# NHIỆT ĐỘ DEBYE VÀ CÁC CUMULANT PHỔ EXAFS CỦA CÁC KIM LOẠI Zn, Zr VÀ Hf

***Hồ Khắc Hiếu*[1,2]**

[1]Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

[2]Khoa Môi trường và Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng

Email: hieuhk@duytan.edu.vn

(Ngày nhận bài: 15/11/2023, ngày nhận bài chỉnh sửa: 1/12/2023, ngày duyệt đăng: 18/12/2023)

***TÓM TẮT***

*Trong bài báo này, sử dụng mô hình Debye tương quan phi điều hòa, chúng tôi xác định nhiệt độ Debye và đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ đến các cumulant phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf. Sử dụng thế tương tác cặp Morse để mô tả tương tác giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện tính số cho ba kim loại trên đến nhiệt độ 800 K. Kết quả tính toán lý thuyết của nhiệt độ Debye và các cumulant phổ EXAFS được so sánh với các số liệu thực nghiệm thu thập được cho kết quả phù hợp tốt. Chúng tôi đã chỉ ra sự đóng góp quan trọng của phi điều hòa do dao động nhiệt của nguyên tử vào các cumulant phổ EXAFS ở vùng nhiệt độ cao và đóng góp của dao động điểm không ở vùng nhiệt độ thấp. Mô hình Debye tương quan phi điều hòa này có thể được sử dụng để kiểm chứng cũng như phân tích các thí nghiệm EXAFS nhiệt độ cao cũng như có thể được mở rộng để nghiên cứu các tính chất nhiệt động bao gồm phi điều hòa của các hợp kim trong lý thuyết EXAFS.*

***Từ khóa**: Phi điều hòa, EXAFS, cumulant, hệ số Debye-Waller, nhiệt độ Debye*

## 1. Giới thiệu

Cấu trúc tinh tế phổ hấp thụ tia X mở rộng (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS) là một trong các kỹ thuật hiệu quả cho phép nghiên cứu cấu trúc địa phương và nhiễu động nhiệt của các vật liệu có cấu trúc tinh thể cũng như vô định hình (Bunker, 1983; Crozier và nnk., 1988). Dựa trên việc phân tích phổ EXAFS chúng ta có thể thu được các thông tin cấu trúc khác nhau của vật liệu như khoảng cách lân cận gần nhất giữa các nguyên tử, số phối trí và cấu trúc hình học (Beni & Platzman, 1976). Kỹ thuật này có thể được sử dụng độc lập hoặc phối hợp với phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) hay quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Biểu thức giải tích lý thuyết của phổ EXAFS có kể đến đóng góp của phi điều hòa thường được biểu diễn trên cơ sở phương pháp khai triển cumulant như sau (Bunker, 2010; Frenkel & Rehr, 1993):

$$\chi(k)=\frac{F(k)}{kR^2}e^{-2R/\lambda(k)}\,\mathrm{Im}\left\{e^{i\varphi(k)}\exp\left[2ikR+\sum_n\frac{(2ik)^n}{n!}\sigma^{(n)}\right]\right\}, \qquad (1)$$

trong đó $k$ và $\lambda$ tương ứng là số sóng và quãng đường tự do trung bình của các quang điện tử phát ra, $F(k)$ là biên độ tán xạ ngược, $\varphi(k)$ là độ dịch pha, $R=\langle r\rangle$ là khoảng cách trung bình nhiệt với $r$ là khoảng cách giữa các nguyên tử

hấp thụ và tán xạ ngược, và $\sigma^{(n)}\left(n=1,2,3,...\right)$ là các cumulant phổ EXAFS. Từ phương trình (1) chúng ta có thể nhận thấy, các cumulant bậc lẻ ảnh hưởng đến pha của phổ EXAFS, trong khi đó các cumulant bậc chẵn ảnh hưởng đến biên độ của phổ EXAFS. Ở đây chú ý rằng, cumulant bậc nhất $\sigma^{(1)}$ mô tả sự giãn nở nhiệt mạng, cumulant bậc hai $\sigma^{(2)}$ là phương sai của phân bố đặc trưng cho hệ số Debye-Waller và cumulant bậc ba $\sigma^{(3)}$ mô tả sự bất đối xứng của hàm phân bố.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến các cumulant phổ EXAFS, có nhiều phương pháp và mô hình khác nhau được đề xuất như: phương pháp thế hiệu dụng tích phân đường (Yokoyama, 1998), mô phỏng Monte–Carlo tích phân đường (Beccara và nnk., 2003), phương pháp thống kê mômen (Hieu & Hung, 2013), phương pháp nhiễu loạn trong mô hình Debye (Sevillano và nnk., 1979) và mô hình Einstein (Frenkel & Rehr, 1993). Tuy nhiên, trong hiểu biết của chúng tôi, chưa có tính toán lý thuyết nào được thực hiện để dự đoán ảnh hưởng của nhiệt độ đến các cumulant phổ EXAFS của Zr và Hf. Đối với kim loại Zn, một số nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã được thực hiện (Hung & Viet, 2004; Hung và nnk., 2008). Tuy vậy, kết quả thực nghiệm gần đây nhất thực hiện bởi John và cộng sự (John và nnk., 2023) vẫn chưa được xác nhận bởi một tính toán lý thuyết nào.

Trong bài báo này, sử dụng mô hình Debye tương quan phi điều hòa (Anharmonic correlated Debye model - ACDM) (Hung và nnk., 2010) và thế tương tác Morse (Girifalco & Weizer, 1959), chúng tôi xác định nhiệt độ Debye cũng như xem xét ảnh hưởng của phi điều hòa do dao động nhiệt đến các cumulant phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf trong khoảng nhiệt độ từ 0 K đến 800 K. Trong khoảng nhiệt độ này, các kim loại Zn, Zr và Hf có cấu trúc lục giác xếp chặt (Hexagonal Close Packed – HCP). Kết quả tính số sẽ được so sánh với các giá trị thực nghiệm thu thập được để kiểm nghiệm lý thuyết.

## 2. Phương pháp tiếp cận

ACDM là sự phát triển của mô hình Debye, trong đó xem xét bức tranh dao động địa phương bao gồm đóng góp của các nguyên tử hấp thụ, tán xạ và các nguyên tử lân cận gần nhất của chúng. Trong mô hình này, dao động của hệ kể đến đóng góp tương quan phi điều hòa của các nguyên tử lân cận, trong đó có kể đến sự tán sắc của các phonon. Do đó, thế tương tác hiệu dụng bao gồm cả thành phần phi điều hòa do các tương tác phonon – phonon gây ra, thành phần này được coi là những nhiễu loạn. Thế năng hiệu dụng trong mô hình Debye tương quan phi điều hòa $V_{eff}\left(x\right)$ có thể được biểu thị như là một hàm của sự giãn nở nhiệt do sự bất đối xứng của thế năng $x=r-r_0$ (với $r$ và $r_0$ tương ứng là khoảng cách tức thời và cân bằng giữa các nguyên tử hấp thụ và tán xạ ngược dọc theo hướng liên kết) dưới dạng (Hung và nnk., 2010)

$$V_{eff}(x) = V(x) + \sum_{j\neq i} V\left(\frac{\mu}{M_i} x\hat{R}_{12}.\hat{R}_{ij}\right) \cong \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + k_3x^3 + k_4x^4 + \cdots, \quad (2)$$

trong đó $V(x)$ mô tả thế năng tương tác giữa các nguyên tử hấp thụ và tán xạ; số hạng $\sum_{j\neq i} V\left(\frac{\mu}{M_i} x\hat{R}_{AB}\hat{R}_{ij}\right)$ chính là phần đóng góp tương tác giữa các nguyên tử lân cận gần nhất và các nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ. Tổng theo *i* lấy hai giá trị *i = 1* đối với nguyên tử hấp thụ và *i = 2* đối với nguyên tử tán xạ; tổng theo *j* lấy trên tất cả các nguyên tử lân cận gần nhất trừ các nguyên tử hấp thụ và nguyên tử tán xạ; $\hat{R}_{12}$ là véctơ đơn vị hướng từ nguyên tử hấp thụ đến nguyên tử tán xạ; $\hat{R}_{ij}$ là véctơ đơn vị hướng từ nguyên tử thứ *i* đến nguyên tử thứ *j*; $M_1$ và $M_2$ tương ứng là khối lượng của các nguyên tử hấp thụ và tán xạ; $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ là khối lượng rút gọn; $k_{eff}$ là hằng số lực liên kết hiệu dụng; $k_3$ và $k_4$ là hằng số lực phi điều hòa bậc ba và bậc bốn gây ra từ sự bất đối xứng của hàm phân bố do đóng góp của hiệu ứng phi điều hòa ở nhiệt độ cao.

Sử dụng thế tương tác hiệu dụng, chúng ta có thể thu được biểu thức tán sắc cho dao động giữa nguyên tử hấp thụ và tán xạ bởi (Hung và nnk., 2010)

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{k_{eff}}{M}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|, \quad |q| \le \frac{\pi}{a}, \quad (3)$$

trong đó $q$ là số sóng phonon, $M$ là khối lượng nguyên tử và $a$ là hằng số mạng.

Áp dụng ACDM cho tinh thể cấu trúc HCP, trong gần đúng quả cầu phối vị bậc nhất, xung quanh các nguyên tử hấp thụ và tán xạ có 22 nguyên tử lân cận (trừ các nguyên tử hấp thụ và tán xạ). Do đó, thế hiệu dụng phi điều hòa đối với tinh thể HCP có thể được xác định bởi

$$V_{eff}(x) = V(x) + V\left(\frac{x}{6}\right) + V\left(-\frac{x}{6}\right) + 6V\left(\frac{x}{4}\right) + 6V\left(-\frac{x}{4}\right) + 2V\left(\frac{5x}{12}\right) + 2V\left(-\frac{5x}{12}\right). \quad (4)$$

Ở nghiên cứu này, chúng tôi giả thiết tương tác giữa các nguyên tử Zn, Zr và Hf có thể được mô tả bởi thế tương tác cặp Morse có dạng (Girifalco & Weizer, 1959)

$$V(r) = D\left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}\right], \quad (5)$$

trong đó, tham số *D* là năng lượng phân ly, $\alpha$ mô tả độ rộng của thế năng và $r_0$ là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử ở trạng thái cân bằng.

Trong gần đúng khai triển bậc 3 của độ dời $x = r - r_0$, thế tương tác Morse có thể được viết dưới dạng

$$V(x) \approx D\left(-1 + \alpha^2x^2 - \alpha^3x^3 + ...\right). \quad (6)$$

Thay biểu thức (6) vào phương trình (4) chúng tôi thu được biểu thức thế năng tương tác hiệu dụng $V_{eff}(x)$ của tinh thể cấu trúc HCP như sau:

$$V_{eff}(x) \approx D\left(-19 + \frac{5}{2}\alpha^2x^2 - \alpha^3x^3\right). \quad (7)$$

Từ phương trình (7), kết hợp với phương trình (2) chúng tôi xác định được các hằng số lực đàn hồi $k_{eff}$ và $k_3$ của tinh thể HCP theo các tham số thế Morse là

$$k_{eff} = 5D\alpha^2,\ k_3 = -D\alpha^3. \quad (8)$$

Do đó, tần số Debye $\omega_D$ và nhiệt độ Debye $\theta_D$ của tinh thể HCP được xác định bởi

$$\omega_D = 2\sqrt{\frac{k_{eff}}{M}} = 2\sqrt{\frac{5D\alpha^2}{M}}, \qquad \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}, \tag{9}$$

trong đó $\hbar$ là hằng số Planck rút gọn và $k_B$ là hằng số Boltzmann.

Dựa trên ACDM, tác giả Hùng và cộng sự đã xây dựng được biểu thức tổng quát của các cumulant phổ EXAFS đầu tiên (Hung và nnk., 2010). Cumulant bậc một mô tả sự giãn nở mạng và cho bởi

$$\sigma^{(1)} = \langle r - r_0 \rangle = \frac{3\hbar a k_3}{2\pi k_{eff}^2} \int_0^{\pi/a} \omega(q) \frac{1+Z(q)}{1-Z(q)} dq, \tag{10}$$

trong đó $Z(q) = \exp[\beta\hbar\omega(q)]$ và $\beta = 1/k_B T$.

Cumulant bậc hai phổ EXAFS chính là độ dịch chuyển tương đối trung bình bình phương hay còn gọi là hệ số Debye-Waller có dạng

$$\sigma^{(2)} = \left\langle \left(r - r_0 - \sigma^{(1)}\right)^2 \right\rangle = -\sigma_0^2 \int_0^{\pi/a} \omega(q) \frac{1+Z(q)}{1-Z(q)} dq, \tag{11}$$

ở đây $\sigma_o^2 = \frac{\hbar a}{2\pi k_{eff}}$ là đóng góp dao động điểm không vào cumulant bậc hai.

Cumulant bậc ba mô tả sự bất đối xứng của hàm phân bố và có đóng góp vào sự dịch pha của phổ EXAFS. Cumulant này có dạng như sau

$$\sigma^{(3)} = \left\langle \left(r - r_0 - \sigma^{(1)}\right)^3 \right\rangle = \frac{3\hbar^2 a^2 k_3}{4\pi^2 k_{eff}^3} \int_0^{\pi/a} dq_1 \times \int_{-\pi/a}^{\pi/a-q_1} F(q_1, q_2) dq_2, \tag{12}$$

với

$$F(q_1, q_2) = P(q_1, q_2) \times [1 + 6Q(q_1, q_2) W(q_1, q_2)], \tag{13}$$

trong đó

$$P(q_1, q_2) = \frac{\omega(q_1)\omega(q_2)\omega(q_1+q_2)}{\omega(q_1)+\omega(q_2)+\omega(q_1+q_2)}, \tag{14}$$

$$Q(q_1, q_2) = \frac{\omega(q_1)+\omega(q_2)}{\omega(q_1)+\omega(q_2)-\omega(q_1+q_2)}, \tag{15}$$

$$W(q_1, q_2) = \frac{Z(q_1)Z(q_2)-Z(q_1+q_2)}{[Z(q_1)-1][Z(q_2)-1]} \times \frac{1}{[Z(q_1+q_2)-1]}. \tag{16}$$

## 3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, dựa trên các biểu thức giải tích thu được trong phần 2, chúng tôi thực hiện tính số nhiệt độ Debye và các cumulant phổ EXAFS của Zn, Zr và Hf. Các tham số thế Morse của các kim loại này được chúng tôi liệt kê ở bảng 1.

**Bảng 1:** *Tham số thế Morse của các kim loại Zn (Hung và nnk., 2008), Zr và Hf (Baranov và nnk., 2004)*

| Kim loại | $D$ (eV) | $\alpha$ (Å$^{-1}$) | $r_0$ (Å) |
|---|---|---|---|
| Zn | 0,1698 | 1,7054 | 2,7931 |
| Zr | 0,6848 | 0,8372 | 3,4873 |
| Hf | 0,7671 | 0,9717 | 3,5106 |

Sử dụng phương trình (9) và các tham số thế Morse ở bảng 1, chúng tôi xác định được hằng số lực hiệu dụng $k_{eff}$ và từ đó là tần số $\omega_D$ và nhiệt độ Debye $\theta_D$ của Zn, Zr và Hf. Kết quả tính toán lý thuyết $k_{eff}$, $\omega_D$, $\theta_D$ và nhiệt độ Debye thực nghiệm $\theta_D^{\exp}$ của các kim loại Zn, Zr và Hf được chúng tôi liệt kê ở bảng 2.

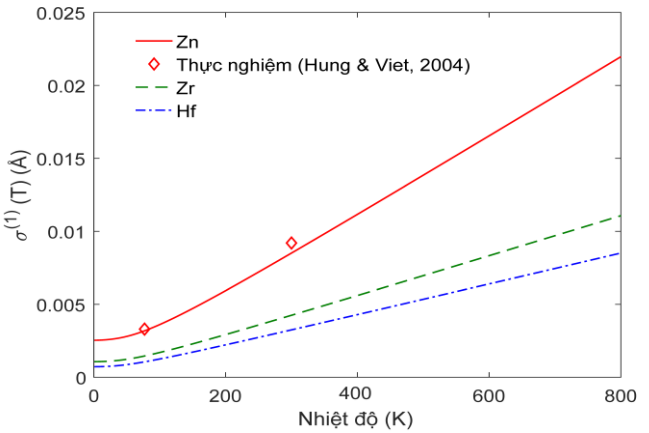
**Bảng 2:** *Hằng số lực hiệu dụng $k_{eff}$, tần số Debye $\omega_D$ và nhiệt độ Debye $\theta_D$ và nhiệt độ Debye thực nghiệm $\theta_D^{\exp}$ của các kim loại Zn, Zr và Hf*

| Kim loại | $k_{eff}$ (eV/Å$^2$) | $\omega_D$ $(\times 10^{13}$ Hz$)$ | $\theta_D$ (K) | $\theta_D^{\exp}$ (K) |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 2,4692 | 3,8204 | 291,91 | 288,74[a] |
| Zr | 2,4001 | 3,1887 | 243,64 | 267±20[b] |
| Hf | 3,6217 | 2,8003 | 213,96 | 217±20[b] |

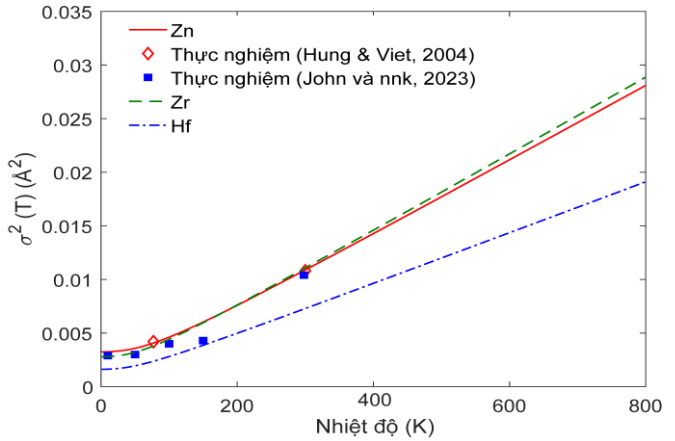
[a]Xác định từ nhiệt độ Einstein thực nghiệm (Hung và nnk., 2008);

[b]XRD (Shankar Narayana và nnk., 2001).

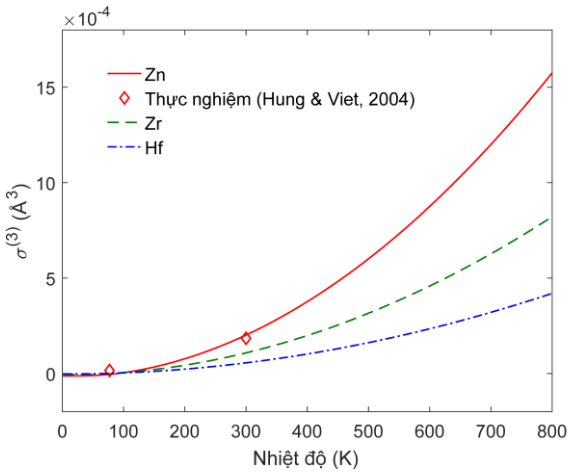
Nhiệt độ Debye $\theta_D$ là một trong các tham số quan trọng của chất rắn. Đại lượng này có mối liên hệ chặt chẽ với nhiều tính chất vật lý khác nhau của vật liệu như độ bền liên kết, nhiệt dung riêng, độ giãn nở nhiệt, độ dẫn nhiệt và nhiệt độ nóng chảy (Hieu và nnk., 2023). Từ bảng 2 chúng ta có thể nhận thấy, nhiệt độ Debye lý thuyết từ ACDM phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm xác định từ phép đo nhiễu xạ tia X (Shankar Narayana và nnk., 2001). Chênh lệch giữa kết quả lý thuyết và thực nghiệm nhiệt độ Debye của Zn, Zr và Hf tương ứng là 1,1%, 8,8% và 1,4%. Ngoài ra, ở đây do nhiệt độ Debye của Zn là lớn nhất nên có thể khẳng định Zn có độ dẫn nhiệt mạng lớn nhất trong ba kim loại.




**Hình 1:** *Sự phụ thuộc nhiệt độ của cumulant bậc 1 phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf. Ký hiệu ◊ là kết quả thực nghiệm của Zn (Hung & Viet, 2004)*




**Hình 2:** *Sự phụ thuộc nhiệt độ của cumulant bậc 2 phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf. Ký hiệu ◊ và ■ là kết quả thực nghiệm của Zn (Hung & Viet, 2004; John và nnk., 2023)*




**Hình 3:** *Sự phụ thuộc nhiệt độ của cumulant bậc 3 phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf. Ký hiệu ◊ là kết quả thực nghiệm của Zn (Hung & Viet, 2004)*

Trên hình 1, hình 2, hình 3, chúng tôi biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của các cumulant bậc 1, bậc 2 và bậc 3 phổ EXAFS của các kim loại cấu trúc HCP Zn, Zr và Hf. Từ các hình vẽ có thể nhận thấy, các cumulant phổ EXAFS tăng nhanh theo nhiệt độ. Điều này có nguyên nhân do đóng góp phi điều hòa của dao động mạng tăng ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ thấp, chúng tôi quan sát được đóng góp của dao động điểm không (hiệu ứng lượng tử) vào các cumulant bậc 1 và bậc 2 phổ EXAFS. Cụ thể là đóng góp của dao động điểm không vào cumulant bậc 1 của các kim loại Zn, Zr và Hf tương ứng là $\sigma_0^{(1)}(Zn) = 2{,}53\times10^{-3}$ Å, $\sigma_0^{(1)}(Zr) = 1{,}07\times10^{-3}$ Å, $\sigma_0^{(1)}(Hf) = 0{,}72\times10^{-3}$ Å. Đối với cumulant bậc 2 hay hệ số Debye-Waller phổ EXAFS, đóng góp dao động điểm không của Zn, Zr và Hf tương ứng là

$\sigma_0^2(Zn) = 3{,}25\times10^{-3}$ Å$^2$, $\sigma_0^2(Zr) = 2{,}79\times10^{-3}$ Å$^2$, $\sigma_0^2(Hf) = 1{,}62\times10^{-3}$ Å$^2$.

Ở đây chú ý rằng, các cumulant bậc nhất $\sigma^{(1)}$ và bậc ba $\sigma^{(3)}$ đóng góp vào sự thay đổi pha của phổ EXAFS, trong khi đó cumulant hai $\sigma^{(2)}$ lại ảnh hưởng đến biên độ phổ EXAFS thông qua hệ số Debye-Waller. Các hình 1 và 3 cho thấy, sự thay đổi của nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến các cumulant bậc 1 và bậc 3 (tức ảnh hưởng mạnh đến pha của phổ EXAFS) của kim loại Zn so với hai kim loại Zr và Hf. Trong khi đó cumulant bậc 2 của Zn và Zr lại có giá trị khá gần nhau. Điều này có thể được giải thích do sự tương đồng của hằng số lực hiệu dụng của hai kim loại Zn và Zr (bảng 2).

Trên cả ba hình (hình 1, hình 2, hình 3), kết quả đo thực nghiệm các cumulant bậc 1, bậc 2 và bậc 3 của kim loại Zn (Hung & Viet, 2004; John và nnk., 2023) cũng được chúng tôi đưa vào để so sánh. Có thể nhận thấy, kết quả tính các cumulant phổ EXAFS dựa trên ACDM của chúng tôi phù hợp rất tốt với các phép đo thực nghiệm của (Hung & Viet, 2004; John và nnk., 2023). Sai số giữa lý thuyết và thực nghiệm đối với cả ba cumulant phổ EXAFS đầu tiên đều nhỏ hơn 5%. Ở đây chú ý rằng, do chưa có công bố nào về cumulant phổ EXAFS của Zr và Hf trước đây, chúng tôi bỏ qua việc so sánh đối với hai kim loại này. Vì vậy, kết quả tính các cumulant cho Zr và Hf có tính chất tiên đoán và có thể được sử dụng làm dữ liệu tham khảo cho các thí nghiệm trong tương lai.

## 4. Kết luận

Trong bài báo này, ảnh hưởng của nhiệt độ đến các cumulant phổ EXAFS của các kim loại Zn, Zr và Hf đã được chúng tôi xem xét dựa trên ACDM. Sử dụng thế tương tác cặp Morse để mô tả tương tác giữa các nguyên tử, chúng tôi thực hiện tính số các cumulant bậc một, bậc hai và bậc ba phổ EXAFS cho Zn, Zr và Hf đến 800 K. Các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng phi điều hòa của dao động mạng đóng góp vai trò quan trọng đến các cumulant phổ EXAFS, đặc biệt là ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, giá trị nhiệt độ Debye được xác định từ ACDM phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm thu thập được. Mô hình ACDM này có thể được sử dụng để kiểm chứng cũng như phân tích các thí nghiệm EXAFS nhiệt độ cao trong tương lai cũng như có thể được mở rộng để nghiên cứu các tính chất nhiệt động bao gồm phi điều hòa của các hợp kim trong lý thuyết EXAFS.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

Baranov, M. A., Dubov, E. A., Dyatlova, I. V., & Chernykh, E. V. (2004). Atomic-discrete description of the effect of anisotropic interatomic interactions on the elastic properties of metals with a hexagonal close-packed lattice. *Physics Solid State*, *46*(2), 2. https://doi.org/10.1134/1.1649412.

Beccara, S. a, Dalba, G., Fornasini, P., Grisenti, R., Pederiva, F., Sanson, A., Diop, D., & Rocca, F. (2003). Local thermal expansion in copper: Extended x-ray-absorption fine-structure measurements and path-integral Monte Carlo calculations. *Phys. Rev. B*, *68*(14), 14. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.140301.

Beni, G., & Platzman, P. M. (1976). Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B*, *14*(4), 4. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1514.

Bunker, G. (1983). Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems. *Nuclear Instruments Methods Physics Research*, *207*(3), 3. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087(83)90655-5.

Bunker, G. (2010). *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy* (1st Edition, Ed.). Cambridge University Press, Cambridge, U.K. http://www.amazon.com/Introduction-XAFS-Practical-Absorption-Spectroscopy/dp/052176775X.

Crozier, E. D., Rehr, J. J., & Ingalls, R. (1988). *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (1st Edition). Wiley-Interscience. http://www.amazon.com/X-Ray-Absorption-Principles-Applications-Techniques/dp/0471875473

Frenkel, A. I., & Rehr, J. J. (1993). Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants. *Phys. Rev. B*, *48*(1), 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.585.

Girifalco, L. A., & Weizer, V. G. (1959). Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Phys. Rev.*, *114*(3), 3. https://doi.org/10.1103/PhysRev.114.687.

Hieu, H. K., & Hung, V. V. (2013). Pressure-dependent EXAFS mean-square relative displacements of germanium and silicon crystals. *High Pressure Research*, *33*(4), 4. https://doi.org/10.1080/08957959.2013.849346.

Hieu, H. K., The, N. P., Toan, H. N., Hai, D. T., & Hung, V. V. (2023). Isotopic effect in thermodynamic properties of solid neon. *Physica A: Statistical Mechanics its Applications*, *630*, 129272. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physa.2023.129272.

Hung, N. V., Tien, T. S., Hung, L. H., & Frahm, R. R. (2008). Anharmonic effective potential, local force constant and EXAFS of HCP crystals: theory and comparison to experiment. *International Journal Modern Physics B*, *22*(29), 29. https://doi.org/10.1142/S0217979208049285.

Hung, N. V., Trung, N. B., & Kirchner, B. (2010). Anharmonic correlated Debye model Debye–Waller factors. *Physica B: Condens. Matter*, *405*(11), 11. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.013.

Hung, N. V., & Viet, D. X. (2004). Anharmonic EXAFS and its parameters of HCP Crystals: Theory and comparison to experiment. *Communications Physics*, *14*, 74–83.

John, M. W., Sier, D., Ekanayake, R. S. K., Schalken, M. J., Tran, C. Q., Johannessen, B., Jonge, M. D. de, Kappen, P., & Chantler, C. T. (2023). High-accuracy transmission and fluorescence XAFS of zinc at 10K, 50K, 100K and 150K using the hybrid technique. *Journal Synchrotron Radiation*, *30*(1), 1. https://doi.org/10.1107/S1600577522010293.

Sevillano, E., Meuth, H., & Rehr, J. J. (1979). Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monatomic crystals. *Phys. Rev. B, 20*(12), 12. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4908.

Shankar Narayana, M., Gopi Krishna, N., & Sirdeshmukh, D. B. (2001). X-ray determination of Debye–Waller factors and Debye temperatures of h.c.p. elements Ti, Zr, Ru, Tm, Hf. *Acta Crystallographica Section A, 57*(2), 2. https://doi.org/10.1107/S0108767300018560.

Yokoyama, T. (1998). Path-integral effective-potential method applied to extended x-ray-absorption fine-structure cumulants. *Phys. Rev. B, 57*(6), 6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3423.

## DEBYE TEMPERATURE AND EXAFS CUMULANTS OF Zn, Zr AND Hf METALS

***Ho Khac Hieu*[1,2]**

[1]Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang

[2]Faculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang

Email: hieuhk@duytan.edu.vn

(Received: 15/11/2023, Revised: 1/12/2023, Accepted for publication: 18/12/2023)

***ABSTRACT***

*In this paper, based on anharmonic correlated Debye model, we determine the Debye temperature and investigate the temperature effects on extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) cumulants of Zn, Zr, and Hf metals. Using the Morse potential to describe the interaction between atoms, we have implemented numerical calculations for these metals up to a temperature of 800 K. Our theoretical calculations of Debye temperature and EXAFS cumulants have been compared with experimental results showing good and reasonable agreements. We have demonstrated the significant contribution of anharmonicity caused by the thermal vibration of atoms to EXAFS cumulants at high temperatures, and the zero-point vibration contribution at low temperatures. This anharmonic correlated Debye model can be used to verify and analyze high-temperature EXAFS experiments as well as can be expanded to study thermodynamic properties, including anharmonicity of alloys, in EXAFS theory.*

***Keywords:*** *Anharmonicity, EXAFS, Cumulant, Debye-Waller factor, Debye temperature*