

Phương pháp lý thuyết xác định nhiệt độ từ cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng

Theoretical method to measure temperature by extended X-ray absorption fine structure

Hồ Khắc Hiếu^{a,b*}, Nguyễn Thị Hồng^c, Nguyễn Phước Thế^{a,b}
Ho Khắc Hieu^{a,b*}, Nguyen Thi Hong^c, Nguyen Phuoc The^{a,b}

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Vietnam*

^c*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa*

^c*Faculty of Natural Sciences, Hong Duc University, Thanh Hoa*

(Ngày nhận bài: 05/10/2021, ngày phân biện xong: 08/10/2021, ngày chấp nhận đăng: 22/10/2021)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày mô hình Einstein tương quan phi điều hòa (ACEM) và áp dụng mô hình này để nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số Debye-Waller trong cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng (EXAFS). Đồng thời, chúng tôi cũng trình bày cách thức xác định nhiệt độ thí nghiệm bằng phương pháp lý thuyết dựa trên mô hình ACEM. Kết quả tính số được thực hiện cho kim loại titan đến nhiệt độ 950 K. Nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, nhiễu loạn nhiệt đóng góp vai trò quan trọng vào hệ số Debye-Waller ở nhiệt độ cao. Kết quả tính số nhiệt độ thí nghiệm từ mô hình ACEM cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm, sai số lớn nhất chỉ vào khoảng 4%. Điều này cho thấy, mô hình ACEM có thể áp dụng hiệu quả và tin cậy trong nghiên cứu các đại lượng nhiệt động trong lý thuyết EXAFS.

Từ khóa: Đo nhiệt độ, EXAFS; Mô hình Einstein; hệ số Debye-Waller.

Abstract

In this work, we present the anharmonic correlated Einstein model (ACEM) and apply this model to investigate the temperature dependence of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) Debye-Waller factor. Simultaneously, we propose a theoretical development based on the ACEM to derive accurate actual temperatures. Numerical calculations have been performed for titanium metal up to temperature 950 K. Our results show the significant contribution of thermal disorder to the EXAFS Debye-Waller factor at high temperature. Theoretical temperatures derived from ACEM are in good agreement with actual temperatures with small deviation (below 4%). It reflects the fact that the ACEM is reliable and effective to study thermodynamic quantities in EXAFS theory.

Keywords: Temperature measurements; EXAFS, Einstein model; Debye-Waller factor.

©2021 Bản quyền thuộc Đại học Duy Tân.

* *Corresponding Author:* Hồ Khắc Hiếu; Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam; Department of Environment and Natural Science, Duy Tan University, 550000, Da Nang, Vietnam
Email: hieuhk@duytan.edu.vn

1. Mở đầu

Trong ngành khoa học vật liệu, phân tích cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng (Extended X-ray absorption fine structure – EXAFS) là một trong những kỹ thuật mạnh mẽ để nghiên cứu cấu trúc địa phương cũng như nhiễu loạn nhiệt của vật liệu [1, 2]. Dựa trên phân tích phổ EXAFS chúng ta có thể thu được các thông tin cấu trúc như dạng cấu trúc, số nguyên tử trên các quả cầu phối vị, khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử, độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử,...[3]. Trong lý thuyết EXAFS, để nghiên cứu ảnh hưởng của dao động nhiệt đến phổ EXAFS, người ta đề xuất phương pháp khai triển các cumulant [4]. Trong phương pháp này, cumulant bậc một đặc trưng cho giá trị trung bình của khoảng cách giữa các nguyên tử, cumulant bậc hai là độ dịch chuyển trung bình bình phương của nguyên tử hay còn được gọi là hệ số Debye-Waller phổ EXAFS.

Bởi vì phổ EXAFS (cũng như của các cumulant) phụ thuộc vào nhiệt độ nên chúng ta có thể xác định được nhiệt độ thí nghiệm dựa trên việc phân tích phổ EXAFS hay cumulant thực nghiệm. Theo hiểu biết của chúng tôi, phương pháp xác định nhiệt độ thí nghiệm từ EXAFS được đề xuất lần đầu tiên bởi nhóm Yaakobi [5, 6]. Tuy nhiên, Yaakobi và cộng sự chỉ xem xét trường hợp đơn giản trong gần đúng điều hòa. Nhóm đã bỏ qua ảnh hưởng phi điều hòa gây bởi dao động nhiệt của mạng tinh thể. Gần đây, nhóm của Ye đã đề xuất một phương pháp mới dựa trên mô hình Debye tương quan phi điều hòa [7]. Kết quả của Ye và cộng sự cho kết quả khá phù hợp với thực nghiệm.

Ở nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một phương pháp xác định nhiệt độ thí nghiệm khác dựa trên mô hình Einstein tương quan phi điều hòa (Anharmonic Correlated Einstein Model – ACEM) trong lý thuyết EXAFS [8]. Sử dụng mô hình ACEM chúng tôi sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cumulant bậc hai phổ EXAFS của kim loại titan đến nhiệt độ 950 K. Từ đó chúng tôi thực hiện xác định nhiệt độ thí nghiệm từ cumulant bậc hai thực nghiệm. Kết quả tính số cho kim loại titan sẽ được chúng tôi so sánh với các giá trị thực nghiệm cũng như mô phỏng thu thập được để kiểm nghiệm lý thuyết.

Bài báo này được chia làm 5 phần. Ngoài Phần Mở đầu, chúng tôi giới thiệu mô hình Einstein tương quan phi điều hòa ở Phần 2. Trong Phần 3 chúng tôi trình bày kết quả áp dụng ACEM cho kim loại sắt. Kết quả tính số và thảo luận cho kim loại sắt được thể hiện trong Phần 4. Cuối cùng, Phần 5 là phần kết luận của bài báo.

2. Mô hình Einstein tương quan phi điều hòa

Trong phần này, chúng tôi trình bày tổng quan về mô hình Einstein tương quan phi điều hòa (Anharmonic correlated Einstein model – ACEM) để xác định hệ số Debye-Waller phổ EXAFS. Mô hình ACEM được đề xuất bởi nhóm tác giả N. V. Hùng và J. J. Rehr vào năm 1997 [9]. Mô hình này đề xuất một thế tương tác hiệu dụng $V_{eff}(x)$ có kể đến tương tác giữa nguyên tử hấp thụ (A) và nguyên tử tán xạ (B) với các nguyên tử lân cận của nó (xem Hình 1).

Thế tương tác hiệu dụng $V_{eff}(x)$ trong mô hình ACEM có thể được biểu diễn dưới dạng

$$V_{eff}(x) = V(x) + \sum_{\substack{i=1,2 \\ j \neq i}} V \left(\frac{\mu}{M_i} x \hat{R}_{12} \cdot \hat{R}_{ij} \right) \approx \frac{1}{2} k_{eff} x^2 + k_3 x^3 + \dots \quad (1)$$

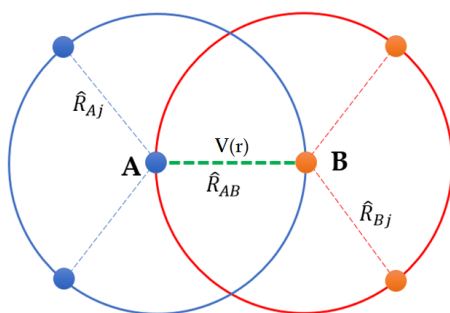
Ở biểu thức (1), r là khoảng cách giữa hai nguyên tử; r_0 là khoảng cách giữa hai nguyên

tử ở vị trí cân bằng; $x = r - r_0$ là độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng; \hat{R} là vector đơn

vị; $V(x)$ là thế tương tác cặp giữa nguyên tử A và B, hệ số thứ hai mô tả đóng góp tương tác giữa các nguyên tử lân cận của các nguyên tử A và B; k_{eff} là hệ số đàn hồi hiệu dụng; k_3 là hệ số phi điều hòa và $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ là khối lượng rút gọn.

Khi này, toán tử Hamiltonian H của hệ có thể viết dưới dạng

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V_{eff}(x) \approx \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + k_3x^3. \quad (2)$$



Hình 1. Mô hình Einstein tương quan phi điều hòa.

Trong ACEM, các cumulant phổ EXAFS được tính trong gần đúng dao động chuẩn điều hòa. Do đó, toán tử Hamiltonian của hệ cần được viết dưới dạng tổng của thành phần điều hòa đối với vị trí cân bằng tại một nhiệt độ xác định và phần nhiễu loạn phi điều hòa. Vì vậy, ta đặt $y = x - a$ và $a(T) = \langle r - r_0 \rangle = \sigma^{(1)}$ là độ giãn nở nhiệt của mạng. Khi đó, toán tử Hamiltonian H của hệ được viết lại như sau

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2\mu} + V_{eff}(y) = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k_{eff}y^2 + V_E(a) + \delta V_E(y) \\ &\equiv H_0 + V_E(a) + \delta V_E(y), \end{aligned} \quad (3)$$

trong đó:

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}k_{eff}y^2, \quad (4)$$

$$V_{eff}(y) = \frac{1}{2}k_{eff}y^2 + V_E(a) + \delta V_E(y), \quad (5)$$

và $\delta V_E(y)$ là thành phần nhiễu loạn của thế hiệu dụng do ảnh hưởng của phi điều hòa.

Theo định nghĩa, hệ số Debye-Waller hay cumulant bậc 2 phổ EXAFS $\sigma^2 = \sigma^{(2)}$ được xác định dựa trên việc tính giá trị trung bình $\langle y^2 \rangle$

$$\sigma^2 = \langle y^2 \rangle = \frac{1}{Z} Tr(\rho y^2), \quad (6)$$

trong đó $\rho = \exp(-\beta H)$ là ma trận mật độ thống kê, $\beta = 1/k_B T$ (k_B là hằng số Boltzmann), $Z = Tr \rho$ là tổng thống kê của hệ. Tổng thống kê của hệ trong trường hợp không nhiễu loạn là

$$Z_0 = \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} z^n = \frac{1}{1-z}, \quad z = e^{-\beta\hbar\omega} = e^{-\theta_E/T}, \quad (7)$$

với $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ là nhiệt độ Einstein.

Từ đó, phương trình (6) có thể được viết lại

$$\sigma^2 = \langle y^2 \rangle \approx \frac{1}{Z_0} \text{Tr}(\rho_0 y^2) = \frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega} \langle n | y^2 | n \rangle, \rho_0 = e^{-n\beta\hbar\omega}. \quad (8)$$

trong đó $\rho_0 = \exp(-\beta H_0)$ là ma trận mật độ của hệ trong trường hợp không nhiễu loạn.

Dao động nguyên tử trong mạng tinh thể khi được lượng tử hóa là các phonon và phi điều hòa là kết quả của tương tác giữa các phonon nên ta biểu diễn y qua các toán tử sinh \hat{a}^+ và toán tử hủy \hat{a} phonon dưới dạng:

$$y = \sigma_0 (\hat{a}^+ + \hat{a}), \sigma_0 = \sqrt{\hbar / 2\mu\omega}, \hat{a}^+ \hat{a} = n. \quad (9)$$

Từ đó ta có:

$$\langle n | y^2 | n \rangle = (\sigma_0^2) \langle n | \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle = (2n+1)(\sigma_0^2). \quad (10)$$

Thay (10) vào (9) chúng ta thu được biểu thức giải tích tường minh của hệ số Debye-Waller phổ EXAFS

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar\omega}{2k_{\text{eff}}} \frac{1+z}{1-z} = \sigma_0^2 \frac{1+z}{1-z}, \text{ với } \sigma_0^2 = \frac{\hbar\omega}{2k_{\text{eff}}}. \quad (11)$$

3. Áp dụng ACEM cho kim loại Titan

Ở áp suất không kim loại titan tồn tại ở cấu trúc lục giác xếp chặt (Hexagonal Close Packed – HCP) [7]. Đối với cấu trúc HCP, mỗi nguyên tử trung tâm sẽ có mười hai nguyên tử lân cận gần nhất. Do đó, sẽ có hai mươi hai cặp tương tác giữa nguyên tử hấp thụ (A) và tán xạ (B) với các nguyên tử lân cận (trừ cặp tương tác A-

B). Ở đây chú ý tương tác của cặp nguyên tử hấp thụ và tán xạ đã được mô tả bởi $V(x)$ trong biểu thức thế tương tác hiệu dụng $V_{\text{eff}}(x)$. Như vậy, thế hiệu dụng $V_{\text{eff}}(x)$ của tinh thể HCP có thể được viết như sau

$$V_{\text{eff}}(x) = V(x) + 2V\left(-\frac{x}{2}\right) + 8V\left(\frac{x}{4}\right) + 8V\left(-\frac{x}{4}\right). \quad (12)$$

Giả thiết rằng, tương tác giữa các nguyên tử có thể mô tả bởi thế cặp Morse có dạng

$$V(x) = D \left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right], \quad (13)$$

trong đó D là năng lượng phân ly và α là độ rộng thế cặp Morse.

Khai triển thế cặp Morse đến bậc 3 của độ giãn nở nhiệt $x = r - r_0$ ta được

$$V(x) \approx D(-1 + \alpha^2 x^2 - \alpha^3 x^3). \quad (14)$$

Thay biểu thức (14) vào (12) và rút gọn chúng tôi thu được biểu thức của thế tương tác hiệu dụng $V_{\text{eff}}(x)$ như sau:

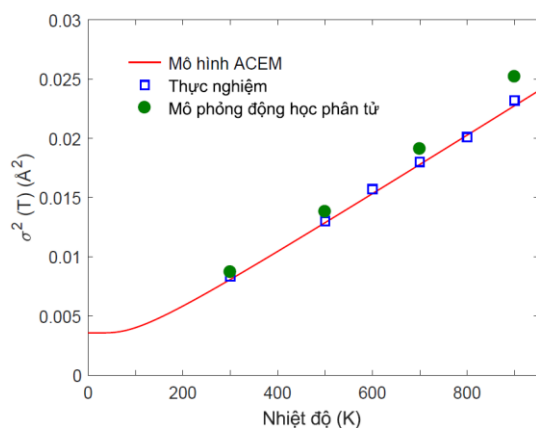
$$V_{\text{eff}}(x) = -19D + \frac{5}{2}D\alpha^2 x^2 - \frac{3}{4}D\alpha^3 x^3. \quad (15)$$

Do đó, chúng tôi thu được hệ số đàn hồi hiệu dụng k_{eff} và hệ số phi điều hòa k_3 như sau:

$$k_{\text{eff}} = 5D\alpha^2; \quad k_3 = -\frac{3}{4}D\alpha^3. \quad (16)$$

4. Kết quả tính số và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số hệ số Debye-Waller của kim loại titan. Đồng thời, sử dụng kết quả thu được chúng tôi sẽ xác định nhiệt độ thí nghiệm. Các tham số Morse của kim loại titan có giá trị $D = 0,9323 \text{ eV}$, $\alpha = 0,8590 \text{ \AA}^{-1}$ [7].



Hình 2. Hệ số Debye-Waller phổ EXAFS của kim loại titan. Các kết quả đo thực nghiệm cũng như mô phỏng động học phân tử [7] cũng được chúng tôi biểu diễn để so sánh.

Đồ thị cumulant bậc 2 phổ EXAFS $\sigma^2(T)$ theo hàm của nhiệt độ của kim loại titan đến 950 K được chúng tôi biểu diễn trên Hình 2. Các kết quả đo thực nghiệm cũng như mô phỏng động học phân tử cũng được chúng tôi biểu diễn để so sánh [7]. Quan sát Hình 2 chúng ta có thể nhận thấy, giá trị tính toán lý thuyết từ mô hình ACEM của chúng tôi phù hợp tốt với số liệu thực nghiệm đến nhiệt độ 900 K. Sai khác giữa lý thuyết vào khoảng 2,3%. Ở vùng nhiệt độ thấp cumulant bậc hai thay đổi chậm theo nhiệt độ. Khi nhiệt độ tiến dần về 0 K, chúng tôi thu được đóng góp của dao động điểm không vào cumulant bậc hai là $\sigma_0^2 = 3,57 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Ở vùng nhiệt độ cao, hệ số Debye-Waller phổ EXAFS $\sigma^2(T)$ tăng nhanh và biến thiên tuyến tính theo nhiệt độ. Điều này cho thấy, nhiễu loạn nhiệt đóng góp vai trò quan trọng vào hệ số Debye-Waller ở nhiệt độ cao. Độ dốc của đường cong $\sigma^2(T)$ ở vùng nhiệt độ lớn hơn 200 K có giá trị vào khoảng $2,46 \times 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{K}$.

Từ phương trình (11), chúng ta có thể xác định được nhiệt độ thí nghiệm (bằng cách giải phương trình (11)) nếu biết giá trị thực nghiệm của cumulant bậc 2 (được xác định bằng cách làm khớp phổ EXAFS thực nghiệm). Trên Bảng 1, chúng tôi trình bày giá trị nhiệt độ xác định từ mô hình ACEM cũng như kết quả đo thực nghiệm và tính toán từ mô hình Debye của Ye và cộng sự [7]. Có thể nhận thấy, phương pháp tính lý thuyết dựa trên mô hình Einstein của chúng tôi cho kết quả phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm với sai số nhỏ. Giá trị sai số lớn nhất chỉ cỡ 4%.

Bảng 1. Nhiệt độ thí nghiệm của kim loại titan.

Nhiệt độ thí nghiệm (K)	Mô hình ACEM	Mô hình Debye [7]	Sai số
300	312	$312 \pm 8\%$	4,0%
500	504	$505 \pm 7\%$	0,3%
600	613	$614 \pm 7\%$	2,2%
700	708	$710 \pm 6\%$	1,1%
800	794	$794 \pm 8\%$	0,8%
900	916	$916 \pm 11\%$	1,8%

5. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày mô hình Einstein tương quan phi điều hòa và áp dụng mô hình này để nghiên cứu sự phụ thuộc nhiệt độ của cumulant bậc hai hay hệ số Debye-Waller phổ EXAFS của kim loại titan. Đồng thời, chúng tôi cũng trình bày cách thức xác định nhiệt độ thí nghiệm bằng cách giải phương trình cumulant bậc hai từ số liệu thực nghiệm. Kết quả tính số của chúng tôi cho thấy, cumulant bậc hai trong mô hình Einstein đã bao hàm đóng góp của dao động điểm không ở nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ cao, cumulant bậc hai biến thiên tuyến tính theo nhiệt độ. Ngoài ra, kết quả tính số nhiệt độ thí nghiệm từ mô hình ACEM cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm, sai số lớn nhất chỉ vào khoảng 4%. Điều này cho thấy, mô hình ACEM là phù hợp

và tin cậy trong nghiên cứu các đại lượng nhiệt động trong lý thuyết EXAFS.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bunker, G. (2010). *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [2] Dalba, G., Diop, D., Fornasini, P. and Rocca, F. (1994). *An EXAFS study of thermal disorder in GaAs*. Journal of Physics: Condensed Matter. 6, 3599.
- [3] Crozier, E.D., Rehr, J.J. and Ingalls, R. (1988). *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley-Interscience.
- [4] Bunker, G. (1983). *Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 207, 437–444.
- [5] Yaakobi, B., Boehly, T.R., Meyerhofer, D.D., Collins, T.J.B., Remington, B.A., Allen, P.G., Pollaine, S.M., Lorenzana, H.E. and Eggert, J.H. (2005). *EXAFS Measurement of Iron bcc-to-hcp Phase Transformation in Nanosecond-Laser Shocks*. Phys. Rev. Lett. 95, 075501.
- [6] Yaakobi, B., Meyerhofer, D.D., Boehly, T.R., Rehr, J.J., Remington, B.A., Allen, P.G., Pollaine, S.M. and Albers, R.C. (2004). *Extended X-Ray Absorption Fine Structure Measurements of Laser-Shocked V and Ti and Crystal Phase Transformation in Ti*. Phys. Rev. Lett. 92, 095504.
- [7] Ye, Q., Hu, Y., Duan, X., Liu, H., Zhang, H., Zhang, C., Sun, L., Yang, W., Xu, W., Cai, Q., Wang, Z. and Jiang, S. (2020). *Theoretical development and experimental validation on the measurement of temperature by extended X-ray absorption fine structure*. Journal of Synchrotron Radiation. 27, 436–445.
- [8] Hanh, P.T.M., Hieu, H.K. and Hong, N.T. (2021). *Temperature measurement by extended X-ray absorption fine structure: A new theoretical development*. Vacuum. 189, 110274.
- [9] Hung, N.V. and Rehr, J.J. (1997). *Anharmonic correlated Einstein-model Debye-Waller factors*. Phys. Rev. B. 56, 43–46.