

Trình

HỘI ĐỒNG KHOA HỌC TỰ NHIÊN  
HỘI ĐỒNG KHOA HỌC  
NGÀNH VẬT LÝ

HỘI HIỆP CÁC HỘI KHOA HỌC  
VÀ KỸ THUẬT VIỆT NAM  
HỘI VẬT LÝ VIỆT NAM

28

# HỘI NGHỊ VẬT LÝ TỔ QUỐC LẦN THỨ IV

Hội Nội 1-3 tháng 3 năm 2011

TUYÊN TẬP CÁC BÁO CÁO KHOA HỌC

TẬP I

ĐƯỢC IN TẠI NHÀ ĐÁI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI



## HỆ SỐ DEBYE-WALLER VÀ CÁC PHỔ XAFS PHI ĐIỀU HOÀ CỦA CÁC TÍNH THỂ

Nguyễn Văn Hùng và Nguyễn Bá Đức

Khoa Vật lý, Trường Đại học KHTN, ĐHQG - Hà Nội.  
(33+ Nguyễn Trãi, Hà Nội, e-mail: nhung @ phys-hu.ac.vn)

**Tóm tắt:** Một lý thuyết mới để tính các hệ số Debye-Waller và các phổ cấu trúc tinh tế của hấp thụ tia X (XAFS) phi điều hoà đã được xây dựng. Các công thức giải tích mới về hệ số phi điều hoà và sự dịch pha của các phổ XAFS do phi điều hoà đã được phát triển. Chúng chứa các cumulant bậc một, bậc hai và bậc ba được tính theo mô hình Einstein tương quan phi điều hoà tổng quát. Các kết quả tính số cho hệ số Debye-Waller phi điều hoà và các phổ XAFS phi điều hoà của Cu trùng tốt với thực nghiệm.

### I. MỞ ĐẦU

Do các phổ XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) và ảnh Fourier của chúng cho các thông tin về số nguyên tử trên các mặt cầu phối vị và bán kính của các mặt cầu này, cho nên XAFS đã trở thành một phương pháp phân tích cấu trúc hữu nghiệm và hiện đại. Nó có ưu điểm nổi bật là có thể áp dụng cho mọi cấu trúc kể cả các chất không định hình. Tại nhiệt độ thấp phương pháp XAFS với mô hình điều hoà đã cho kết quả rất tốt [1]. Thế nhưng khi nhiệt độ tăng thì tại các nhiệt độ khác nhau người ta nhận được thông tin cấu trúc khác nhau [2,3]. Để giải thích những sai số trên và làm khớp (fit) các phổ thực nghiệm [4] người ta sử dụng phép gần đúng khai triển cumulant [5,6] mà theo đó các phổ dao động XAFS có dạng

$$\chi(k) = F(k) \operatorname{Im} \left\{ e^{i\Phi(k)} \exp \left[ 2ikR_0 + \sum_n \frac{(2ik)^n}{n!} \sigma^{(n)} \right] \right\} \quad (1)$$

trong đó  $k$  là số sóng,  $\Phi$  là độ dịch pha,  $F(k)$  là biên độ tán xạ,  $R_0$  là khoảng cách của cặp nguyên tử lân cận ở trạng thái cân bằng, còn  $\sigma^{(n)}$  là các cumulant.

Để tính các phổ XAFS phi điều hoà, một phương pháp bán thực nghiệm đã được xây dựng [3,7,8], trong đó còn chứa một tham số kinh nghiệm và cumulant bậc ba cũng rút ra từ một phép ngoại suy từ số liệu thực nghiệm.

Mục đích của bài này là tiếp tục phát triển các công trình [3,7,8], nhằm xây dựng các công thức giải tích về hệ số phi điều hoà, hệ số Debye-Waller phi điều hoà, độ dịch pha của các phổ dao động XAFS phi điều hoà và phổ XAFS phi điều hoà. Trong các công thức trên, các cumulant được tính theo mô hình Einstein tương quan phi điều hoà và các biểu thức tổng quát của chúng [9,10]. Ưu điểm của phương pháp này là tại nhiệt độ cao, các biểu thức chứa các hiệu ứng phi điều hoà, nhưng khi nhiệt độ giảm xuống thấp thì nó chuyển về mô hình điều hoà. Các tính số đã được thực hiện đối với Cu và cho kết quả trùng tốt với thực nghiệm.



## II. LÝ THUYẾT

Phát triển tiếp công thức (1) có thể nhận được hàm dao động XAFS tỷ lệ với một hàm số mũ dưới dạng

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

trong đó  $\lambda$  là bước đi tự do của quang điện tử còn  $R$  là khoảng cách giữa nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ. Từ công thức trên ta có thể thấy các số hạng thứ nhất, thứ ba và thứ tư tham gia vào sự dịch pha của các phổ XAFS do các hiệu ứng phi điều hoà, còn số hạng thứ hai làm thay đổi biên độ dao động XAFS.

Đối với cận K các phổ XAFS phi điều hoà (1) sẽ có dạng

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j}{kR_j} F_j(k) \exp(-2k^2\sigma_A^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin\left[2kR_j + \Phi(k) + \Phi_A\right], \quad (3)$$

trong đó  $S_0^2$  đặc trưng cho các hiệu ứng của hệ nhiều hạt [1],  $N_j$  là số nguyên tử trên quả cầu phối vị thứ  $j$  và tổng lấy theo tất cả các lớp cầu phối vị (atomic shells).

Từ công thức (2) chúng tôi rút ra độ dịch pha của hàm dao động XAFS phi điều hoà dưới dạng

$$\Phi_A(k, T) = 2k \left[ \sigma^{(1)}(T) - \Delta\sigma_A^2(T) \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{\lambda} \right) \right] - \frac{4}{3} \sigma^{(3)}(T) k^3. \quad (4)$$

Theo [3,7,8] các đóng góp phi điều hoà vào hệ số Debye-Waller được thực hiện qua một hệ số phi điều hoà  $\beta$ , nghĩa là ta có thể viết hệ số Debye-Waller phi điều hoà là tổng của thành phần điều hoà  $\sigma^2$  và đóng góp phi điều hoà  $\Delta\sigma_A^2$  như sau

$$\sigma_A^2 = (1 + \beta)\sigma^2, \quad \Delta\sigma_A^2 = \beta\sigma^2. \quad (5)$$

Sử dụng cumulant bậc một như dẫn nỏ mạng ta có thể tính được sự dẫn nỏ khối  $\Delta V/V$  do phi điều hoà và từ đây ta tính được hệ số phi điều hoà

$$\beta(R, T) = \frac{9\Gamma(T)k_B T}{16D} \left[ 1 + \frac{3k_B T}{8D\alpha R} \left( 1 + \frac{3k_B T}{8D\alpha R} \right) \right], \quad (6)$$

$$\Gamma(T) = \frac{2(e^{-\theta_e T} - e^{-\theta_e})}{(1 - e^{-\theta_e})(1 + e^{-\theta_e T})}, \quad (7)$$

trong đó  $D$  và  $\alpha$  là các tham số của thế cặp Morse

$$U(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}]. \quad (8)$$

Sử dụng lý thuyết về mô hình Einstein tương quan phi điều hoà tổng quát [10], ta có các biểu thức về tần số Einstein tương quan  $\omega_E$ , nhiệt độ Einstein tương quan  $\theta_E$ , cumulant bậc một  $\sigma^{(1)}$ , cumulant bậc hai  $\sigma^2$  và cumulant bậc ba  $\sigma^{(3)}$  dưới dạng



$$\omega_E = \left[ \frac{D\alpha^2}{\mu} \left( s - \frac{15}{2} \alpha\alpha + 2 \right) \right]^{1/2} \mu_E^{-1/2} \frac{M_A M_S}{M_A + M_S} \quad (9)$$

$$\omega_E = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{D\alpha^2}{\mu} \left( s - \frac{15}{2} \alpha\alpha + 2 \right) \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$\sigma^{(1)} = \frac{15h\omega_E}{8(s+2)^2 D\alpha} \frac{1 + e^{-\theta_E T}}{1 - e^{-\theta_E T}} \quad (11)$$

$$\sigma^{(2)} = \frac{h\omega_E}{2(s+2)D\alpha^2} \frac{1 + e^{-\theta_E T}}{1 - e^{-\theta_E T}} \quad (12)$$

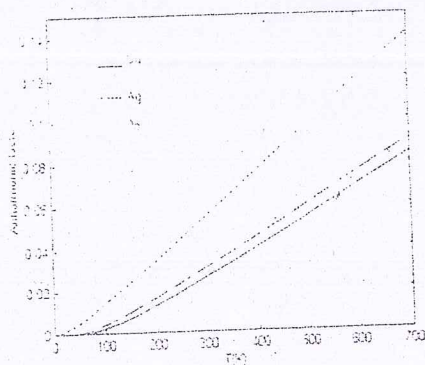
$$\sigma^{(3)} = \frac{5(h\omega_E)^2}{8(s+2)^3 D^2 \alpha^3} \frac{1 + 10e^{-\theta_E T} + e^{-2\theta_E T}}{(1 - e^{-\theta_E T})^2} \quad (13)$$

Trong các công thức trên  $M_A$  là khối lượng của nguyên tử hấp thụ,  $M_S$  là khối lượng của nguyên tử tán xạ, còn  $s$  là tham số cấu trúc và có giá trị bằng 3 đối với cấu trúc fcc và bằng 5/3 đối với cấu trúc bcc [10].

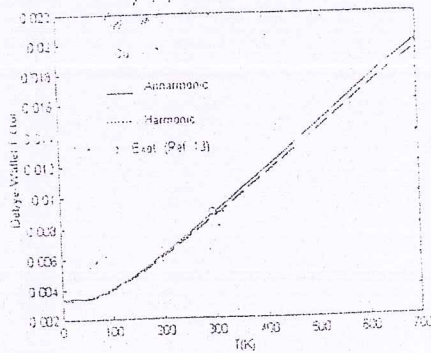
### III. CÁC KẾT QUẢ TÍNH SỐ

Tiếp theo chúng tôi áp dụng các công thức nhận được ở phần trên vào tính số đối với một số tinh thể cấu trúc fcc. Các tham số Morse được lấy từ tài liệu [11]. Hình 1 mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số phi điều hoà  $\beta(T)$  của chúng tôi đối với Cu, Ag, Pb. Như vậy ba tinh thể này có các đóng góp phi điều hoà rất khác nhau. Đối với Cu nó có giá trị 2.7% tại 300K và 8.4% tại 700K. Các giá trị này phù hợp với nhận định kinh nghiệm của các tác giả khác [9,12]. Hình 2 mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số Debye-Waller điều hoà  $\sigma^2(T)$  và phi điều hoà  $\sigma_A^2(T)$  của chúng tôi đối với Cu. Giá trị  $\sigma_A^2(T)$  của chúng tôi tại 295K trùng tốt với kết quả thực nghiệm [13]. Hình 3 mô tả sự dịch pha  $\Phi_A$  của các phổ XAFS do các hiệu ứng phi điều hoà của Cu, được tính theo công thức của chúng tôi tại các nhiệt độ 295K, 500K và 700K. Như vậy, nhiệt độ càng tăng thì sự dịch pha càng lớn. Hình 4 mô tả các phổ XAFS phi điều hoà được tính theo chương trình FEFF của Đại học Washington [1], và phi điều hoà tính theo công thức của chúng tôi đối với Cu tại 700K. Phổ XAFS phi điều hoà đã bị dịch pha và thay đổi biên độ. Ảnh Fourier của các phổ XAFS của Cu được tính theo lý thuyết phi điều hoà của chúng tôi đã được so sánh với các kết quả theo mô hình điều hoà FEFF [1], và với kết quả thực nghiệm [14] tại 295K (Hình 5) và tại 700K (Hình 6). Các kết quả lý thuyết của chúng tôi đã trùng tốt với thực nghiệm. Từ đây chúng tôi xác định được sai số của các đóng góp về cấu trúc do phi điều hoà tại nhiệt độ phòng thí nghiệm là  $0.009\text{\AA} (\pm 0.009\text{\AA})$  và tại 700K là  $0.0048\text{\AA} (\pm 0.002\text{\AA})$ .

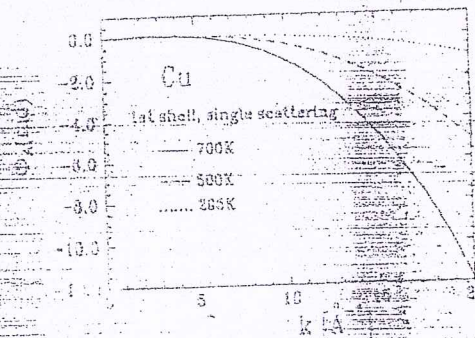




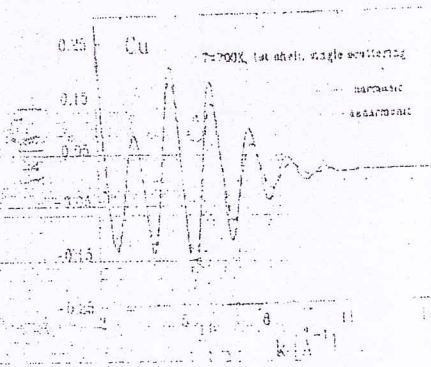
Hình 1: Hệ số phi điều hoà  $\beta(T)$  của Cu, Ag, Pb.



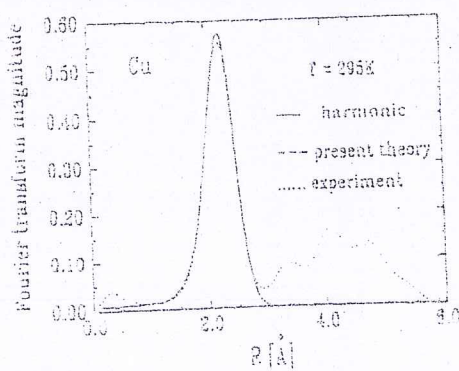
Hình 2: Hệ số Debye-Waller điều hoà  $\sigma^2(T)$  ( $\text{\AA}^2$ ) và phi điều hoà  $\sigma_A^2(T)$  ( $\text{\AA}^2$ )



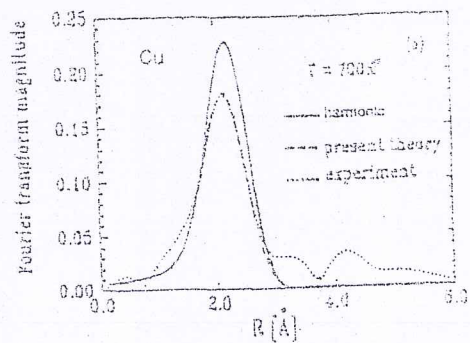
Hình 3: Sự dịch pha của phổ XAFS do phi điều hoà của Cu tại 295K, 500K và 700K.



Hình 4: Phổ XAFS điều hoà và phi điều hoà tại 700K



Hình 5: So sánh ảnh Fourier của phổ XAFS điều hoà, phi điều hoà và thực nghiệm tại 295K



Hình 6: So sánh ảnh Fourier của phổ XAFS điều hoà, phi điều hoà và thực nghiệm tại 700K.



#### IV. KẾT LUẬN

- Chúng tôi đã xây dựng các công thức giải tích về hệ số phi điều hoà, hệ số Debye-Waller phi điều hoà, sự dịch pha của các hàm dao động XAFS do phi điều hoà và về phổ XAFS với các đóng góp phi điều hoà.

- Các cumulant tham gia vào các công thức trên được tính theo các công thức của mô hình Einstein tương quan phi điều hoà tổng quát. Nó ứng dụng cho mọi cấu trúc thông qua một tham số cấu trúc mới của chúng tôi [10].

- Ưu điểm của mô hình này là tại nhiệt độ cao nó chứa các đóng góp phi điều hoà nhưng khi nhiệt độ xuống thấp nó chuyển về thành mô hình điều hoà.

- Các đóng góp phi điều hoà của các chất khác nhau là rất khác nhau. Độ lớn của nó tỉ lệ nghịch với nhiệt độ tương quan Einstein tính theo lý thuyết của chúng tôi, thí dụ  $\theta_2(\text{Pb}) < \theta_2(\text{Ag}) < \theta_2(\text{Cu}) \rightarrow \beta(\text{Pb}) > \beta(\text{Ag}) > \beta(\text{Cu})$  (Hình 1).

*Lời cảm ơn:* Một tác giả (N. V. Hùng) cảm ơn Dr. L. Tröger (DESY) vì đã cung cấp các số liệu thực nghiệm về XAFS nhiệt độ cao của Cu. Bài này được tài trợ một phần từ đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản số 410 801.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Rehr, F. Wasth, S. J. Zabinsky, and R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 5135.
2. E. A. Stern, P. Livina, and Zhu Zhang, Phys. Rev. B 45 (1991) 8350.
3. N. V. Hùng, R. Frahm, and H. Kamitubo, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 3571.
4. F. M. Traudt and R. Ingalls, Phys. Rev. B 28 (1983) 4320.
5. G. Bunker, Nucl. Instrum. Methods 207 (1983) 437.
6. E. D. Geuzier, J. J. Rehr, and R. Ingalls, in X-ray absorption, edited by D. C. Konigsberger and X. Prins (Wiley, New York, (1988) chapter 9.
7. N. V. Hùng, R. Frahm, Physica B 208 & 209 (1995) 91.
8. N. V. Hùng, J. de Physique IV, c2 (1997) 279.
9. N. V. Hùng and J. J. Rehr, Phys. Rev. B 56 (1997) 43.
10. N. V. Hùng, N. B. Duc, báo cáo tại HNVL toàn quốc lần thứ 5 (2001).
11. L. A. Girifalco and V. G. Weizer, Phys. Rev. 114 (1959) 687.
12. G. Dalba, P. Fornasini (unpublished).
13. T. Yokoyama, K. Kobayashi, T. Ohta, Jpn. Appl. Phys. 28 (1983) 1905.
14. L. Tröger (unpublished).



	Nghiên cứu công nghệ chế tạo và các tính chất quang học một số vật liệu quang điện tử và quang tử pha ion đất hiếm <i>Trần Kim Anh, Lê Quốc Minh</i> .....	242
--	---	-----

### TIỂU BAN VẬT LÝ LÝ THUYẾT

3	Phân rã mềm của kaon $K^+ \rightarrow \pi^+ \bar{\nu}$ trong các mô hình 3-3-1 <i>Hoàng Ngọc Long, Lê Phước Trung và Võ Thành Văn</i> .....	257
16	Đặc tính Axion và sự chuyển hoá photon thành Axion trong buồng cộng hưởng <i>Đặng Văn Sơn, Hoàng Ngọc Long và Lê Trọng Tường</i> .....	266
28	Dao động từ điều hoà Para-Bose biến dạng $\tilde{G}$ và trạng thái kết hợp <i>Hà Huy Bằng và Cao Thị Vi Ba</i> .....	270
38	Khai triển đa cực cho tán xạ Lepton-Hạt nhân <i>Lương Duyên Phu</i> .....	274
51	Sự phản xạ, khúc xạ sóng đàn hồi lên môi trường dị hướng phân tầng <i>Barkovskii L.M., Phó Thị Nguyệt Hằng</i> .....	280
69	Lý thuyết thống kê lượng tử về các hiệu ứng đàn nở nhiệt của các hợp chất dạng AB trong KAFS <i>Nguyễn Văn Hùng, Đào Xuân Việt và Nguyễn Văn Hợp</i> .....	285
87	Hệ số Debye-waller và các phổ KAFS phi điều hoà của các tinh thể <i>Nguyễn Văn Hùng và Nguyễn Bá Đức</i> .....	290
97	Tính các đại lượng nhiệt động theo mô hình einstein tương quan phi điều hoà trong lý thuyết xafs <i>Nguyễn Văn Hùng và Nguyễn Bá Đức</i> .....	295
116	Nghiên cứu độ nén của exciton trong chấm lượng tử bán dẫn <i>Nguyễn Vinh Quang và Nguyễn Thu Hằng</i> .....	301
140	Cơ chế tạo khe năng lượng trong các hệ chuẩn 2 chiều có đặc trưng tạo ổ <i>Đỗ Trần Cát, Ông Phương Khương</i> .....	304
154	Tương tác động học của các điện tử tương quan mạnh trong siêu dẫn, khả năng của sóng d <i>Ông Phương Khương, V. A. Ivanov, Đỗ Trần Cát</i> .....	310
174	Moment từ dị thường của $\mu\text{on}$ và các kết quả thực nghiệm <i>Nguyễn Anh Kỳ, Nguyễn Quỳnh Lan và Hoàng Ngọc Long</i> .....	316
187	Tính năng lượng tổng cộng của Perovskite BaTiO bằng phương pháp liên kết chặt tư hợp <i>P. N. A. Huy, B. T. Công, P. K. Schelling, J. W. Halley</i> .....	321
195	Nghiệm chính xác giống nghiệm Schwarzschild cho trường chuẩn SU(2) liên kết với hai trường Higgs phi khối <i>Nguyễn Văn Thuận</i> .....	326