N \frac{\sqrt{2} \left(a_{AC}^{\beta}\right)^{3}}{2}.$$
 (4.40)

Các đại lượng khác trong (4.39) giống như trong (4.34)-(4.37). Một cách khác là vẽ đồ thị của thế nhiệt động Gibbs của hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  theo nhiệt độ đối với hợp kim ở áp suất *P* và xác định giao điểm của hai đồ thị. Nó cho ta nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của hợp kim tại áp suất *P*.

Tính nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  = BCC, FCC, HCP) một cách tương tự, trong đó các biểu thức giải tích của các đại lượng nhiệt động đối với pha HCP giống như đối với pha FCC. Việc xác định năng lượng liên kết và các thông số hợp kim của các pha FCC và HCP là giống nhau và chỉ khác nhau khi tính các tổng mạng (xem Phụ lục).

# 4.2. Nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của hợp kim xen kẽ tam nguyên có khuyết tật với cấu trúc lập phương

## 4.2.1. Lý thuyết nóng chảy

Ta cũng áp dụng lý thuyết nóng chảy đề cập ở mục 4.1.1. Đối với IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương,

$$PV_{ABC} \approx -a_{ABC} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} \right\} + \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial Y_{X}}{\partial k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial Y_{0X}^{(1)}}{\partial k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} \right\}.$$

$$(4.41)$$

Đặt

$$\gamma_{G}^{T} = -\frac{a_{ABC}}{6} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{Y_{X}}{k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{Y_{X}^{(1)}}{k_{X}^{(1)}} \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\}.$$
(4.42)

 $\gamma_{G}^{\scriptscriptstyle T}$ đóng vai trò như thông số Gruneisen của IA ABC. Khi đó,

$$P = -\frac{a_{ABC}}{6V_{ABC}} \sum_{X} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} + \frac{3\gamma_{G}^{T}\theta}{V_{ABC}}.$$
(4.43)

Từ điều kiện giới hạn bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim [105]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_{ABC}}\right)_{T_{S}} = 0 \text{ hay } \left(\frac{\partial P}{\partial a_{ABC}}\right)_{T_{S}} = 0 \tag{4.44}$$

suy ra nhiệt độ giới hạn bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim  $T_s$  như sau

$$T_{S} = \frac{TS}{MS},$$

$$TS = 2PV_{ABC} + \frac{a_{ABC}^{2}}{6} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2}U_{0X}}{\partial a_{X}^{2}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{2(1)}}{\partial a_{X}^{2}} \right\} - \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{\hbar\omega_{X}a_{ABC}}{4k_{X}} \left[ \frac{a_{ABC}}{2k_{X}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{ABC} \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial a_{X}^{2}} \right] + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\hbar\omega_{X}^{(1)}a_{ABC}}{4k_{X}^{(1)}} \left[ \frac{a_{ABC}}{2k_{X}^{(1)}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{ABC} \frac{\partial^{2}k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}^{2}} \right] \right\},$$

$$MS = \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \frac{a_{ABC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{2}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{a_{ABC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{(1)2}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right) \right\}^{2}.(4.45)$$

Do đường cong giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái hợp kim ở không xa đường cong nóng chảy của hợp kim nên nhiệt độ  $T_s$  thường lớn và có thể coi  $Y_x \equiv x_x \operatorname{coth} x_x \approx 1$  ở nhiệt độ  $T_s$ . Từ đó suy ra

$$\begin{cases} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{a_{ABC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{2}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{a_{ABC}^{2}k_{Bo}}{4k_{X}^{(1)2}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} \right\} \right\}^{-1} \times \\ \times \left\{ 2PV_{ABC} + \frac{a_{ABC}^{2}}{6} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial^{2}U_{0X}}{\partial a_{X}^{2}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}^{2}} \right\} - \\ - \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\hbar \omega_{X}a_{ABC}}{4k_{X}} \left[ \frac{a_{ABC}}{2k_{X}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{ABC} \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial a_{X}^{2}} \right] + \\ + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\hbar \omega_{A}^{(1)}a_{ABC}}{4k_{X}^{(1)}} \left[ \frac{a_{ABC}}{2k_{A}^{(1)}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right)^{2} - a_{ABC} \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial a_{X}^{2}} \right] \right\} + \\ + \frac{2V_{ABC}}{k_{Bo}a_{ABC}} \left\{ P + \frac{a_{ABC}}{6V_{ABC}} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} \right\}^{-1} = 0. \quad (4.46)$$

Đây là phương trình đường giới hạn bền vững tuyệt đối của trạng thái hợp kim. Ta có thể xác định được vế phải của phương trình này nếu biết thế năng tương tác. Phương trình này xác định áp suất là một hàm của khoảng cách lân cận gần nhất trung bình

$$P = P(a_{ABC}). \tag{4.47}$$

Đối với IA ABC có khuyết tật ở áp suất không, áp suất thấp và áp suất cao, ta cũng làm giống như đối với IA AC. Thay cho biểu thức (4.20) bằng biểu thức sau

$$T_{S} = \frac{a_{ABC}}{18\gamma_{G}^{T}k_{Bo}} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\} + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{a_{ABC}} + \dots, (4.48)$$

Thay cho biểu thức (4.21) bằng biểu thức sau

$$T_{S}(0) = \frac{a_{ABC}}{18\gamma_{G}^{T}k_{Bo}} \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v}\left(B_{X} - 1\right) \right] c_{X} \frac{\partial U_{0X}}{\partial a_{X}} + n_{v}n_{1}c_{X} \frac{\partial U_{0X}^{(1)}}{\partial a_{X}} \right\}.$$
 (4.49)

Thay cho các biểu thức (4.25)-(4.27) bằng các biểu thức sau

$$\begin{split} E_{ABC} &= E_{A} \left\{ c_{A} + \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{A} - 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{\partial^{2}\psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \right\} \times \\ &\times \sum_{x=e,C,A,A} \left\{ \left[ 1 - n_{v}n_{1} + n_{v} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \left( \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} \right) \right\} + \\ &+ E_{A}^{(1)} \left\{ c_{A} + \left( \frac{\partial^{2}\psi_{A}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{x=k,C,A,A_{2}} c_{X} \left( \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} \right) \right\}, \\ E_{A} &= \frac{1}{\pi a_{A}A_{1A}}, E_{A}^{(1)} = \frac{1}{\pi a_{A}A_{1A}}, \\ A_{IA} &= \frac{1}{k_{A}} \left[ 1 + \frac{2\gamma_{A}^{2}\partial^{2}}{k_{A}^{4}} \left( 1 + \frac{1}{2}x_{A}cthx_{A} \right) \left( 1 + x_{A}cthx_{A} \right) \right], x_{A} = \frac{\hbar\omega_{A}}{2\theta}, \\ E_{B} &= \frac{1}{\pi a_{B}A_{1B}}, E_{B}^{(1)} = \frac{1}{\pi a_{B}A_{1B}^{(1)}}, \\ A_{IB} &= \frac{1}{k_{B}} \left[ 1 + \frac{2\gamma_{A}^{2}\partial^{2}}{k_{B}^{4}} \left( 1 + \frac{1}{2}x_{B}cthx_{B} \right) \left( 1 + x_{B}cthx_{B} \right) \right], x_{B} = \frac{\hbar\omega_{B}}{2\theta}, \\ \frac{\partial^{2}\psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} &= \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^{2}U_{0X}}{\partial r_{1X}^{2}} + \frac{3}{4} \frac{\hbar\omega_{X}}{h_{X}} \left[ \frac{\partial^{2}k_{X}}{\partial r_{1X}^{2}} - \frac{1}{2k_{X}} \left( \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} \right)^{2} \right] \right\} 4r_{01X}^{2} + \\ &+ \left( \frac{1}{2} \frac{\partial U_{0X}}{\partial r_{1X}} + \frac{3}{2} \hbar\omega_{X}cthx_{X} \frac{1}{2k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} \right) 2r_{01X}, x_{X} = \frac{\hbar\omega_{X}}{2\theta}, \omega_{X} = \sqrt{\frac{k_{X}}{m}}, \\ A_{IB}^{(1)} &= \frac{1}{k_{B}^{(1)}} \left[ 1 + \frac{2r_{A}^{(1)}\partial^{2}\theta^{2}}{\partial r_{1X}^{2}} \left( 1 + \frac{1}{2}x_{A}^{(1)}cthx_{A}^{(1)} \right) \left( 1 + x_{B}^{(1)}cthx_{A}^{(1)} \right) \right], x_{01}^{(2)} = \frac{\hbar\omega_{B}}{2\theta}, \\ &+ \left( \frac{1}{2} \frac{\partial U_{0X}}{\partial r_{1X}} + \frac{3}{2} \hbar\omega_{X}cthx_{X} \frac{1}{2k_{X}} \frac{\partial k_{X}}{\partial r_{1X}} \right) 2r_{01X}, x_{X} = \frac{\hbar\omega_{X}}{2\theta}, \omega_{X} = \sqrt{\frac{k_{X}}{m}}, \\ A_{IB}^{(1)} &= \frac{1}{k_{B}^{(1)}} \left[ 1 + \frac{2r_{A}^{(1)}\partial^{2}\theta^{2}}{\partial r_{1X}^{2}} \left( 1 + \frac{1}{2}x_{A}^{(1)}cthx_{B}^{(1)} \right) \left( 1 + x_{A}^{(1)}cthx_{B}^{(1)} \right) \right], x_{A}^{(1)} = \frac{\hbar\omega_{A}^{(1)}}{2\theta}, \\ A_{IB}^{(1)} &= \frac{1}{k_{B}^{(1)}} \left[ 1 + \frac{2r_{A}^{(1)}\partial^{2}\theta^{2}}{\partial r_{1X}^{2}} + \frac{3}{4} \frac{\hbar\omega_{A}^{(1)}}{k_{X}^{(1)}} \left( \frac{\partial^{2}k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{2}} - \frac{1}{2k_{X}^{(1)}} \left( \frac{\partial k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{2}} \right) \right] \right\} 4r_{01X}^{2} + \\ + \left( \frac{1}{2} \frac{\partial U_{01X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{2}} + \frac{3}{4} \frac{\hbar\omega_{A}^{(1)}}{k_{X}^{(1)}} \left( \frac{\partial^{2}k_{X}^{(1)}}{\partial r_{1X}^{2}} -$$

$$G_{ABC} = \frac{E_{ABC}}{2(1+v_{ABC})},\tag{4.51}$$

$$v_{ABC} = c_A v_A + c_B v_B + c_C v_C \approx v_{AC},$$
(4.52)

trong đó  $c_A = 1 - c_B - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$  đối với mạng BCC,  $c_A = 1 - c_B - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  đối với mạng FCC,  $V_{ABC}, V_{AC}, V_A, V_B, V_C$  tương ứng là các tỉ số Poisson của IA ABC, IA AC, các thành phần A, B, C và do  $c_A << c_B << v_C$ .  $E_{YAC}$ ,  $E_{YA}$ ,  $E_{YA}^{(1)}$ ,  $G_{AC}$  đã được giải thích sau công thức (4.27).

### 4.2.2. Lý thuyết chuyển pha cấu trúc

Lý thuyết chuyển pha cấu trúc của IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương được công bố trong [CT4].

Đối với IA ABC có khuyết tật khi xảy ra cân bằng pha giữa pha  $\alpha$  và pha  $\beta$  tại áp suất P = 0,

$$\psi_{ABC}^{R\alpha} = \psi_{ABC}^{R\beta}, T_{ABC}^{R\alpha} = T_{ABC}^{R\beta} \equiv T_{ABC}^{R\alpha-\beta}, \qquad (4.53)$$

trong đó  $T_{ABC}^{R\alpha-\beta}$  là nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của IA ABC thực. Theo hệ thức nhiệt động,  $\psi = E - TS$ . Do đó, nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của IA ABC thực tại áp suất P = 0 có thể được xác định từ công thức sau

$$T_{ABC}^{R\alpha-\beta}(P=0) = \left|\frac{\Delta E_{ABC}^{R}}{\Delta S_{ABC}^{R}}\right| = \left|\frac{E_{ABC}^{R\alpha} - E_{ABC}^{R\beta}}{S_{ABC}^{R\alpha} - S_{ABC}^{R\beta}}\right|.$$
(4.54)

Ví dụ như khi  $\alpha$  = BCC,  $\beta$  = FCC,

$$E_{ABC}^{R\alpha} = \sum_{X=A,B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} E_{X} + n_{\nu}n_{1}c_{X} E_{X}^{(1)} \right\},$$
(4.55)

$$E_{ABC}^{R\beta} = \sum_{X=A,B,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_1 + n_{\nu} \left( B_X - 1 \right) \right] c_X E_X + n_{\nu}n_1 c_X E_X^{(1)} \right\},$$
(4.56)

$$S_{ABC}^{R\alpha} = \sum_{X=A,B,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X S_X + n_v n_1 c_X S_X^{(1)} \right\},$$
(4.57)

$$S_{ABC}^{R\beta} = \sum_{X=A,B,C,A_1,A_2} \left\{ \left[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \right] c_X S_X + n_v n_1 c_X S_X^{(1)} \right\},$$
(4.58)

trong đó  $c_A = 1 - c_B - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$ , trong (4.55) và (4.57),  $c_A = 1 - c_B - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$  trong (4.56) và (4.58). Một cách khác là vẽ đồ thị của năng lượng tự do  $\psi$  của hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  theo nhiệt độ và xác định giao điểm của hai đồ thị. Nó cho ta nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của hợp kim tại P = 0.

Khi xảy ra cân bằng pha giữa pha  $\alpha$  và pha  $\beta$  của IA ABC thực tại áp suất P,

$$G_{ABC}^{R\alpha} = G_{ABC}^{R\beta}, T_{ABC}^{R\alpha} = T_{ABC}^{R\beta} \equiv T_{ABC}^{R\alpha-\beta}, P_{ABC}^{R\alpha} = P_{ABC}^{R\beta} \equiv P,$$
(4.59)

trong đó *G* là thể nhiệt động Gibbs. Theo hệ thức nhiệt động,  $G = \psi + PV = U - TS + PV$ . Do đó, nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của hợp kim ABC thực tại áp suất *P* có thể được xác định từ công thức sau

$$T_{ABC}^{R\alpha-\beta}(P) = \left| \frac{\Delta E_{ABC}^{R} + P\Delta V_{ABC}}{\Delta S_{ABC}^{R}} \right| = \left| \frac{E_{ABC}^{R\alpha} - E_{ABC}^{R\beta} + P\left(V_{ABC}^{\alpha} - V_{ABC}^{\beta}\right)}{S_{ABC}^{R\alpha} - S_{ABC}^{R\beta}} \right|.$$
(4.60)

Ví dụ như khi  $\alpha$  = BCC,  $\beta$  = FCC,

$$V_{ABC}^{\alpha} = N v_{ABC}^{\alpha} = N \frac{4(a_{ABC}^{\alpha})^{3}}{3\sqrt{3}}, V_{ABC}^{\beta} = N v_{ABC}^{\beta} = N \frac{\sqrt{2}(a_{ABC}^{\beta})^{3}}{2}.$$
 (4.61)

Các đại lượng khác trong (4.60) được xác định giống như trong (4.55)- (4.58). Một cách khác là vẽ đồ thị của thế nhiệt động Gibbs của hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  theo nhiệt độ đối với hợp kim ở áp suất *P* và xác định giao điểm của hai đồ thị. Nó cho ta nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  của hợp kim tại áp suất *P*.

Việc xác định nhiệt độ chuyển pha  $\alpha$ - $\beta$  trong đó  $\alpha$ ,  $\beta$  = BCC, FCC, HCP được làm tương tự, trong đó biểu thức giải tích của các đại lượng nhiệt động của pha HCP giống như pha FCC. Tuy nhiên, việc xác định năng lượng liên kết và các thông số hợp kim của các pha FCC và HCP là giống nhau và chỉ khác nhau khi tính các tổng mạng.

### 4.3. Tính số nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc

### 4.3.1. Kết quả tính số nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim xen kẽ TaSi, WSi, FeC

Chúng tôi tiếp tục sử dụng thế MLJ n-m (2.84) đối với các hợp kim TaSi, WSi, FeC và kim loại trong hợp kim. Các thông số thế MLJ đối với các vật liệu này được cho trong Bảng 2.1, Bảng 3.1 và Bảng 4.1.

Tương tác	m	n	D (10 <sup>-16</sup> erg)	$r_{\theta} \left( 10^{-10} \mathrm{m} \right)$
Та-Та	5,5	11,5	11741,178	2,8648
Fe-Fe [65]	2,12	8,26	8384,467	2,5445
C-C [64]	4	6	42820,625	1,54
α-Fe	12576,7	8,25	3,94	2,4775
γ-Fe	8384,467	8,26	2,12 2,5445	

Bảng 4.1. Các thông số thế MLJ n-m [63]

#### TaSi và WSi với cấu trúc BCC

Trước hết, ta xét sự nóng chảy của các hợp kim TaSi và WSi với cấu trúc BCC. Đối với các tương tác Ta-Si, W-Si, ta sử dụng (2.86).

Kết quả tính số thu được được tổng kết trong Bảng 4.2, Bảng 4.3 và được minh họa trên các hình vẽ từ Hình 4.1 đến Hình 4.6. Trong trường hợp giới hạn khi  $c_{si} \rightarrow 0$ ,  $n_v$  trong các kim loại sạch Ta và W tại các điểm nóng chảy tại P = 0 được tính bởi SMM phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm (xem Bảng 4.2).

Vật liệu	$n_{\nu}(10^{-4})$			
	SMM	TN		
Та	4	3,5 [66]		
W	1,5	1÷3 [48]		

**Bảng 4.2.**  $n_v$  tại các điểm nóng chảy của Ta và W tại P = 0 tính bởi SMM và theo TN [48, 66]

Hình 4.1 chỉ ra đường cong nóng chảy của Ta tại các áp suất lên tới 80 GPa thu được bởi các phương pháp khác nhau.







Đối với Ta lí tưởng, nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  tăng rất mạnh theo áp suất do vật liệu bị nén rất chặt. Hơn nữa, năng lượng liên kết cũng tăng mạnh. Trong khoảng áp suất từ 0 đến 80 GPa,  $T_m$  theo tính toán SMM đối với mô hình Ta lí tưởng tăng từ 3210 K đến 6772 K. Tốc độ tăng này chênh lệch nhiều so với thực nghiệm DAC [17] và so với các kết quả lý thuyết khác như tính toán qEAM FF [100], tính toán *ab initio* [102] và tính toán theo định luật Lindermann [114]. Tuy nhiên,  $T_m$  theo tính toán SMM đối với mô hình Ta có khuyết tật chỉ tăng từ 3031 K
đến 5864 K do các số phối vị nhỏ hơn khi có các nút khuyết. Đường cong nóng chảy của Ta có khuyết tật thu được bởi SMM phù hợp rất tốt với các kết quả lý thuyết khác [100, 102, 114]. Do  $n_v$  tăng theo hàm mũ theo nhiệt độ nên sự khác biệt giữa đường cong nóng chảy của Ta lí tưởng và đường cong nóng chảy của Ta có khuyết tật càng trở nên rõ nét khi nhiệt độ càng cao. Sai số cực đại có thể lên tới 13,4% trong vùng khảo sát.

Tương tự như Hình 4.1, Hình 4.2 so sánh các tính toán của SMM với tính toán của phương pháp nguyên tử nhúng phụ thuộc áp suất của động lực học phân tử (MD-PDEAM) của Liu và cộng sự [57], tính toán thế Finnis-Sinclair mở rộng của động lực học phân tử (MD-EFS) của Liu và cộng sự [56], lý thuyết lệch mạng của Burakovsky và cộng sự [8] và kết quả thực nghiệm DAC của Errandonea và cộng sự [17] đối với sự nóng chảy của W dưới tác dụng của áp suất. Khi *P* tăng từ 0 đến 80 GPa,  $T_m$  theo tính toán SMM đối với mô hình W lí tưởng tăng từ 3810 K đến 6629 K nhưng  $T_m$  theo tính toán SMM đối với mô hình W có khuyết tật chỉ tăng từ 3609 K đến 5984 K. Đối với W lí tưởng, có thể thu được cùng đường cong nóng chảy như đã thu được bằng các tính toán khác [8, 56, 57] mà không phải chịu các chi phí tính toán lớn. Hơn nữa, khi bao hàm các nút khuyết vào trong mô hình tính toán, đường cong nóng chảy của W có khuyết tật phù hợp với thực nghiệm [17] tốt hơn so với các tính toán khác [8, 56, 57]. Sai số cực đại giữa  $T_m$  của W có khuyết tật tật và  $T_m$  của W lí tưởng là khoảng 9,7% trong khoảng khảo sát.



Xét ảnh hưởng của nguyên tử xen kẽ Si lên nhiệt đô nóng chảy của TaSi và WSi tại P = 0 trên Hình 4.3 và Hình 4.4. Các nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim này là các hàm giảm của  $c_{Si}$ . Theo Hình 4.3, khi  $c_{Si}$  tăng từ 0 đến 7%,  $T_m$  của TaSi giảm từ 3210 K đến 2423 K theo tính toán của SMM đối với mô hình hợp kim lí tưởng, từ 3031 K đến 2310 K theo tính toán của SMM đối với mô hình hợp kim có khuyết tật và từ 3247 K đến 2533 K theo tính toán giản đồ pha (CALPHAD) của Guo và cộng sự [23]. Theo Hình 4.4, khi  $c_{Si}$  tăng từ 0 đến 5,5%,  $T_m$  của WSi giảm từ 3810 K đến 2459 K theo tính toán của SMM đối với mô hình hợp kim lí tưởng, từ 3609 K đến 2366 K theo tính toán của SMM đối với mô hình hợp kim có khuyết tật và từ 3695 K đến 2460 K theo CALPHAD của Guo và cộng sự [23]. Nguyên tử xen kẽ làm cho hê số xếp chặt của tinh thể lớn hơn và  $n_v$  tại điểm nóng chảy giảm theo sự tặng của c<sub>si</sub>. Những lí do này dẫn tới một giá trị nhỏ hơn đối với độ dốc của đường cong nóng chảy (xem Bảng 4.3). Các tính toán SMM đối với độ dốc đường cong nóng chảy của tinh thể có khuyết tật phù hợp tốt với các kết quả tương ứng từ CALPHAD.

**Bảng 4.3.** Các độ dốc đường cong nóng chảy đối với TaSi và WSi tại P = 0



tính bởi SMM và CALPHAD [23]

tính bởi SMM

Hình 4.5 và Hình 4.6 chỉ ra sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào áp suất đối với Ta<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub> và W<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub>. Trong khoảng áp suất từ 0 đến 80 GPa,  $T_m$  tăng từ 3098 K đến 6405 K đối với Ta<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub> lí tưởng, từ 2928 K đến 5590 K đối với Ta<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub> có khuyết tật, từ 3564 K đến 6088 K đối với W<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub> lí tưởng, từ 3383 K đến 5534 K đối với W<sub>99%</sub>Si<sub>1%</sub> có khuyết tật. Trên cơ sở các kết quả thu được trên các hình vẽ từ Hình 4.1 đến Hình 4.6, chúng tôi tin tưởng rằng các kết quả thu được đối với các nhiệt độ nóng chảy của TaSi và WSi có khuyết tật với cấu trúc BCC là tương đối chính xác.

#### FeC với cấu trúc FCC

Nghiên cứu sự nóng chảy của hợp kim γ-FeC. Đối với tương tác Fe-C ta sử dụng (2.86). Kết quả tính số được minh họa trên các hình vẽ từ Hình 4.7 đến Hình 4.9.



Hình 4.7. Đường cong nóng chảy của γ-Fe

Xét trường hợp giới hạn khi  $c_c \rightarrow 0$ , Hình 4.7 chỉ ra ảnh hưởng của áp suất lên nhiệt độ nóng chảy  $T_m$  của kim loại sạch  $\gamma$ -Fe được tính toán bởi SMM, *ab initio initio* của Alfe và cộng sự [1] và thực nghiệm DAC của Anzellini và cộng sự [4], Williams và cộng sự [115]. Khi áp suất tăng từ 0 đến 100 GPa,  $T_m$  tính toán bởi SMM đối với mô hình  $\gamma$ -Fe lí tưởng tăng từ 2115 K đến 4857 K. Do tốc độ tăng quá nhanh như vậy nên các kết quả tính số thu được bằng SMM đối với sự nóng chảy của  $\gamma$ -Fe lí tưởng lệch nhiều so với thực nghiệm và tính toán *ab initio*. Tuy nhiên, khi nút khuyết xuất hiện, số phối vị giảm đáng kể, các nguyên tử trong mạng tinh thể trở nên linh động hơn do liên kết không đầy đủ thì  $T_m$  theo tính toán SMM đối với mô hình  $\gamma$ -Fe có khuyết tật chỉ tăng từ 1982 K đến 4095 K trong toàn khoảng áp suất khảo sát.

Theo định luật Arrhenius,  $n_v$  tăng nhanh theo nhiệt độ theo kiểu hàm mũ do tính phi điều hòa của dao động mạng. Vì vậy, sự khác biệt của tính chất nhiệt động giữa hợp kim lí tưởng và hợp kim có khuyết tật càng rõ hơn khi nhiệt độ càng cao. Cụ thể là đối với nhiệt độ nóng chảy của  $\gamma$ -Fe, sự khác biệt này có thể lên tới 15,7%.

Điều đó làm cho đường cong nóng chảy của *γ*-Fe có khuyết tật tính bằng SMM phù hợp hơn với thực nghiệm so với các đường cong nóng chảy khác của *γ*-Fe lí tưởng tính bằng SMM và tính toán khác. Mọi sai số giữa tính toán bằng SMM cho mô hình hợp kim có khuyết tật so với thực nghiệm DAC [115] đều dưới 10% trong điều kiện áp suất thay đổi từ 0 đến 100 GPa.



**Hình 4.8.** Ánh hưởng của nguyên tử xen kẽ C lên nhiệt độ nóng chảy của  $\gamma$ -FeC tại P = 0 (Hình a) và P = 5 GPa (Hình b) thu được bởi SMM và TN

Theo Hình 4.8, nguyên tử xen kẽ C làm cho nhiệt độ nóng chảy của  $\gamma$ -Fe giảm đi rõ rệt. Trên Hình 4.8a đối với  $\gamma$ -FeC tại P = 0,  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_c} = -50,33$  K/% tính theo SMM đối với  $\gamma$ -FeC lí tưởng,  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_c} = -44,33$  K/% tính theo SMM đối với  $\gamma$ -FeC có khuyết tật và  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_c} = -42,67$  K/% theo thực nghiệm của Lord và cộng sự [61]. Trên Hình 4.8b đối với  $\gamma$ -FeC tại P = 5 GPa,  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_c} = -51,22$  K/% tính theo SMM đối với  $\gamma$ -FeC lí tưởng,  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_c} = -44,56$  K/% tính theo SMM đối với  $\gamma$ -FeC có khuyết tật và  $\frac{\Delta T_m}{\Delta c_{\rm C}} = -44,44 \,\text{K/\%} \text{ theo thực nghiệm của Lord và cộng sự [61].}$ 

Như vậy, tốc độ biến thiên trung bình của nhiệt độ nóng chảy theo nồng độ nguyên tử xen kẽ đối với  $\gamma$ -FeC có khuyết tật luôn luôn nhỏ hơn tốc độ biến thiên trung bình của nhiệt độ nóng chảy theo nồng độ nguyên tử xen kẽ đối với  $\gamma$ -FeC lí tưởng. Điều này là do nguyên tử xen kẽ C vừa làm giảm nhiệt độ nóng chảy vừa làm tăng hệ số xếp chặt của mạng tinh thể. Vì thế, khi đi dọc theo đường cong nóng chảy về phía tăng của nồng độ nguyên tử xen kẽ C, các nút khuyết khó hình thành hơn và sự khác biệt giữa  $\gamma$ -FeC lí tưởng và  $\gamma$ -FeC có khuyết tật ngày càng thu hẹp. Khi tính đến ảnh hưởng của nút khuyết, đường cong nóng chảy của  $\gamma$ -FeC tốt hơn về định lượng cũng như định tính.



**Hình 4.9.** Đường cong nóng chảy của  $\gamma$ -FeC tại  $c_C = 0, 3, 6$  và 9% theo SMM Hình 4.9 cho các kết quả dự đoán của SMM đối với sự nóng chảy của hợp kim  $\gamma$ -FeC ở vùng áp suất cao. Tương tự như quy luật biến đổi của kim

loại chính  $\gamma$ -Fe đã được phân tích trên Hình 4.9, nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim  $\gamma$ -Fe<sub>97%</sub>C<sub>3%</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>94%</sub>C<sub>6%</sub> và  $\gamma$ -Fe<sub>91%</sub>C<sub>9%</sub> cũng tăng mạnh theo áp suất. Ngoài ra, tỉ số  $\frac{T_m - T_m^R}{T_m}$  ( $T_m$  là nhiệt độ nóng chảy của hợp kim lí tưởng,  $T_m^R$  là nhiệt độ nóng chảy của hợp kim có khuyết tật) lần lượt đạt giá trị cực đại là 15,7%, 14,5%, 12,6% và 10,6% tương ứng với các trường hợp của hợp kim  $\gamma$ -FeC ứng với  $c_C = 0$ , 3%, 6% và 9%. Điều đó có nghĩa là sự khác biệt giữa các đường cong nóng chảy  $T_m(P)$  và  $T_m^R(P)$  ngày càng kém tường minh hơn theo sự gia tăng của nồng độ nguyên tử xen kẽ C. Kết quả này phù hợp với các quy luật được chỉ ra trên Hình 4.9. Căn cứ vào các kết quả đó, chúng tôi tin rằng các giá trị của  $T_m^R$  được trình bày trên Hình 4.9 sẽ có độ tin cậy cao. Điều đó góp phần chứng minh hiệu quả của lý thuyết nút khuyết trên cơ sở SMM trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động của tinh thể ở vùng nhiệt độ cao gần nhiệt độ nóng chảy.

## 4.3.2. Kết quả tính số nhiệt độ chuyển pha cấu trúc α-γ của Fe

Các kết quả tính số được mô tả trên các hình vẽ từ Hình 4.10 đến Hình 4.13.





**Hình 4.10.** Sự phụ thuộc nhiệt độ của thế nhiệt động Gibbs đối với  $\alpha$ -Fe và  $\gamma$ -Fe tại P = 0 cho bởi SMM

**Hình 4.11.** Sự phụ thuộc nhiệt độ của thế nhiệt động Gibbs đối với  $\alpha$ -Fe và  $\gamma$ -Fe tại P = 5 GPa cho bởi SMM

Theo Hình 4.10, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 1156 K. Tại P = 0 và ở dưới nhiệt độ 1156 K, pha  $\alpha$  bền vững hơn pha  $\gamma$  và do đó, Fe sẽ có cấu trúc BCC. Còn trên nhiệt độ 1156 K, Fe sẽ chuyển sang cấu trúc FCC.

Theo Hình 4.11, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 956 K. Tại P = 5 GPa và ở dưới nhiệt độ 956 K, pha  $\alpha$  bền vững hơn pha  $\gamma$  do đó, Fe sẽ có cấu trúc BCC, còn trên nhiệt độ 956 K, Fe sẽ chuyển sang cấu trúc FCC.





**Hình 4.12.** Sự phụ thuộc nhiệt độ của thế nhiệt động Gibbs đối với  $\alpha$ -Fe và  $\gamma$ -Fe tại P = 10 GPa cho bởi SMM

**Hình 4.13.** Đường chuyển pha cấu trúc giữa  $\alpha$ -Fe và  $\gamma$ -Fe cho bởi SMM và TN

Theo Hình 4.12, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc theo tính toán là 728 K. Tại P = 10 GPa và ở dưới nhiệt độ 728 K, pha  $\alpha$  bền vững hơn pha  $\gamma$  do đó, Fe có cấu trúc BCC, còn trên nhiệt độ 728 K, Fe sẽ chuyển sang cấu trúc FCC.

Theo Hình 4.13, kết quả tính toán theo SMM phù hợp tốt với thực nghiệm [7, 101]. Mọi sai số đều dưới 10% trong khoảng áp suất tương đối rộng, từ 0 đến 11 GPa.

### Kết luận chương 4

Trên cơ sở các mô hình và lý thuyết nhiệt động của IA AC và IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương được thiết lập bởi SMM ở chương 2 và chương 3 chúng tôi tìm được nhiệt độ giới hạn bền vững tuyệt đối, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ chuyển pha cấu trúc cùng với phương trình đường giới hạn bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim phụ thuộc vào áp suất, nồng độ nguyên tử thay thế, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng của các IA AC và IA ABC nói trên. Lý thuyết nóng chảy thu được có thể áp dụng để xác định nhiệt độ nóng chảy của hợp kim ở áp suất không, áp suất thấp và áp suất cao. Lý thuyết chuyển pha cấu trúc có thể áp dụng để xác định nhiệt độ chuyển pha cấu trúc có

Áp dụng kết quả lý thuyết, thế Mie-Lennard-Jones *n-m* và thế Morse, phương pháp quả cầu phối vị, chúng tôi thực hiện tính số đối với nhiệt độ nóng chảy của các hợp kim TaSi, WSi, FeC lí tưởng và có khuyết tật phụ thuộc vào áp suất, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng; nhiệt độ chuyển pha cấu trúc  $\alpha - \gamma$  (BCC - FCC) của Fe lí tưởng. Các kết quả tính số bằng SMM của chúng tôi phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm và các kết quả tính toán theo các phương pháp khác như MD, *ab initio*, định luật Lindemann.

#### KẾT LUẬN CHUNG

Luận án sử dụng SMM để nghiên cứu các tính chất nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của các IA AC và IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương ở áp suất không và dưới tác dụng của áp suất. Luận án đã đạt được kết quả chính như sau:

1. Trên cơ sở mô hình IA AC và IA ABC lí tưởng với cấu trúc lập phương rút ra các biểu thức giải tích tổng quát độ dời của hạt khỏi nút mạng, khoảng lân cận gần nhất trung bình giữa hai nguyên tử, nồng độ nút khuyết cân bằng, năng lượng tự do Helmholtz, các đại lượng nhiệt động, nhiệt độ bền vững tuyệt đối trạng thái hợp kim, nhiệt độ nóng chảy của hợp kim, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, nồng độ nguyên tử thay thế, nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nút khuyết cân bằng của IA AC và IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương. Lý thuyết nhiệt động, nóng chảy và chuyển pha cấu trúc của kim loại A, IA AC và SA AB có khuyết tật là các trường hợp giới hạn của lý thuyết nhiệt động, nóng chảy, chuyển pha cấu trúc của IA ABC có khuyết tật tương ứng khi nồng độ nguyên tử xen kẽ và nồng độ nguyên tử thay thế bằng không, khi nồng độ nguyên tử thay thế bằng không và khi nồng độ

2. Áp dụng tính số và thảo luận các kết quả lý thuyết thu được cho một số đại lượng nhiệt động của AuSi, PtSi, AuCuSi, PtCuSi, FeCrSi, VWSi, nhiệt độ nóng chảy của TaSi, WSi, γ-FeC và nhiệt độ chuyển pha BCC - FCC của Fe với các loại thế cặp là thế Mie-Lennard-Jones *n-m* và thế Morse phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, nồng độ nguyên tử xen kẽ, nồng độ nguyên tử thay thế và nồng độ nút khuyết cân bằng. Các kết quả thu được bằng SMM phù hợp tốt với các tính toán khác dùng *ab initio*, định luật Lindemann, MD và số liệu thực nghiệm. Các kết quả tính toán chưa có so sánh có tính tiên đoán, dự báo cho các kết quả thực nghiệm trong tương lai.

Nhiều kết quả tính số bằng SMM có sự phù hợp với thực nghiệm và trong nhiều trường hợp có sự phù hợp tốt hơn so với các tính toán bằng các phương pháp khác. Sai số so với thực nghiệm chỉ khoảng dưới 10%. Điều đó chứng tỏ rằng phương pháp mà chúng tôi đã sử dụng để nghiên cứu trong luận án có độ tin cậy cao.

Sự thành công của luận án góp phần hoàn thiện và phát triển việc áp dụng SMM để nghiên cứu tính chất của vật liệu IA có tính đến ảnh hưởng của hiệu ứng phi điều hòa của dao động mạng.

## HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Các IA nhị nguyên có khuyết tật với cấu trúc HCP. Áp dụng các kết quả lý thuyết của luận án để tính số cho các IA nhị nguyên và IA tam nguyên khác với các hợp kim đã tính số trong luận án.

### DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

1. Nguyen Quang Hoc, Vu Dinh Lam, Pham Thi Minh Hanh, Tran Dinh Cuong and **Le Hong Viet** (2018). Heat capacity at constant pressure of defective FCC substitutional alloy AB with interstitial atom C, *Proc.the 9<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2018)*, Ninh Binh province, Vietnam, 7-11<sup>th</sup> November 2018, pp.49-56.

2. Nguyen Thi Hoa, Nguyen Quang Hoc, Gelu Coman, Tran Dinh Cuong and Le Hong Viet (2018). Thermodynamic property of FCC interstitial alloy AuSi with defects, *Proceedings of the 8th International Conference on Material Science and Engineering (UGALMAT 2018)*, 11 – 13 October, 2018, "Dunarea de Jos" University of Galati, Romania, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **485**, 012018.

3. Nguyen Quang Hoc, Bui Duc Tinh, Tran Dinh Cuong and **Le Hong Viet** (2019). Study on the melting of the defective interstitial alloys TaSi and WSi with BCC structure. *Journal of the Korean Physical Society* **71**(8), pp.801-805.

4. Nguyen Quang Hoc, Dinh Quang Vinh, **Le Hong Viet**, Ta Dinh Van and Pham Thanh Phong (2019), Study on Structural Phase Transitions in Defective and Perfect Substitutional Alloys AB with Interstitial Atoms C under Pressure, *HNUE JOURNAL OF SCIENCE, Natural Sciences*, **64**(6), pp.57-67.

5. Nguyen Quang Hoc, **Le Hong Viet** and Nguyen Trong Dung (2019), On the melting of defective FCC interstitial alloy  $\gamma$ -FeC under pressure up to 100 GPa, *Journal of Electronic Materials*, **49**(2), pp.910-916.

6. Le Hong Viet, Nguyen Quang Hoc (2021). Equilibrium vacancy concentration and thermodynamic quantities of fcc defective alloys AuCuSi and PtCuSi under pressure, *HNUE JOURNAL OF SCIENCE, Natural Sciences 2021*, **66**(3), pp.38-51.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1. Alfe D., Price G.D. and Gillan M.J. (2002), "Iron under Earth's core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from *ab initio* calculations", *Physical Review B*, 65(16), 165118.
- 2. American Institute of Physics Handbook (1963), New York.
- An Q., Luo S.N., Han L.B., Zheng L. and Tschauner O. (2008), "Melting of Cu under hydrostatic and shock wave loading to high pressures", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(9), 095220.
- Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubevre P. and Morard G. (2013), "Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction", *Science*, 340(6131), pp.464-466.
- Bollmann W. (1992), "Formation volume of vacancies in elements and the defect formation mechanism of melting", *Crystal Research and Technology*, 27(5), pp.661-672.
- Born M. and Huang K. (1954). *Dynamical Theory of the Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford.
- Bundy F.P. (1965), "Pressure Temperature phase diagram of iron to 200 Kbar, 900°C". *Journal of Applied Physics*, 36(2), pp.616-620.
- Burakovsky L., Preston D.L. and Silbar R.R. (2000), "Analysis of dislocation mechanism for melting of elements: Pressure dependence", *Journal of Applied Physics*, 88, pp.6294-6301.
- 9. Burakovsky L., Preston D.L. and Silbar R.R. (2000), "Melting as a dislocationmediated phase transition", *Physical Review B*, 61(22), pp.15011-15018.
- 10. Cao G. (2004), *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press, London.
- Carpenter L.G. (1953), "Some properties of sodium and potassium near their melting points", *Journal of Chemical Physics*, 21(12), pp.2244-2245.
- Cezairliyan A., Morse M.S., Berman H.A. and Beckett C.W. (1970), "Highspeed (subsecond) measurement of heat capacity, electrical resistivity and thermal radiation properties of molybdenum in the range 1900 to 2800 K", *Journal of Research of the National Bureau of Standards A*, 74A(1), pp. 65-92.

- Cotterill R.M.J. and Doyama M. (1966), "Energy and atomic configuration of complete and dissociated dislocations. I. Edge dislocation in an fcc metal", *Physical Review*, 145(2), pp.465-478.
- Cuong T.D., Coman G., Hoc N.Q., Hoa N.T. and Vinh D.Q. (2019), "The melting temperature of BCC perfect ternary alloy FeCrC under pressure", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 595, 012018.
- Cuong T.D., Hoc N.Q. and Anh P.D. (2019), "Application of the Statistical Moment Method to Melting Properties of Ternary Alloys with FCC Structure", *Journal of Applied Physics*, 125, 215112.
- Errandonea D. (2005), "Improving the understanding of the melting behavour of Mo, Ta and W at extreme pressures", *Physica B*, 357(3-4), pp.356-364.
- Errandonea D., Schwager B., Ditz R., Gessmann C., Boehler R. and Ross M. (2001), "Systematics of transition-metal melting", *Physical Review B*,63, 132104.
- Errandonea D., Somayazulu M., Häusermann D. and Mao D. (2003), "Melting of tantalum at high pressure determined by angle dispersive x-ray diffraction in a double-sided laser-heated diamond-anvil cell", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45), pp.7635-7650.
- 19. Fei Y. and Brosh E. (2014), "Experimental study and thermodynamic calculations of phase relations in the Fe-C system at high pressure", *Earth and Planetary Science Letters*, 408, pp.155-162.
- Frenkel J. I. (1926), "Uber die Warmebeweung in festen und flussigen Korpern", Zeitschrift fur Physik, 35(8-9), pp.652-669.
- 21. Goldschmidt H.J.(1967), "Interstitial alloys", Butterworth, London.
- Good R.J. and Hope C. J. (1970), "New combining rule for intermolecular distances in intermolecular potential functions", *The Journal of Chemical Physics*, 53(2), pp.540-543.
- Guo Z., Yuan W., Sun Y. and Cai Z. (2000), "Thermodynamic assessment of the Si-Ta and Si-W systems", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(5), pp.564-570.

- 24. Hai N.T. and Hung V.V. (2000), "Investigation of the thermodynamic properties of metals with defects at various pressures", *Proceedings of the XXV National Symposium on Theoretical Physics*, April 3-8, pp.75-80.
- 25. Henriksson K.O. and Nordlund K. (2009), "Simulations of cementite: An analytical potential for the Fe-C system", *Physical Review B*, 79(14), 144107.
- 26. Hepburn D.J. and Ackland G.J. (2008), "Metallic-covalent interatomic potentials for carbon in iron", *Phys. Rev.B*, 78(16), 165115.
- Hirao N., Kondo T., Ohtani E., Takemura K. and Kikegawa T. (2004), "Compression of iron hydride to 80 GPa and hydrogen in the Earth's inner core", *Geophysical Research Letters*, 31(6), L06616.
- 28. Hieu H.K. and Ha N.N. (2013), "High pressure melting curves of silver, gold and copper", *AIP Advances*, 3(11), 112125.
- 29. Ho Khac Hieu (2014), "Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals", *Journal of Applied Physics*, 116(16), 163505.
- Hallstedt B., Grbner J., Hampl M. and Schmid-Fetzer R. (2016), "Calometric measurements and assessment of the binary Cu-Si and ternary Al-Cu-Si diagrams", *Calphad*, 53, pp.25-38.
- Hoc N.Q. and Hien N. D. (2018), "Study on elastic deformation of substitution alloy AB with interstitrial atom C and BCC structure under pressure", *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, IOP Publishing*, 1034, 012005.
- Hoc N.Q., Cuong T.D., Tinh B.D. and Viet L.H. (2019), "High-pressure melting curves of FCC metals Ni, Pd and Pt with defects", *Modern Physical Letter B*, 33, 1950300.
- Hoc N.Q., Tinh B.D. and Hien N.D. (2018), "Elastic moduli and elastic constants of interstitial alloy AuCuSi with FCC structure under pressure", *High Temperature Materials and Processes*, 2018, 0027.
- Hoc N.Q., Tinh B.D. and Hien N.D. (2020), "Stress-strain curve of FCC interstitial alloy AuSi under pressure", *Romanian Journal of Physics*, 65(608), pp.1-12.

- 35. Hoc N.Q., Tinh B.D. and Vinh D.Q. (2018), "Study on the melting of substitution alloy AB with interstitial atom C and FCC structure under pressure", *Physics and Astronomy International Journal*, 2(3), pp.231-235.
- 36. Hoc N.Q., Tinh B.D., Hien N.D. and Coman G. (2021), "Study on nonlinear deformation of FCC-AuCuSi under pressure by the statistical moment method", *Advanced Materials Science and Engineering*, 2021, 6693326.
- 37. http://www.engineeringenotes.com.*Equilibrium Concentration of Vacancies in Crystals*.
- Huntington H.B. and Seitz F. (1942), "Mechanism for self-diffusion in metallic copper", *Physical Review*, 61, pp.315-325.
- Hung V.V. and Hai N.T. (1998), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals with defects and influence of anharmonicity in EXAFS by the moment method", *International Journal of Modern Physics*, 12(2), pp.191-205.
- 40. Hung V.V. (2000), "Study of equilibrium vacancy concentration and thermodynamic properties of disordered binary alloys with defects by the moment method", *HNUE Scientific Information* No.1, pp.11-20.
- 41. Hung V.V., Hai D.T., and Binh L.T.T. (2013), "Melting curve of metals with defect: Presure dependence", *Computional Materials Science*, 79, pp.789–794.
- 42. Hung V.V., Hai N.T. and Bau N.Q. (1997), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals with defects by the moment method", *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(11), pp.3494-3498.
- 43. Hung V.V., Lee J., Masuda-Jindo K. and Hong P.T.T. (2006), "Study of selfdiffusion in silicon at high pressure", *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(2), 024601/1-7.
- Hung V.V., Nhap N. K. and Tich H.V. (1997), "Equilibrium concentration of vacancies in interstitial alloy AB". *Proceedings of the XXII National Symposium on Theoretical Physics*, August 3-5, pp.210-215.
- 45. Huong N.T.T. and Minh N.H. (1991), "Equilibrium concentration of lattice vacancies in magnetic alloys with interstitial atoms", *Czechslovak Journal of Physics*, 41(1), pp.64-72.

- 46. Kim S.M. (1984), "Vacancy formation in ordered stoichiometric BCC alloys", *Physical review B*, 29(4), pp.2356-2358.
- 47. Kluin J. -E. (1992), "Feature article formation of vacancies in noble metals and alloys", *Philosophical Magazine A*, 65, pp.1263-1286.
- 48. Kraftmakher Y. (1998), "Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals", *Physics Report*, 299(2-3), pp.79-188.
- 49. Kramer W. and Nolting J. (1972), "Anomalous specific heat and disorder of the metals indium, tin, lead, zinc, antimony and aluminium", *Acta Metallurgica*, 20(12), pp.1353-1359.
- Krivoglaz M.A. and Smirnov A.A. (1954), "The effect of interstitial atoms on the self-diffusion of a metal", *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 96(3), pp.495-498 (in Russian).
- 51. Ksiazek K. and Górecki T. (2000), "Vacancies and a generalised melting curve of alkali halides", *High Temperatures High Pressures*, 32(2), pp.185-192.
- 52. Kuopanportti P., Haywward E., Fu C.C., Kuronen A.and Nordlund K. (2016), "Interatomic Fe-H potential for irradiation and embrittlement simulations", *Computational Materials Science*, 111(2016), pp.525-531.
- Lau T.T., Först C.J., Lin X., Gale J.D., Yip S. and Van Vliet K.J. (2007), "Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys", *Physical Review Letters*, 98(21), 215501.
- 54. Leibfried G., Ludwig W. (1961), "Theory of Anharmonic Effects in Crystals" *Solid State Physics*, 12, pp.275–444.
- Li G., Blake G.R., and Palstra T. T. M. (2017), "Vacancies in functional materials for clean energy storage and harvesting: the perfect imperfection". *Chemical Society Reviews*, 46(6), pp.1693–1706.
- Liu C.-M., Chen X.-R., Xu C., Cai L.-C. and Jing F-Q. (2012), "Melting curves and entropy of fusion of body-centered cubic tungsten under pressure", *Journal of Applied Physics*, 112, 013518.
- Liu C.-M., Xu C., Cheng Y., Chen X.- R. and Cai L.-C. (2017), "Molecular dynamics studies of body-centered cubic tungsten during melting under pressure", *Chinese Journal of Physics*, 55, pp.2468-2475.

- 58. Lee B.J. and Jang J.W. (2007), "A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-H system", *Acta Materialia*, 55, pp.6779-6788
- 59. "Vacancies and other point defects in metals and alloys", *Nature*, 181, pp.449-451.
- 60. Liang H., Kraft T.and Chang Y.A. (2000), "Importance of reliable phase equilibria in studying microsegregation in alloys: Al-Cu-Mg", *Materials Science and Engineering A*, 292, pp.96-103.
- Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D. and Clark S.M. (2009), "Melting in the Fe–C system to 70 GPa", *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1-2), pp.157-167.
- Ma Y., Somayazulu M., Shen G., Mao H.K., Shu J. and Hemley R.J. (2004),
  "In situ X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions", *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143, pp.455-467.
- Magomedov M.N. (1987), "On calculating the Debye temperature and the Gruneisen parameter", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 61(4), pp.1003-1009 (in Russian).
- 64. Magomedov M.N. (2005), "The energy of interatomic interaction for crystals of elements of carbon subgroup", *High temperature*, 43(2), pp.192-202.
- 65. Magomedov M.N. (2017), "Change in the lattice properties and melting temperature of a face-centered cubic iron under compression", *Technical Physics*, 62(4), pp.569-576.
- 66. Maier K., Peo M., Saile B., Schaefer H.E. and Seeger A. (1979), "High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals", *Philosophical Magazine A*, 40(5), pp.701-728.
- Mao W. L., Sturhahn W., Heinz D. L., Mao H. K., Shu J. and Hemley R. J. (2004), "Nuclear resonant x-ray scattering of iron hydride at high pressure", *Geophysical Research Letters*, 31(15), L15618.
- Margenau H. and Kestner N.R. (1969), "Theory of intermolecular forces", *Pergamon Press*. International Series of Monographs in Natural Philosophy.

- Masuda-Jindo K., Hung V.V. and Tich H.V. (1999), "Self-diffusion theory of vacancies in anharmonic crystals", *Proceedings of the NCST of Vietnam*, 11(2), pp.39-44.
- Melnykov M. and Davidchack R.I. (2018), "Characterization of melting properties of several Fe-C model potentials", *Computational Materials Science*, 144, pp.273-279.
- 71. Metropolis N. and Ulam S. (1949), "The Monte Carlo method", *Journal of the American Statistical Association*, 44, pp.335-341.
- 72. Miiller A.P. and Cezairliyan A. (1982), "Transient interferometric technique for measuring thermal expansion at high temperatures: Thermal expansion of tantalum in the range 1500 to 3200 K", *International Journal of Thermophysics*, 3(3), pp.259-288.
- 73. Mizushima S. (1960), "Dislocation model of liquid structure", *Journal of the Physical Society of Japan*, 15, pp.70-77.
- 74. Morard G., Andrault D., Antanangeli D., Nakajima Y., Auzende A.L., Boulard E., Cervera S., Clark A., Lord O.T., Siebert J., Svitlyk V., Garbarino G. and Mezouar M. (2017), "Fe-FeO and Fe-Fe<sub>3</sub>C melting relations at Earth's core-mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core", *Earth and Planetary Science Letters*, 473, pp.94-103.
- 75. Mott C. (1952), Proceedings of the Royal Society of London Series A, 215, 1.
- Mott N.F. and Guerney R.W. (1948), *Electronic Processes in Ionic Crystals*, University Press, Oxford.
- 77. Mukherjee S., Cohen R.E. and Gülseren O. (2003), "Vacancy formation enthalpy at high pressures in tantalum", *Journal of Physics:Condensed Matter*, 15(6), pp.855-862.
- 78. Nguyen J.H. and Holmes N.C.(2004), "Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core", *Nature*, 427(6972), pp.339-342.
- 79. Okamoto H. (1991), "Cr-Fe", *in ASM Handbook: Volume 3: Alloy phase diagrams*, H.Baker (Ed.). ASM International: Materials Park, OH.

- Okamoto H. (1992), "The C-Fe (carbon-iron) system", Journal of Phase Equilibria, 13(5), pp.543-565.
- Ookawa A. (1960), "A model theory of liquid", *Journal of the Physical Society of Japan*, 15, pp.2191-2197.
- Odkhuu D., Yun W.S. and Hong S.C. (2012), "Electronic origin of the negligible mgnetostriction of an electric steel Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> alloy: A densityfunctional study", *Journal of Applied Physics*, 111(6), 063911.
- Olsson P., Abrikosov I.A., Vitos L. and Wallenius J., (2003), "Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys", *Journal of Nuclear Materials*, 321, pp.84-90.
- Pamato M.G., Wood I.G., Dobson D.P., Hunt S.A. and Vocadlo L. (2018),
  "The thermal expansion of gold: point defect concentrations and pre-melting in a face-centered cubic metal", *Journal of Applied Crystallography*, 51, pp.470-480.
- Pearson W.B. (1958), A Handbook of Lattice Spacings of Metals and Alloys. Pergamon, New York.
- Pépin C. M., Dewaele A., Geneste G., Loubeyre P. and Mezouar M. (2014),
   "New iron hydrides under high pressure", *Physical Review Letters*, 113(26), 265504.
- Pirog I.V. and Nedoseikina T.I. (2003), "Study of effective pair potentials in cubic metals", *Physica B*, 334(1-2), pp.123-129.
- Plakida N.M. (1973), Statistical Physics and Quantum Field Theory, Moscow (in Russian).
- 89. Pochapsky T.E. (1953), "Heat capacity and resistance measurements for aluminum and lead wires", *Acta Metallurgica*, 1, pp.747-751.
- Pogatscher S., Antrekowitsch H., Werinos M., Moszner F., Gerstl S.S.A., Francis M.F., Curtin W.A., Löffler J.F., and Uggowitzer P.J (2014), "Diffusion on Demand to Control Precipitation Aging: Application to Al-Mg-Si Alloys". *Physical Review Letters*, 112(22), 225701.

- Pham H.H., Williams M.E., Mahaffey P., Radovic M., Arroyave R. and Cagin T. (2011), "Finite-temperature elasticity of fcc Al: Atomistic simulations and ultrasonic measurements", *Physical Review B*, 84(6), 064101.
- 92. Phuong D.D., Hoa N.T., Hung V.V., Khoa D.Q. and Hieu H.K. (2016),
  "Mechanical properties of metallic thin films: theoretical approach", *The European Physical Journal B*, 89, 84.
- 93. Rasor N.S and McClelland J.D. (1960), "Thermal properties of graphite, molybdenum and tantalum to their destruction temperatures", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2), pp.17-26.
- 94. Santra S., Dong H., Laurila T. and Paul A. (2014), "Role of different factors affecting interdiffusion in Cu(Ga) and Cu(Si) solid solutions", *The Royal Society A*, 470, 20130464.
- Shibazaki Y., Nishida K., Higo Y., Igarashi M., Tahara M., Sakamaki T., Terasaki H., Shimoyama Y., Kuwabara S., Takubo Y. and Ohtani E. (2016), "Compressional and shear wave velocities for polycrystalline bcc-Fe up to 6.3 GPa and 800 K", *American Mineralogist*, **101** (5), pp.1150-1160.
- 96. Shibazaki Y., Ohtani E., Fukui H., Sakai T., Kamada S., Ishikawa D., Tsutsui S., Baron A. Q. R., Nishitani N., Hirao N. and Takemura K. (2012), "Sound velocity measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with inelastic X-ray scattering: Implications for the composition of the Earth's core", *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314, pp.79-85.
- 97. Shockley W. (1952), "L'Etat solide", *Proceedings of Neuvienne Consail de Physique*, Brussels.
- Singh G. and Rathore R.P.S. (1986), "Generalised morse potential for B.C.C.complex metals", *Physica Status Solidi* (b), 135(2), pp.513-518.
- 99. Smirnov A.A. (1991), Metalofizika, 13(9), pp.40-44 (in Russian).
- Strachan A., Cagm T., Gulseren O., Mukherjee S., Cohen R.E. and Goddard III W.W.A. (2004), "First principle force field for metallic tantalum". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12, pp.S445-S459.

- Strong H.M., Tuft R.E. and Hanneman R.E. (1973), "The iron fusion curve and γ-δ-l triple point", *Metallurgical Transactions*, 4(11), pp.2657-2661.
- 102. Taioli S., Cazorla C., Gillan M.J. and Alfe D. (2007), "Melting curve of tantalum from first principle", *Physical Review B*, 75, 214103.
- 103. Tang N. and Hung V.V. (1988), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the momentum method, I. General results for face-centered cubic crystals", *Physica Status Solidi (b)*, 149, pp.511-519.
- 104. Tang N. and Hung V.V. (1990), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the momentum method, II. Comparison of calculations with experiments for inert gas crystals", *Physica Status Solidi* (b), 161, pp.165-171.
- 105. Tang N. and Hung V.V. (1990), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the momentum method, IV. The limiting of absolute stability and the melting temperature of crystals", *Physica Status Solidi* (*b*), 162, pp.379-385.
- 106. Tang N. and Hung V.V. (1990), "Investigation of the thermodynamic properties of anharmonic crystals by the, momentum method, III. Thermodynamic properties of the crystals at various pressures", *Physica Status Solidi (b)*, 162, pp.371-377.
- 107. Tang N., Khoa H.D. and Hung V.V. (1992), "Investigation of the thermodynamic properties of crystals Kr and Xewith defects by the moment method", *Proceedings of the XVII National Symposium on Theoretical Physics*, December 20-25, pp.165-168.
- 108. Terasaki H., Ohtani E., Sakai T., Kamada S., Asanuma H., Shibazaki Y., Hizao N., Sata N., Ohishi Y., Sakamaki T., Suzuki A. and Funakosshi K. (2012), "Stability of Fe–Ni hydride after the reaction between Fe–Ni alloy and hydrous phase (δ-AlOOH) up to 1.2 Mbar: Possibility of H contribution to the core density deficit", *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 194-195, pp.18-24.
- Tinh B.D., Hoc N.Q., Vinh D.Q., Cuong T.D. and Hien N.D. (2018), "Thermodynamic and elastic properties of interstitial alloy FeC with BCC structure at zero pressure", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 5251741.

- 110. Tonkov E.Yu. and Ponyatovsky E.G. (2005), "Phase transformations of elements under high pressure". *CRC Press*, LLC.
- Tuyen L.T.C., Hoc N.Q., Tinh B.D., Cuong T.D. and Vinh D.Q. (2019), "Study on the melting of interstitial alloys FeH and FeC with BCC structure under pressure", *Chinese Journal of Physics*, 59, pp.1-9.
- 112. Vineyard G.H. and Dienes G.J. (1954), "The theory of defect concentration in crystals", *Physical Review*, 93(2), pp.265-268.
- 113. Wagner C. and Schottky W. (1930). "Theory of controlled mixed phases", Zeitschrift fur Physikalische Chemie, B11, pp.163-210.
- 114. Wang Y., Ahuja R. and Johansson B. (2001), "Melting of iron and other metals at earth's core conditions: A simplified computational approach", *Physical Review B*, 65, 014104.
- 115. Williams Q., Jeanloz R., Bass J., Svendsen B. and Ahrens T.J. (1987), "The melting curve of iron to 250 gigapascals: A constraint on the temperature at Earth's center", *Science*, 236(4798), pp.181-182.
- 116. Xiong W., M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist and Y. Du (2010), "Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system", *Critical reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, pp.125-152.
- 117. Zhang X., Grabowski B., Hickel T., & Neugebauer J. (2018), "Calculating free energies of point defects from ab initio". *Computational Materials Science*, 148, pp.249-259.
- 118 Zhang J., Su C. and Liu Y. (2020), "First-principles study of bcc Fe-Cr-Si binary and ternary random alloys from special quasi-random structure", *Physica B: Condensed Matter*, 586, 412085.

#### PHŲ LŲC

## Phụ lục 1. Chứng minh công thức độ dời của nguyên tử ra khỏi vị trí cân bằng bằng SMM

Xét tinh thể lập phương 3 chiều với N hạt. Đối với kim loại và hợp kim, tương tác chủ yếu giữa các nguyên tử trong tinh thể là tương tác cặp. Sử dụng phương pháp quả cầu phối vị, thế năng tương tác U của tinh thể có thể viết dưới dạng

$$U = \frac{3N}{2} \sum_{i} \varphi_{i0} \left( \left| r_i + u_i \right| \right), \qquad (PL1)$$

trong đó  $r_i$  là vị trí cân bằng của hạt thứ i,  $u_i$  là độ dời của hạt thứ *i* khỏi vị trí cân bằng,  $\varphi_{i0}$  là thế năng tương tác giữa hạt thứ *i* và hạt thứ 0 được chọn làm gốc. Nhiệt độ cao, các hạt ở nút mạng dao động mạnh, ta có thể khai triển thế năng  $\varphi_{i0} (|r_i + u_i|)$ theo độ dời  $u_i$  và khi đó phải kể đến số hạng cao hơn bậc 2. Trong gần đúng đến bậc 4, thế năng  $\varphi_{i0} (|r_i + u_i|)$  có dạng

$$\varphi_{i0}\left(\left|r_{i}+u_{i}\right|\right) = \varphi_{io}\left(\left|r_{i}\right|\right) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial^{2}\varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha}\partial u_{i\beta}}\right)_{eq} + \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta,\gamma}\left(\frac{\partial^{3}\varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha}\partial u_{i\beta}\partial u_{i\gamma}}\right)_{eq}u_{i\alpha}u_{i\beta}u_{i\gamma} + \frac{1}{24}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta}\left(\frac{\partial^{4}\varphi_{io}}{\partial \phi_{i\alpha}\partial u_{i\beta}\partial u_{i\gamma}\partial u_{i\eta}}\right)_{eq}u_{i\alpha}u_{i\beta}u_{i\gamma}u_{i\eta} + \dots, \alpha, \beta,\gamma, \eta \equiv x, y, z.$$
(PL2)

Nếu hạt thứ 0 còn chịu tác dụng của lực phụ không đổi *a* thì ở trạng thái cân bằng nhiệt động, tổng lực tác dụng lên hạt đó bằng 0. Khi đó, điều kiện cân bằng đối với hạt thứ 0 là:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial^2 \varphi_{i\sigma}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} \rangle_a + \frac{1}{4} \sum_{i,\alpha,\gamma} \left( \frac{\partial^3 \varphi_{i0}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a + .$$
$$+ \frac{1}{12} \sum_{i,\alpha,\gamma,\eta} \left( \frac{\partial^4 \varphi_{i0}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a - a_\beta = 0$$
(PL3)

Do tính chất đối xứng của tinh thể lập phương, các số hạng sau đây đều bằng 0

$$\sum_{i} \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq}, \sum_{i} \left( \frac{\partial^{3} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq}, \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha}^{3} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq}, \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha}^{2} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq}, \quad (PL4)$$

trong đó  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ . Do đó, có thể viết (PL3) thành

$$\frac{1}{2}\sum_{i}\left(\frac{\partial^{2}\varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^{2}}\right)_{eq}\left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a} + \frac{1}{12}\sum_{i}\left[\left(\frac{\partial^{4}\varphi_{i0}}{\partial u_{i\beta}^{4}}\right)_{eq} + 6\left(\frac{\partial^{4}\varphi_{i0}}{\partial u_{i\beta}^{2}\partial u_{i\gamma}^{2}}\right)_{eq}\right]\left\langle u_{i\beta}^{3}\right\rangle_{a} - a_{\beta} = 0 \quad (\text{PL5})$$

Áp dụng công thức tổng quát của mômen (1.44), ta biểu diễn mômen cấp 3  $\langle u_{i\beta}^3 \rangle_a$  qua mômen cấp 1  $\langle u_{i\beta} \rangle_a$  như sau

$$\left\langle u_{i\beta}^{3}\right\rangle_{a} = \left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a}^{3} + 3\theta \left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a} \frac{\partial \left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a}}{\partial a} + \theta^{2} \frac{\partial^{2} \left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a}}{\partial a^{2}} + \left\langle u_{i\beta}\right\rangle_{a} \frac{\theta}{m\omega^{2}} (x \, cthx - 1), \qquad (PL6)$$

trong đó  $x = \frac{\hbar\omega}{2\theta} = \frac{\hbar}{2\theta} \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Đặt

$$k = \frac{1}{2} \sum_{i} \left( \frac{\partial^2 \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} = m\omega^2, \quad \gamma = \frac{1}{12} \sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial^4 \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \left( \frac{\partial^4 \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{iy}^2} \right)_{eq} \right],$$
$$y = \left\langle u_{i\beta} \right\rangle_a, \quad \beta \neq \gamma = x, \quad y, \quad z.$$
(PL7)

Thay (PL6) vào (PL5) và chú ý tới (PL7) ta tìm được

$$\gamma \theta^2 \frac{d^2 y}{dr^2} + 3\gamma \theta y \frac{dy}{dr} + \gamma y^3 + ky + \frac{\gamma \theta}{k} (x \coth x - 1)y - a = 0.$$
(PL8)

Đây là phương trình vi phân phi tuyến bậc 2. Giải phương trình này, các tác giả đã thu được biểu thức xác định độ dời  $y_0$  của hạt ở nhiệt độ T trong trường hợp không có ngoại lực tác dụng lên hệ

$$y_{0} \approx \sqrt{\frac{2\gamma\theta^{2}}{3k^{3}}}A, \quad A = a_{1} + \sum_{i=2}^{6} \left(\frac{\gamma\theta^{2}}{k^{2}}\right)^{i}a_{i},$$

$$a_{1} = 1 + \frac{Y}{2}, a_{2} = \frac{13}{3} + \frac{47}{6}Y + \frac{23}{6}Y^{2} + \frac{1}{2}Y^{3},$$

$$a_{3} = -\left(\frac{25}{3} + \frac{121}{6}Y + \frac{50}{3}Y^{2} + \frac{16}{3}Y^{3} + \frac{1}{2}Y^{4}\right),$$

$$a_{4} = \frac{43}{3} + \frac{93}{2}Y + \frac{169}{3}Y^{2} + \frac{83}{3}Y^{3} + \frac{22}{3}Y^{4} + \frac{1}{2}Y^{5},$$

$$a_{5} = -\left(\frac{103}{3} + \frac{749}{6}Y + \frac{363}{2}Y^{2} + \frac{391}{3}Y^{3} + \frac{148}{3}Y^{4} + \frac{53}{6}Y^{5} + \frac{1}{2}Y^{6}\right),$$

$$a_{6} = 65 + \frac{561}{2}Y + \frac{1489}{3}Y^{2} + \frac{927}{2}Y^{3} + \frac{733}{3}Y^{4} + \frac{145}{2}Y^{5} + \frac{31}{3}Y^{6} + \frac{1}{2}Y^{7}, Y \equiv x \operatorname{coth} x. \text{ (PL9)}$$

Sử dụng (PL9) để xác định độ dời của nguyên tử X (X = A, C, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) trong kim loại A và trong IA AC. Từ đó xác định các khoảng lân cận gần nhất (2.42).

## Phụ lục 2. Chứng minh công thức năng lượng tự do Helmholts của tinh thể một loại nguyên tử có cấu trúc lập phương bằng SMM

Thay (PL2) vào (PL1), ta có

$$U = \frac{3N}{2} \sum_{i} \left[ \varphi_{io}(|r_{i}|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left( \frac{\partial^{3} \varphi_{io}}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} + \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial \phi_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} \right] (PL10)$$

Do (PL4), có thể viết (PL10) thành

$$U = \frac{3N}{2} \left[ \sum_{i} \varphi_{io}(|\mathbf{r}_{i}|) + \frac{1}{2} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq} u_{i\beta}^{2} + \frac{1}{24} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^{4}} \right)_{eq} u_{i\beta}^{4} + \frac{6}{24} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{i\beta}^{2} \partial u_{i\gamma}^{2}} \right)_{eq} u_{i\beta}^{2} u_{i\gamma}^{2} \right]$$
(PL11)

Đặt

$$U_{0} = \frac{3N}{2} \sum_{i} \varphi_{io}(|r_{i}|), \quad k = \frac{1}{2} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{2} \phi_{io}}{\partial u_{i\beta}^{2}} \right)_{eq},$$
$$\gamma_{1} = \frac{1}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{ix}^{4}} \right)_{eq}, \quad \gamma_{2} = \frac{6}{48} \sum_{i} \left( \frac{\partial^{4} \varphi_{io}}{\partial u_{ix}^{2} \partial u_{iy}^{2}} \right)_{eq}.$$
(PL12)

và coi  $\langle u_{i\beta} \rangle_r = \langle u_{i\gamma} \rangle_r = \langle u \rangle_r$ , ta thu được biểu thức xác định thế năng tương tác trung bình của tinh thể lập phương như sau

$$=U_0+3N\left\{\frac{k}{2}+\gamma_1+\gamma_2^2\right\}$$
. (PL13)

Để xác định năng lượng tự do  $\psi$  của hệ, ta áp dụng công thức (1.48). Muốn vậy, ta phải tính các tích phân:

$$\int_{0}^{\gamma_{2}} \left\langle u^{2} \right\rangle^{2} d\gamma_{2} ; \quad \int_{0}^{\gamma_{1}} \left\langle u^{4} \right\rangle d\gamma_{1} . \qquad (PL14)$$

Ta lại biểu diễn các mômen cấp 2  $\langle u^2 \rangle_r$  và mômen cấp 4  $\langle u^4 \rangle_r$  qua mômen cấp 1  $\langle u \rangle_a$ . Theo công thức tổng quát của mômen (1.44), ta tìm được

$$\langle u^2 \rangle_r = \langle u \rangle_r^2 + \theta \frac{\partial \langle u \rangle_r}{\partial r} + \frac{\theta}{m\omega^2} (Y-1),$$

$$\left\langle u^{4} \right\rangle_{r} = \left\langle u \right\rangle_{r}^{4} + 6\theta \left\langle u \right\rangle_{r}^{2} \frac{\partial \left\langle u \right\rangle_{r}}{\partial r} + 4\theta^{2} \left\langle u \right\rangle_{r} \frac{\partial^{2} \left\langle u \right\rangle_{r}}{\partial r^{2}} + 3\theta^{2} \left( \frac{\partial \left\langle u \right\rangle_{r}}{\partial r} \right)^{2} + \theta^{3} \frac{\partial^{3} \left\langle u \right\rangle_{r}}{\partial r^{3}} + \frac{\theta}{m\omega^{2}} \left\langle u \right\rangle_{r}^{2} \left( Y - 1 \right) + \frac{\theta^{2}}{m\omega^{2}} \frac{\partial \left\langle u \right\rangle_{r}}{\partial r} \left( Y - 1 \right).$$
(PL15)

Thay (PL15) vào (PL14) và lấy tích phân, ta thu được biểu thức gần đúng của năng lượng tự do Helmholtz đối với tinh thể lập phương

$$\Psi \approx U_0 + \psi_0 + \frac{3N\theta^2}{k^2} \left\{ \gamma_2 Y^2 - \frac{2\gamma_1}{3} \left( 1 + \frac{Y}{2} \right) \right\} +$$

$$+\frac{6N\theta^{3}}{k^{4}}\left\{\frac{4}{3}\gamma_{2}^{2}Y\left(1+\frac{Y}{2}\right)-2\left(\gamma_{1}^{2}+2\gamma_{1}\gamma_{2}\right)\left(1+\frac{Y}{2}\right)\left(1+Y\right)\right\},\ \psi_{0}=3N\theta\left[x+\ln\left(1-e^{-2x}\right)\right].(\text{PL16})$$

Ta đã chứng minh công thức thứ 2 trong (2.1).

Phụ lục 3. Chứng minh công thức năng lượng tự do Helmholts của hợp kim xen kẽ nhị nguyên có cấu trúc lập phương

Giả sử IA AC với cấu trúc BCC với nồng độ nguyên tử C nhỏ hơn nhiều so với nồng độ nguyên tử A gồm N nguyên tử trong đó có  $N_{\rm C}$  nguyên tử xen kẽ C,  $N_{\rm A1}$  nguyên tử A<sub>1</sub>,  $N_{\rm A2}$  nguyên tử A<sub>2</sub> và  $N_{\rm A} = N$ -  $N_{\rm A1} - N_{\rm A2} - N_{\rm C}$  nguyên tử A. Cho  $\psi_X$  là năng lượng tự do Helmholtz ứng với một nguyên tử X. Nó có dạng như công thức thứ 2 của (2.1). Năng lượng tự do Helmholtz của IA AC hoàn toàn mất trật tự bằng

$$\Psi_{AC} = N_A \psi_A + N_C \psi_C + N_{A_1} \psi_{A_1} + N_{A_2} \psi_{A_2} - TS_c^{AC}, \qquad (PL17)$$

trong đó  $S_c^{AC}$  là entrôpi cấu hình của IA AC. Trong mô hình IA AC của chúng tôi với cấu trúc BCC, ứng với một nguyên tử C ở tâm mặt có 2 nguyên tử A<sub>1</sub> ở tâm khối và 4 nguyên tử A<sub>2</sub> ở đỉnh của ô cơ sở lập phương. Do đó,

$$N_{A_{1}} = 2N_{C}, N_{A_{2}} = 4N_{C}, N_{A} = N - (N_{C} + 2N_{C} + 4N_{C}) = N - 7N_{C}.$$
 (PL18)

Từ đó,

$$\Psi_{AC} = (N - 7N_{C})\psi_{A} + N_{C}\psi_{C} + 2N_{C}\psi_{A_{1}} + 4N_{C}\psi_{A_{2}} - TS_{c}^{AC} =$$

$$= N \left[ \left( 1 - \frac{7N_{C}}{N} \right) \psi_{A} + \frac{N_{C}}{N} \psi_{C} + \frac{2N_{C}}{N} \psi_{A_{1}} + \frac{4N_{C}}{N} \psi_{A_{2}} - \frac{TS_{c}^{AC}}{N} \right] =$$

$$= N \left[ (1 - 7c_{C})\psi_{A} + c_{C}\psi_{C} + 2c_{C}\psi_{A_{1}} + 4c_{C}\psi_{A_{2}} - \frac{TS_{c}^{AC}}{N} \right] = N \sum_{X} c_{X}\psi_{X} - TS_{c}^{AC}, \text{ (PL19)}$$

trong đó  $c_A = 1 - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$ ,  $c_X = \frac{N_X}{N}$  là nồng độ của nguyên tử X. Tương tự, đối với hợp kim FCC, ta thu được  $c_A = 1 - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$ . Như vậy, ta chứng minh được công thức thứ nhất trong (2.1). Tương tự đối với IA AC với cấu trúc FCC với nồng độ nguyên tử C nhỏ hơn nhiều so với nồng độ nguyên tử A, ta cũng thu được (PL19) nhưng trong đó  $c_A = 1 - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$ .

## Phụ lục 4. Chứng minh công thức của năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của kim loại A có cấu trúc lập phương

Trong phép gần đúng hai quả cầu phối vị đầu tiên với tâm tại vị trí của nguyên tử A và các bán kính là  $r_{1A}, r_{2A} = \frac{2\sqrt{3}}{3}r_{1A}$  đối với nguyên tử A trong kim loại BCC, năng lượng liên kết và các thông số tinh thể có dạng

$$u_{0A} = \frac{1}{2} \left[ 8\varphi_{AA}(r_{1A}) + 6\varphi_{AA}\left(\frac{2\sqrt{3}}{3}r_{1A}\right) \right] = 4\varphi_{AA}(r_{1A}) + 3\varphi_{AA}\left(\frac{2\sqrt{3}}{3}r_{1A}\right). \quad (PL20)$$

$$k_{A} = k_{A}^{(1)} + k_{A}^{(2)},$$

$$k_{A}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{1}} \left[ \left(\frac{1}{r_{1A}^{2}}\varphi_{AA}^{(2)}(r_{1A}) - \frac{1}{r_{1A}^{3}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A})\right) r_{1Ax}^{2} + \frac{1}{r_{1A}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A}) \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{1A}^{2}}\varphi_{AA}^{(2)}(r_{1A}) - \frac{1}{r_{1A}^{3}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A})\right) \frac{8}{3}r_{1A}^{2} + \frac{1}{2}\frac{8}{r_{1A}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A}) =$$

$$= \frac{4}{3}\varphi_{AA}^{(2)}(r_{1A}) - \frac{4}{3r_{1A}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A}) + \frac{4}{r_{1A}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A}) = \frac{4}{3}\varphi_{AA}^{(2)}(r_{1A}) + \frac{8}{3r_{1A}}\varphi_{AA}^{(1)}(r_{1A}),$$

do 8 nguyên tử trên quả cầu phối vị đầu tiên với bán kính  $r_{IA}$  đối với nguyên tử ở đỉnh có tọa độ x là

$$r_{1Ax} = +\frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} + \frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} + \frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} + \frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} + \frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} - \frac{\sqrt{3}}{3}r_{1A} -$$

$$k_{A}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{2}} \left[ \left( \frac{1}{r_{2A}^{2}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{2A}) - \frac{1}{r_{2A}^{3}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right) r_{2Ax}^{2} + \frac{1}{r_{2A}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right] =$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_{2A}^{2}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{2A}) - \frac{1}{r_{2A}^{3}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right) \left( r_{2A}^{2} + r_{2A}^{2} + 0^{2} + 0^{2} + 0^{2} + 0^{2} + 0^{2} \right) + \frac{1}{2} \frac{6}{r_{2A}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) =$$

$$= \varphi_{AA}^{(2)} \left( r_{1A} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right) + \frac{\sqrt{3}}{r_{1A}} \varphi_{AA}^{(1)} \left( r_{1A} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right),$$

do 6 nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ hai với bán kính  $r_{2A} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{1A}$  đối với nguyên tử ở đỉnh có tọa độ x là

$$\Rightarrow k_{A} = \frac{4}{3} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) + \frac{8}{3r_{IA}} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{IA}) + \varphi_{AA}^{(2)} \left( r_{IA} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right) + \frac{\sqrt{3}}{r_{IA}} \varphi_{AA}^{(1)} \left( r_{IA} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right),$$

$$k_{A} = \frac{4}{3} \frac{d^{2} \varphi_{AA} (r_{IA})}{dr_{IA}^{2}} + \frac{8}{3r_{IA}} \frac{d \varphi_{AA} (r_{IA})}{dr_{IA}} + \frac{d^{2} \varphi_{AA} (r_{2A})}{dr_{2A}^{2}} + \frac{2}{r_{2A}} \frac{d \varphi_{AA} (r_{2A})}{dr_{2A}},$$

$$r_{IA}^{(1)} = \frac{1}{48} \sum_{i=1}^{n_{i}} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{IA}^{4}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) - \frac{6}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AA}^{(3)} (r_{IA}) + \frac{15}{r_{IA}^{6}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) - \frac{15}{r_{IA}^{7}} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{IA}) \right] r_{IAx}^{4} +$$

$$+ 6 \left[ \frac{1}{r_{IA}^{3}} \varphi_{AA}^{(3)} (r_{IA}) - \frac{3}{r_{IA}^{4}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) + \frac{3}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{IA}) \right] r_{IAx}^{2} + 3 \left[ \frac{1}{r_{IA}^{2}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) - \frac{1}{r_{IA}^{3}} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{IA}) \right] \right\} =$$

$$= \frac{1}{48} \left[ \frac{1}{r_{IA}^{4}} \varphi_{AA}^{(4)} (r_{IA}) - \frac{6}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AA}^{(3)} (r_{IA}) + \frac{15}{r_{IA}^{6}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) - \frac{15}{r_{IA}^{7}} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{IA}) - \frac{1}{r_{IA}^{3}} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{IA}) \right] \right] \left\{ \frac{1}{9} r_{IA}^{4} + \frac{1}{3} r_{IA}^{2} + \frac{1}{3}$$

$$\begin{split} \gamma_{1A}^{(2)} &= \frac{1}{48} \sum_{i=1}^{9} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(3)}(r_{2A}) - \frac{6}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(3)}(r_{2A}) + \frac{15}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{AA}) - \frac{1}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right] r_{2A}^{i} + \\ &+ 6 \left[ \frac{1}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(3)}(r_{2A}) - \frac{3}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(3)}(r_{2A}) + \frac{3}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right] r_{2A}^{i} + 3 \left[ \frac{1}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) - \frac{1}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{2A}) \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{24} \varphi_{AA}^{(4)}(r_{A}) - \frac{3}{r_{2A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) - \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \frac{3}{32r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{2}{r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{1}{24} \varphi_{AA}^{(4)}(r_{A}) + \frac{8}{9r_{A}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{A}) - \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{20}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{1}{24} \varphi_{AA}^{(4)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{A}) + \frac{20}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{1}{24} \varphi_{AA}^{(4)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{20}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{1}{24} \varphi_{AA}^{(4)}(r_{A}) + \frac{2}{16r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(2)}(r_{A}) + \frac{2}{9r_{A}^{i}} \frac{2}{9r_{A}^{i}} \varphi_{AA}^{(1)}(r_{A}) + \frac{2}{2} \varphi_{AA}^{i}(r_{A}) + \frac{2}{2} \varphi_{AA}^{i}(r_{A}) + \frac{2}{1} \frac{2}{9r_{A}^{i}} \frac{2}{9r_{A}^{i}$$

do 8 nguyên tử trên quả cầu phối vị đầu tiên với bán kính  $r_{1A}$  đối với nguyên tử ở đỉnh có các tọa độ x và y là

$$\begin{split} \left(r_{l_{Ax}}, r_{l_{Ay}}\right) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, \frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, \frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right), \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}, -\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}}}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}r_{l_{A}},$$

do 6 nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ hai với bán kính  $r_{2A} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r_{1A}$  đối với nguyên tử ở đỉnh có các tọa độ x và y là

$$\begin{pmatrix} r_{2Ax}, r_{2Ay} \end{pmatrix} = (r_{2A}, 0), (-r_{2A}, 0), (0, r_{2A}), (0, -r_{2A}), (0, 0), (0, 0) \\ \gamma_{2A} = \frac{1}{54} \varphi_{AA}^{(4)} (r_{1A}) + \frac{5}{9r_{1A}} \varphi_{AA}^{(3)} (r_{1A}) + \frac{5}{18r_{1A}^2} \varphi_{AA}^{(2)} (r_{1A}) - \frac{5}{18r_{1A}^3} \varphi_{AA}^{(1)} (r_{1A}) + \\ + \frac{\sqrt{3}}{4r_{1A}} \varphi_{AA}^{(3)} \left( r_{1A} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right) - \frac{9\sqrt{3}}{16r_{1A}^2} \varphi_{AA}^{(2)} \left( r_{1A} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right) + \frac{81\sqrt{3}}{64r_{1A}^3} \varphi_{AA}^{(1)} \left( r_{1A} \frac{2\sqrt{3}}{3} \right), \\ \gamma_{2A} = \frac{1}{54} \frac{d^4 \varphi_{AA} (r_{1A})}{dr_{1A}^4} + \frac{5}{9r_{1A}} \frac{d^3 \varphi_{AA} (r_{1A})}{dr_{1A}^3} + \frac{5}{18r_{1A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA} (r_{1A})}{dr_{1A}^2} - \frac{5}{18r_{1A}^3} \frac{d \varphi_{AA} (r_{1A})}{dr_{1A}} + \\ + \frac{1}{2r_{2A}} \frac{d^3 \varphi_{AA} (r_{2A})}{dr_{2A}^3} - \frac{9}{8r_{2A}^2} \frac{d^2 \varphi_{AA} (r_{2A})}{dr_{2A}^2} + \frac{9}{8r_{2A}^3} \frac{d \varphi_{AA} (r_{2A})}{dr_{2A}}.$$
(PL23)

Các công thức từ (PL20) đến (PL23) chính là các công thức từ (2.17) đến (2.20). Tương tự, ta có thể chứng minh các công thức từ (2.36) đến (2.39) đối với kim loại FCC.

# Phụ lục 5. Chứng minh công thức của năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của hợp kim xen kẽ AC có cấu trúc BBC

Khi chọn nguyên tử xen kẽ C ở tâm mặt của ô cơ sở lập phương làm gốc, hệ tọa độ Oxyz có trục Ox hướng từ trái qua phải, trục Oy hướng từ dưới lên trên và trục Oz hướng từ phía sau ra phía trước mặt giấy, năng lượng liên kết của nguyên tử C với các nguyên tử khác trong mạng tinh thể trong gần đúng hai quả cầu phối vị với các bán kính  $r_{1c}$ ,  $r_{2c} = \sqrt{2}r_{1c}$  (trên quả cầu phối vị thứ nhất có 2 nguyên tử A, trên quả cầu phối vị thứ hai có 4 nguyên tử A) có dạng

$$u_{0C} = \frac{1}{2} \Big[ 2\varphi_{AC}(r_{1C}) + 4\varphi_{AC}(r_{2C}) \Big] = \varphi_{AC}(r_{1C}) + 2\varphi_{AC}(r_{2C}), \qquad (PL24)$$

Quả cầu phối vị thứ nhất có 2 nguyên tử A có các tọa độ  $(r_{1Ax}, r_{1Ay}) = (0, r_{1C}), (0, -r_{1C}),$ Quả cầu phối vị thứ hai có 4 nguyên tử A có các tọa độ

$$\begin{pmatrix} r_{2Ax}, r_{2Ay} \end{pmatrix} = \left( \frac{r_{2C}}{\sqrt{2}}, 0 \right), \left( \frac{r_{2C}}{\sqrt{2}}, 0 \right), \left( -\frac{r_{2C}}{\sqrt{2}}, 0 \right), \left( -\frac{r_{2C}}{\sqrt{2}}, 0 \right), \\ k_{c}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \left[ \left( \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{ic}) \right) r_{iAx}^{2} + \frac{1}{r_{iB}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{iC}) \right] = \\ = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{ic}) \right) \left( 0^{2} + 0^{2} \right) + \frac{1}{2} \frac{2}{r_{ic}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{ic}) = \frac{1}{r_{ic}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{ic})}{dr_{ic}}, \\ k_{c}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{2}} \left[ \left( \frac{1}{r_{2C}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{2C}) - \frac{1}{r_{2C}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{2C}) \right) r_{2Ax}^{2} + \frac{1}{r_{2c}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{2C}) \right] \right] = \\ = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_{2C}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{2C}) - \frac{1}{r_{2C}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{2C}) \right) \frac{r_{2C}^{2}}{2} \cdot 4 + \frac{1}{2} \frac{4}{r_{2c}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{2c}) = \frac{d^{2}\varphi_{AB}(r_{2c})}{dr_{2c}^{2}} + \frac{1}{r_{2c}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2c})}{dr_{2c}}, \\ k_{c} = \frac{1}{r_{ic}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{ic})}{dr_{ic}} + \frac{d^{2}\varphi_{AC}(r_{2c})}{dr_{2c}^{2}} + \frac{1}{r_{2c}} \frac{d\varphi_{AC}(r_{2c})}{dr_{2c}}, \\ \gamma_{c} = 4 \left( \gamma_{1c} + \gamma_{2c} \right).$$
(PL25)

$$\begin{split} y_{1c}^{(1)} &= \frac{1}{48} \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{ic}^{i}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{6}{r_{cc}^{i}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) + \frac{15}{r_{ic}^{i}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{15}{r_{ic}^{i}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] r_{iAx}^{i} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) + \frac{3}{r_{ic}^{c}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] r_{iAx}^{2} + 3 \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{iB}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{48} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(4)}(r_{ic}) - \frac{6}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) + \frac{15}{r_{ic}^{6}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{15}{r_{ic}^{7}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] \left( 0^{4} + 0^{4} \right) + \\ &+ \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{3}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) + \frac{3}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] \left( 0^{2} + 0^{2} \right) + \frac{3.2}{48} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{in}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] \right] = \\ &= \frac{1}{8r_{ic}^{2}} \frac{d^{2}\varphi_{Ac}(r_{ic})}{dr_{ic}^{2}} - \frac{1}{8r_{ic}^{3}} \frac{d\varphi_{Ac}(r_{ic})}{dr_{ic}} - \frac{1}{8r_{ic}^{3}} \frac{d\varphi_{Ac}(r_{ic})}{dr_{ic}} \right] \\ &= \frac{1}{8r_{ic}^{2}} \frac{d^{2}\varphi_{Ac}(r_{ic})}{dr_{ic}^{2}} - \frac{1}{8r_{ic}^{3}} \frac{d\varphi_{Ac}(r_{ic})}{dr_{ic}} - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] r_{2Ax}^{4} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{3}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) + \frac{3}{r_{2c}^{5}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) \right] r_{2Ax}^{2} + 3 \left[ \frac{1}{r_{2c}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{2c}) - \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) \right] \right] \right\}^{4} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{3}{r_{2c}^{4}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) + \frac{15}{r_{2c}^{5}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) \right] \right] \right\}^{4} + \\ + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{3}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) + \frac{15}{r_{2c}^{5}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{1}{r_{2c}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) \right] \right] \right\}^{2} + \\ = \frac{1}{48} \left\{ \frac{4}{r_{3c}} \left\{ \frac{1}{r_{3c}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) + \frac{3}{r_{2c}^{5}}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) - \frac{1}{r_{2c}^{5}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{2c}) \right] \right\}^{2} + \\ \\ = \frac{1}{48} \left\{ \frac{1}{r_{2c}^{$$

$$\begin{split} y_{2c}^{(1)} &= \frac{6}{48} \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(4)}(r_{c}) - \frac{6}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) + \frac{15}{r_{ic}^{6}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{c}) - \frac{15}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) \right] r_{iA}^{2} r_{Ay}^{2} + \\ &+ \left[ \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) + \frac{3}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) \right] (r_{iA}^{2} + r_{Ay}^{2}) + \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(0)}(r_{ic}) \right] \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{6}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{6}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ia}) + \frac{15}{r_{ic}^{5}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{15}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) \right] 0^{2} r_{ic}^{2} 2 + \\ &+ \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) + \frac{3}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] r_{ic}^{2} 2 + \frac{2}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] \right] \\ &= \frac{1}{4r_{ic}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{r_{ic}^{4}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) + \frac{3}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] r_{ic}^{2} 2 + \frac{2}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{1}{r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] \right] \\ &= \frac{1}{4r_{ic}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{4r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) + \frac{3}{4r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] r_{ic}^{2} r_{ic}^{2} + \frac{2}{8} \left[ \frac{1}{r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{1}{4r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] \\ &= \frac{1}{4r_{ic}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) - \frac{3}{4r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(3)}(r_{ic}) + \frac{1}{2r_{ic}^{2}} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) - \frac{1}{4r_{ic}^{3}} \varphi_{Ac}^{(1)}(r_{ic}) \right] r_{ic}^{2} r_{ic}^{2} + \frac{1}{2} r_{ic}^{3} \varphi_{Ac}^{(2)}(r_{ic}) \right] r_{ic}^{2} r_{ic}^{3} r_{$$

Chọn nguyên tử A ở tâm khối của ô cơ sở lập phương (kí hiệu A<sub>1</sub>) có chứa nguyên tử xen kẽ C ở quả cầu phối vị thứ nhất làm gốc. Quả cầu phối vị thứ nhất có bán kính  $r_{1A_1}$  và có 6 nguyên tử C với các tọa độ

$$(r_{1Cx}, r_{1Cy}) = (0, r_{1A_{1}}), (0, -r_{1A_{1}}), (r_{1A_{1}}, 0), (-r_{1A_{1}}, 0), (0, 0), (0, 0).$$

$$u_{0A_{1}} = u_{0A} + \frac{1}{2} \cdot .6\varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}}) = u_{0A} + 3\varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}}),$$

$$(PL29)$$

$$k_{A_{1}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{1A_{1}}^{2}} \varphi_{A_{1}C}^{(2)}(r_{1A_{1}}) - \frac{1}{r_{1A_{1}}^{3}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) \right] r_{1Cx}^{2} + \frac{1}{r_{1A_{1}}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) \right\} =$$

$$= k_{A} + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_{1A_{1}}^{2}} \varphi_{A_{1}C}^{(2)}(r_{1A_{1}}) - \frac{1}{r_{1A_{1}}^{3}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) \right] r_{1A_{1}}^{2} \cdot 2 + \frac{6}{2r_{1A_{1}}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) =$$

$$= k_{A} + \frac{d^{2} \varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}}) - \frac{1}{r_{1A_{1}}^{3}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) \right] r_{1A_{1}}^{2} \cdot 2 + \frac{6}{2r_{1A_{1}}} \varphi_{A_{1}C}^{(1)}(r_{1A_{1}}) =$$

$$= k_{A} + \frac{d^{2} \varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}}) + \frac{2}{r_{1A_{1}}} \frac{d\varphi_{A_{1}C}(r_{1A_{1}})}{dr_{1A_{1}}},$$

$$(PL30)$$

$$\gamma_{A_{1}} = 4(\gamma_{1A_{1}} + \gamma_{2A_{1}}).$$

$$\begin{split} \gamma_{1A_{i}} &= \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \sum_{i=1}^{n_{i}} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{1A_{i}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{1A_{i}} \right) - \frac{6}{r_{1A_{i}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{i}} \right) + \frac{15}{r_{1A_{i}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{i}} \right) - \frac{15}{r_{1A_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{i}} \right) \right] \right\}^{4} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{1A_{i}}^{3}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{i}} \right) - \frac{3}{r_{1A_{i}}^{4}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{3}{r_{1A_{i}}^{5}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{i}} \right) \right] \right] \right\}^{2} + 3 \left[ \frac{1}{r_{1A_{i}}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{1A_{i}}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{i}} \right) \right] \right] \right] \\ &= \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \left[ \frac{1}{r_{1A_{i}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{6}{r_{iA_{i}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{iA_{i}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &= \gamma_{1A} + \frac{1}{48} \left[ \frac{1}{r_{iA_{i}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{6}{r_{iA_{i}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) + \frac{15}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i}}^{7}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{iA_{i}} \right) - \frac{1}{r_{iA_{i$$

$$\begin{split} \gamma_{2A_{l}} &= \gamma_{2A} + \frac{6}{48} \sum_{i=1}^{n_{l}} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{1A_{l}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{6}{r_{1A_{l}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{l}} \right) + \frac{15}{r_{1A_{l}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{15}{r_{1A_{l}}^{7}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{l}} \right) \right] r_{1Cx}^{2} r_{1Cy}^{2} + \\ &+ \left[ \frac{1}{r_{1A_{l}}^{3}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{3}{r_{1A_{l}}^{4}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{l}} \right) + \frac{3}{r_{1A_{l}}^{5}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{l}} \right) \right] \left( r_{1Cx}^{2} + r_{1Cy}^{2} \right) + \left[ \frac{1}{r_{1A_{l}}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{1}{r_{1A_{l}}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{l}} \right) \right] \right] \right] \right] \\ &= \gamma_{2A} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{1A_{l}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{6}{r_{1A_{l}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{l}} \right) + \frac{15}{r_{1A_{l}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{15}{r_{1A_{l}}^{7}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{l}} \right) \right] \right] r_{AC}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{1A_{l}}^{4}} \varphi_{AC}^{(4)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{6}{r_{1A_{l}}^{5}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{1A_{l}} \right) + \frac{15}{r_{1A_{l}}^{6}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{1A_{l}} \right) - \frac{15}{r_{1A_{l}}^{7}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{1A_{l}} \right) \right] r_{AC}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{1}} \varphi_{AC}^{(3)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{3}{r_{A}^{1}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) + \frac{3}{r_{A}^{15}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{15}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{1}{r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{3}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) + \frac{3}{r_{A}^{5}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{3}{4r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) + \frac{3}{4r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(1)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{3}{4r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{3}{4r_{A}^{3}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) \right] r_{A}^{2} + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_{A}^{2}} \varphi_{AC}^{(2)} \left( r_{A_{l}} \right) - \frac{1}{4}$$

$$\gamma_{A_{1}} = 4 \left( \gamma_{1A_{1}} + \gamma_{2A_{1}} \right).$$
(PL33)

Chọn nguyên tử A ở đỉnh của ô cơ sở lập phương (kí hiệu A<sub>2</sub>) có chứa nguyên tử xen kẽ C ở quả cầu phối vị thứ nhất làm gốc. Quả cầu phối vị thứ nhất có bán kính  $r_{1A_2}$  và có 12 nguyên tử C với các tọa độ

$$\begin{pmatrix} r_{1Cx}, r_{1Cy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0, -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0, -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}}, \frac{r_{1A_2}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \\ u_{0A_2} = u_{0A} + \frac{1}{2} \cdot 12\varphi_{A_2C} \left( r_{1A_2} \right) = u_{0A} + 6\varphi_{A_2C} \left( r_{1A_2} \right),$$
 (PL34)

$$k_{A_{2}} = k_{A} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{1}} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{1A_{2}}^{2}} \varphi_{A_{2}C}^{(2)}\left(r_{1A_{2}}\right) - \frac{1}{r_{1A_{2}}^{3}} \varphi_{A_{2}C}^{(1)}\left(r_{1A_{2}}\right) \right] r_{1Cx}^{2} + \frac{1}{r_{1A_{2}}} \varphi_{A_{2}C}^{(1)}\left(r_{1A_{2}}\right) \right\} = k_{A} + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_{1A_{2}}^{2}} \varphi_{A_{2}C}^{(2)}\left(r_{1A_{2}}\right) - \frac{1}{r_{1A_{2}}^{3}} \varphi_{A_{2}C}^{(1)}\left(r_{1A_{2}}\right) \right] \frac{r_{1A_{2}}^{2}}{2} \cdot 8 + \frac{12}{2r_{1A_{2}}} \varphi_{A_{2}C}^{(1)}\left(r_{1A_{2}}\right) = k_{A} + 2 \frac{d^{2} \varphi_{A_{2}C}\left(r_{1A_{2}}\right)}{dr_{1A_{2}}^{2}} + \frac{4}{r_{1A_{1}}} \frac{d \varphi_{A_{2}C}\left(r_{1A_{2}}\right)}{dr_{1A_{2}}}, \qquad (PL35)$$

$$\begin{split} \gamma_{A_{c}} &= 4 \Big( \gamma_{IA_{c}} + \gamma_{2A_{c}} \Big). \\ \gamma_{IA_{c}} &= \gamma_{IA} + \frac{1}{48} \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) - \frac{6}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{15}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{15}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IC}^{i} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{r_{A}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{r_{IA}^{5}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IC}^{2} + 3 \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{1}{r_{A}^{i}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + 6 \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(3)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \frac{15}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{15}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{48} \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{6}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{15}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{15}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{8} \left[ \frac{1}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{8r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{8r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) + \frac{3}{8r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{(2)}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{8r_{IA}^{i}}} \varphi_{AC}^{(1)}(r_{IA_{c}}) \right] r_{IA}^{i} + \\ + \frac{1}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{2r_{IA}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{8r_{A}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{8r_{A}^{i}} \varphi_{AC}^{i}(r_{IA_{c}}) - \frac{3}{8r_{A}^{$$
Như vậy, ta đã chứng minh các công thức từ (2.2) đến (2.16) đối với IA AC có cấu trúc BCC. Tương tự, ta có thể chứng minh các công thức từ (2.21) đến (2.35) đối với IA AC có cấu trúc FCC.

## Phụ lục 6. Chứng minh công thức của năng lượng tự do Helmholtz của hợp kim xen kẽ ABC với cấu trúc lập phương

Năng lượng tự do Helmholtz của IA ABC với cấu trúc BCC có dạng

$$\Psi_{ABC} = N_{B}\psi_{B} + (N_{A} - 6N_{C})\psi_{A} + N_{C}\psi_{C} + 2N_{C}\psi_{A_{1}} + 4N_{C}\psi_{A_{2}} - TS_{c}^{ABC}$$

$$= N_{B}\psi_{B} + (N - N_{B} - 7N_{C})\psi_{A} + N_{C}\psi_{C} + 2N_{C}\psi_{A_{1}} + 4N_{C}\psi_{A_{2}} - TS_{c}^{ABC}$$

$$= N_{B}(\psi_{B} - \psi_{A}) + (N - 7N_{C})\psi_{A} + N_{C}\psi_{C} + 2N_{C}\psi_{A_{1}} + 4N_{C}\psi_{A_{2}} - TS_{c}^{AC} + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC}$$

$$= N[c_{B}(\psi_{B} - \psi_{A}) + (1 - 7c_{C})\psi_{A} + c_{C}\psi_{C} + 2c_{C}\psi_{A_{1}} + 4c_{C}\psi_{A_{2}}] - TS_{c}^{AC} + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC}$$

$$= Nc_{B}(\psi_{B} - \psi_{A}) + \Psi_{AC} + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC} = N\sum_{X}c_{X}\psi_{X} + TS_{c}^{AC} - TS_{c}^{ABC}, \qquad (PL39)$$

trong đó  $S_c^{AC}$ ,  $S_c^{ABC}$  là các entrôpi cấu hình của IA AC và IA ABC,  $c_A = 1 - c_B - 7c_C$ ,  $c_{A_1} = 2c_C$ ,  $c_{A_2} = 4c_C$ . Tương tự, ta chứng minh công thức năng lượng tự do của IA ABC với cấu trúc FCC có dạng (PL39) trong đó  $c_A = 1 - c_B - 15c_C$ ,  $c_{A_1} = 6c_C$ ,  $c_{A_2} = 8c_C$ . Như vậy, ta đã chứng minh công thức (3.1).

## Phụ lục 7. Chứng minh công thức của năng lượng tự do Helmholtz của hợp kim xen kẽ AC và hợp kim ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương

$$\Psi_{AC}^{R} = \Psi_{AC} + Nn_{v}g_{v}^{f}(AC) - TS_{c}^{AC*} = N\sum_{X}c_{X}\psi_{X} - TS_{c}^{AC} + Nn_{v}\sum_{X}c_{X}\left[n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)}-\psi_{X}\right)+\left(B_{X}-1\right)\psi_{X}\right] - TS_{c}^{AC*} = N\left\{\sum_{X}\left\{\left[1-n_{v}n_{1}+n_{v}\left(B_{X}-1\right)\right]c_{X}\psi_{X}+n_{v}n_{1}c_{X}\psi_{X}^{(1)}\right\}\right\} - T\left(S_{c}^{AC*}+S_{c}^{AC}\right) \quad (PL40)$$

$$\Psi_{ABC}^{R} = \Psi_{ABC} + Nn_{v}g_{v}^{f}(ABC) - TS_{c}^{ABC*} = N\sum_{X}c_{X}\psi_{X} - T\left(S_{c}^{ABC}+S_{c}^{ABC*}-S_{c}^{AC}\right) + Nn_{v}\sum_{X}c_{X}\left[n_{1}\left(\psi_{X}^{(1)}-\psi_{X}\right)+\left(B_{X}-1\right)\psi_{X}\right] = N\sum_{X}\left\{\left[1-n_{v}n_{1}+n_{v}\left(B_{X}-1\right)\right]c_{X}\psi_{X}+n_{v}n_{1}c_{X}\psi_{X}^{(1)}\right\} - T\left(S_{c}^{ABC*}+S_{c}^{ABC}-S_{c}^{AC}\right) \quad (PL41)$$

Như vậy, ta đã chứng minh công thức (3.9). Từ biểu thức năng lượng tự do Helmholtz của tinh thể có khuyết tật và các hệ thức nhiệt động và làm gần đúng có thể thu được các đại lương nhiệt động của các IA AC và IA ABC ở chương 2 và chương 3.

Phụ lục 8. Chứng minh công thức của môđun Young của IA AC và IA ABC có khuyết tật với cấu trúc lập phương

$$E_{YAC} = \frac{\partial^2 \psi_{AC}^R}{\partial \varepsilon^2}, \psi_{AC}^R = \frac{\Psi_{AC}^R}{N_{AC}}, E_{YA} = \frac{\partial^2 \psi_{A}^R}{\partial \varepsilon^2} = \frac{1}{N_A} \frac{\partial^2 \Psi_{A}^R}{\partial \varepsilon^2},$$

$$\Psi_{A}^R = N_A \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_A - 1) \Big] \psi_A, E_{YA} = \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_A - 1) \Big] \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial \varepsilon^2},$$

$$\Psi_{AC}^R = N_{AC} \left\{ \sum_{A,C,A,A_2} \left\{ \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \psi_X + n_v n_1 c_X \psi_X^{(1)} \right\} \right\} - T \left( S_c^{AC*} + S_c^{AC} \right),$$

$$E_{YAC} = \left\{ \sum_{X=A,C,A_1,A_2} \left\{ \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \frac{\partial^2 \psi_X}{\partial \varepsilon^2} + n_v n_1 c_X \frac{\partial^2 \psi_X^{(1)}}{\partial \varepsilon^2} \right\} \right\}$$

$$= \left\{ \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_A - 1) \Big] c_A \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial \varepsilon^2} + \sum_{C,A_1,A_2} \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \frac{\partial^2 \psi_X}{\partial \varepsilon^2} + e_{YA} \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \frac{\partial^2 \psi_X}{\partial \varepsilon^2} + e_{YA} \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \frac{\partial^2 \psi_X}{\partial \varepsilon^2} + e_{YA} \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_A - 1) \Big] c_A \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial \varepsilon^2} + \sum_{C,A_1,A_2} \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_X - 1) \Big] c_X \left( \frac{\partial^2 \psi_X}{\partial \varepsilon^2} \right) + e_{YA} \Big\{ c_A + \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v (B_A - 1) \Big]^{-1} \Big( \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial \varepsilon^2} \Big)^{-1} \sum_{X=C,A_1,A_2} c_X \Big( \frac{\partial^2 \psi_X^{(1)}}{\partial \varepsilon^2} \Big) \Big\}.$$
(PL42)

Như vậy, ta chứng minh được công thức đầu của (4.25).

$$\begin{split} E_{YABC} &= \frac{\partial^2 \psi_{ABC}^R}{\partial \varepsilon^2}, \psi_{ABC}^R = \frac{\Psi_{AC}^R}{N_{ABC}}, E_{YA} = \frac{\partial^2 \psi_A^{R*}}{\partial \varepsilon^2} = \frac{1}{N_A} \frac{\partial^2 \Psi_A^R}{\partial \varepsilon^2}, E_{YB} = \frac{\partial^2 \psi_B^{R*}}{\partial \varepsilon^2} = \frac{1}{N_B} \frac{\partial^2 \Psi_B^R}{\partial \varepsilon^2}, \\ \Psi_A^R &= N_A \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_A - 1 \right) \Big] \psi_A, E_{YA} = \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_A - 1 \right) \Big] \frac{\partial^2 \psi_A}{\partial \varepsilon^2}, \\ \Psi_B^R &= N_B \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_B - 1 \right) \Big] \psi_B, E_{YB} = \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_B - 1 \right) \Big] \frac{\partial^2 \psi_B}{\partial \varepsilon^2}, \\ \Psi_{ABC}^R &= N_{ABC} \Psi_{ABC}^R = N_{ABC} \sum_{X=A,B,C,A_1,A_2} \Big\{ \Big[ 1 - n_v n_1 + n_v \left( B_X - 1 \right) \Big] c_X \psi_X + n_v n_1 c_X \psi_X^{(1)} \Big\} - \\ - T \Big( S_c^{ABC*} + S_c^{ABC} - S_c^{AC} \Big), \end{split}$$

$$E_{ABC} = E_{A} \left\{ c_{A} + \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{A} - 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \right\} \times \\ \times \sum_{X=B,C,A_{1},A_{2}} \left\{ \left[ 1 - n_{\nu}n_{1} + n_{\nu} \left( B_{X} - 1 \right) \right] c_{X} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{X}}{\partial \varepsilon^{2}} \right) \right\} + \\ + E_{A}^{(1)} \left\{ c_{A} + \left( \frac{\partial^{2} \psi_{A}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right)^{-1} \sum_{X=B,C,A_{1},A_{2}} c_{X} \left( \frac{\partial^{2} \psi_{X}^{(1)}}{\partial \varepsilon^{2}} \right) \right\},$$
(PL43)

Đó là công thức đầu của (4.50)

## Phụ lục 9. Sự khác nhau về tổng mạng giữa các cấu trúc BCC, FCC khi tính các tổng mạng để xác định năng lượng liên kết và các thông số tinh thể của kim loại

Khi sử dụng thế MLJ *n-m* (2.84), năng lượng liên kết  $u_0$  và các thông số tinh thể k,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma$  có dạng

$$u_0 = \frac{D}{n-m} \left[ mA_n \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^n - nA_m \left( \frac{r_0}{r_1} \right)^m \right], \qquad (PL44)$$

$$k = \frac{Dnm}{2r_{1}^{2}(n-m)} \left\{ \left[ (n+2)A_{n+4}^{a_{kx}^{2}} - A_{n+2} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{n} - \left[ (m+2)A_{m+4}^{a_{kx}^{2}} - A_{m+2} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{m} \right\}, (PL45)$$

$$\gamma_{1} = \frac{Dnm}{48r_{1}^{4}(n-m)} \left\{ \left[ (n+2)(n+4)(n+6)A_{n+8}^{a_{kx}^{4}} - 6(n+2)(n+4)A_{n+6}^{a_{kx}^{2}} + 3(n+2)A_{n+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{n} - \left[ (m+2)(m+4)(m+6)A_{m+8}^{a_{kx}^{4}} - 6(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{4}} - 6(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{4}} + 3(m+2)A_{m+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{m} \right\}, \quad (PL46)$$

$$\gamma_{2} = \frac{Dnm}{8r_{1}^{4}(n-m)} \left\{ \left[ (n+2)(n+4)(n+6)A_{n+8}^{a_{kx}^{2}} - 2(n+2)(n+4)A_{n+6}^{a_{kx}^{2}} + (n+2)A_{n+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{n} - \left[ (m+2)(m+4)(m+6)A_{m+8}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(n+4)A_{n+6}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+8}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+8}^{a_{kx}^{2}} - 2(m+2)(m+4)A_{m+6}^{a_{kx}^{2}} + (m+2)A_{m+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{m} \right\}, \quad (PL47)$$

$$\gamma = \frac{Dnm}{12r_{1}^{4}(n-m)} \left\{ \left[ (n+2)(n+4)(n+6) \left( A_{n+8}^{a_{ix}^{4}} + 6A_{n+8}^{a_{ix}^{2}} \right) - 18(n+2) \times (n+4) A_{n+6}^{a_{ix}^{2}} + 9(n+2) A_{n+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{n} - \left[ (m+2)(m+4)(m+6) \left( A_{m+8}^{a_{ix}^{4}} + 6A_{m+8}^{a_{ix}^{2}} \right) - 18(m+2)(m+4) A_{m+6}^{a_{ix}^{2}} + 3(m+2) A_{m+4} \right] \left( \frac{r_{0}}{r_{1}} \right)^{m} \right\}.$$
(PL48)

Trong các công thức từ (PL44) đến (PL48),  $A_m$ ,  $A_n$ ,... là các tổng mạng

$$A_{n} = \sum_{i} \frac{Z_{i}}{\upsilon_{i}^{n}}, A_{m} = \sum_{i} \frac{Z_{i}}{\upsilon_{i}^{n}}, A_{n}^{a_{ix}^{2}} = \frac{1}{a^{2}} \sum_{i} \frac{Z_{i,x} a_{ix}^{2}}{\upsilon_{i}^{n}},$$
$$A_{n}^{a_{ix}^{4}} = \frac{1}{a^{4}} \sum_{i} \frac{Z_{i,x} a_{ix}^{4}}{\upsilon_{i}^{n}}, A_{n}^{a_{ix}^{2} a_{iy}^{2}} = \frac{1}{a^{4}} \sum_{i} \frac{Z_{i,xy} a_{ix}^{2} a_{iy}^{2}}{\upsilon_{i}^{n}},$$
(PL49)

trong đó  $Z_i$  là số hạt trên quả cầu phối vị thứ *i*,  $Z_{ix}$  là số hạt trên quả cầu phối vị thứ *i* có thành phần trên trục *x* khác không,  $Z_{i,xy}$  là số hạt trên quả cầu phối vị thứ *i* có thành phần trên cả trục *x* và trục *y* khác không,  $v_i$  là thừa số cấu trúc được xác định bởi  $v_i = \frac{r_i}{r_1}$  ( $r_1$  và  $r_i$  là bán kính quả cầu phối vị thứ nhất và thứ *i*).

Đối với mạng FCC,

$$A_{n} = 12 + \frac{6}{\left(\sqrt{2}\right)^{n}} + \frac{24}{\left(\sqrt{3}\right)^{n}} + \frac{12}{2^{n}} + \dots, A_{n}^{a_{ix}^{2}} = 4 + \frac{4}{\left(\sqrt{2}\right)^{n}} + \frac{24}{\left(\sqrt{3}\right)^{n}} + \frac{16}{2^{n}} + \dots,$$

$$A_{n}^{a_{ix}^{4}} = 2 + \frac{8}{\left(\sqrt{2}\right)^{n}} + \frac{36}{\left(\sqrt{3}\right)^{n}} + \frac{32}{2^{n}} + \dots, A_{n}^{a_{ix}^{2}a_{iy}^{2}} = 1 + 0 + \frac{18}{\left(\sqrt{3}\right)^{n}} + \frac{16}{2^{n}} + \dots$$
(PL50)

Đối mạng BCC,

$$A_{n} = 8 + \frac{6}{\left(\sqrt{4/3}\right)^{n}} + \frac{12}{\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{24}{\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{a_{lx}^{2}} = \frac{8}{3} + \frac{8}{3\left(\sqrt{4/3}\right)^{n}} + \frac{32}{3\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{88}{3\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{a_{lx}^{2}} = \frac{8}{9} + \frac{32}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{128}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{664}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{a_{lx}^{2}a_{ly}^{2}} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{8}{9} + 0 + \frac{64}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{152}{9\left(\sqrt{11/3}\right)^{n}} + \dots, A_{n}^{n} = \frac{1}{9} + \frac{1}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{n}} + \frac{1}{9\left(\sqrt{8/3}\right)^{$$