

Области допустимых значений парных корреляций и вероятности многочастичных фигур

А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2007 г.

Определены области допустимого изменения парной корреляции для твердых растворов A_yB_{1-y} , атомы которых распределены по узлам треугольной, квадратной, объемно- и гранецентрированной кубической (ОЦК и ГЦК) решеток. Аналитически решена задача определения вероятностей многочастичных фигур с учетом парной корреляции ϵ в расположении ближайших атомов для твердых растворов A_yB_{1-y} с треугольной, квадратной, ОЦК и ГЦК решетками. Показано, что наличие корреляции в первой координационной сфере твердых растворов A_yB_{1-y} с квадратной и ГЦК решетками приводит к появлению ближнего порядка противоположного знака во второй координационной сфере.

PACS: 05.50+q, 64.60.Cn, 64.70.Kb

Одновременный учет дальнего и ближнего порядков в упорядочивающихся системах является нерешенной задачей статистической теории атомного упорядочения. Кластерные методы, включая наиболее развитый метод вариации кластеров (CV) [1, 2], точно учитывают взаимодействие частиц внутри кластера, то есть ближний порядок и многочастичные корреляции, но не учитывают взаимодействие кластера с окружением. Поэтому CV-метод мало применим к системам, где дальний порядок возникает скачкообразно как превращение первого рода. При анализе переходов порядок – беспорядок в системах с замещением эффективен метод функционала параметров порядка (OPF) [3–5], который сочетает особенности методов вариации кластеров и статических концентрационных волн [6]. Методом OPF теоретически найдены упорядоченные фазы сильно нестехиометрических соединений $MX_y\Box_{1-y}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$; $X = \text{C, N}$; \Box – вакансия) и твердых растворов замещения A_yB_{1-y} [4, 5]. Но вблизи температуры перехода порядок – беспорядок границы упорядоченных фаз на рассчитанных фазовых диаграммах смещены в сторону соединения АВ (или $MX_{0.5}\Box_{0.5}$), что не соответствует реальности. Этот недостаток обусловлен тем, что существующая версия метода OPF учитывает только дальний порядок. Однако в упорядоченных фазах имеются близкодствующие корреляции, которые не исчезают при переходе порядок – беспорядок, а сохраняются в неупорядоченной фазе, постепенно уменьшаясь с ростом температуры.

Таким образом, до сих пор не решена задача об одновременном учете ближнего и дальнего порядков при записи термодинамического потенциала упорядоченной системы. Первым шагом к ее решению является представление вероятностей многочастичных фигур через корреляции или параметры ближнего порядка. Но и эта частная задача не решена в общем виде. В настоящее время такие задачи решают компьютерным моделированием, то есть в численном виде (см., например, [7, 8]). Результаты этих решений имеют ограниченную область применения, а точность решений зависит от числа узлов модельной решетки.

Пусть $P_i^{(s)}$ – вероятность обнаружения i -конфигурации кластерной фигуры s в твердом растворе A_yB_{1-y} . Любая конфигурация имеет одну или несколько эквивалентных конфигураций, то есть обладает мультиплетностью $\lambda_i^{(s)}$. Мультиплетность $\lambda_i^{(s)}$ равна индексу точечной группы симметрии $G_i^{(s)}$ фигуры s с i -конфигурацией относительно точечной группы $G_i^{(s)}$ фигуры s , узлы которой заняты атомами одного сорта, то есть $\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)})$, где $n(G)$ – порядок группы G . С учетом мультиплетности нормировка вероятностей имеет вид

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (1)$$

Если $l_i^{(s)}$ – доля узлов, занятых атомами сорта А в i -конфигурации фигуры s , то можно записать условие нормировки на состав твердого раствора A_yB_{1-y} :

$$\sum_{i \in s} l_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = y. \quad (2)$$

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

Кластерная фигура может включать узлы нескольких координационных сфер (КС) – от первой до k -й. Если $n_{i(AA)_k}^{(s)}$, $n_{i(AB)_k}^{(s)}$ и $n_{i(BB)_k}^{(s)}$ – относительное число парных связей А–А, А–В и В–В среди всех пар k -й КС i -конфигурации фигуры s , то можно записать условия нормировки вероятностей кластеров на вероятность той или иной пары в k -й КС:

$$\begin{aligned} \sum_{i \in s} n_{i(AA)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_0^{(b_k)} P_0^{(b_k)}, \\ \sum_{i \in s} n_{i(AB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_1^{(b_k)} P_1^{(b_k)}, \\ \sum_{i \in s} n_{i(BB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_2^{(b_k)} P_2^{(b_k)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Мультиплетности пар А–А, А–В и В–В равны $\lambda_0^{(b_k)} = 1$, $\lambda_1^{(b_k)} = 2$ и $\lambda_2^{(b_k)} = 1$ для любых k .

Вероятности кластеров, записанные с учетом корреляций, должны удовлетворять условиям нормировки (1)–(3). Кроме того, вероятности $P_i^{(s)}$ не могут быть отрицательны, то есть

$$P_i^{(s)} \geq 0. \quad (4)$$

Для оценки выполнения условия (4) найдем интервал изменения корреляции ε как функцию состава твердого раствора. Рассмотрим твердый раствор $A_y B_{1-y}$, атомы которого размещены на узлах произвольной решетки с парной корреляцией ε ($\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} \equiv \varepsilon$ и $\varepsilon_{AB} \equiv -\varepsilon$) в 1-й КС. В этом случае вероятности пар А–А, А–В и В–В равны

$$\begin{aligned} P_0^{(b)} &= y^2 + \varepsilon \geq 0, \\ P_1^{(b)} &= y(1-y) - \varepsilon \geq 0, \\ P_2^{(b)} &= (1-y)^2 + \varepsilon \geq 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что математически допустимая область изменения парной корреляции есть

$$\left. \begin{aligned} -(1-y)^2 \\ -y^2 \end{aligned} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{aligned} \text{если } y \geq 0.5 \\ \text{если } y \leq 0.5 \end{aligned}. \quad (6)$$

Одинаковый для всех структур и любых координационных сфер положительный верхний предел $\varepsilon = y(1-y)$ можно получить также из простых соображений. Максимальное положительное значение параметра ближнего порядка α_{\max} в любой координационной сфере твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с любой структурой, соответствующее ближнему расслоению, равно 1. Параметр ближнего порядка α и парная корреляция ε связаны соотношением $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = y(1-y)\alpha$, поэтому при $\alpha_{\max} = 1$ максимальная парная корреляция есть $\varepsilon_{\max} = y(1-y)$.

Математически допустимая область (6) есть самая широкая область допустимых значений парной корреляции ε . Эта область совпадает с физически допустимыми областями изменения ε для твердых растворов $A_y B_{1-y}$ с квадратной и объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетками. Действительно, в общем случае при $y < 0.5$ для любой координационной сферы максимальная вероятность $P_{AB}^{\max} = P_B^{\max} P_A$, где $P_A = y$. При малом содержании атомов А, когда $y \rightarrow 0$, вероятность $P_B^{\max} = 1$, поэтому $P_{AB}^{\max} = 1$. Максимальная степень ближнего порядка достигается в полностью упорядоченных сверхструктурах. В твердом растворе $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой в области составов $y \leq 0.5$ возможны сверхструктуры A_3B ($y = 1/4$) и AB ($y = 1/2$). Для них в 1-й КС вероятность $\lambda_{AB} P_{AB}^{(1)\max}$ равна $1/2$ и 1 , соответственно. Поскольку $\lambda_{AB} = 2$, то $P_{AB}^{(1)\max}$ равна $1/4$ и $1/2$, то есть совпадает с y . Таким образом, для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой в области $0 \leq y \leq 0.5$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = y$. Аналогично в области $0.5 \leq y \leq 1.0$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = (1-y)$. Поскольку

$$\varepsilon = P_{AB}^{\text{bin}} - P_{AB}^{(1)\max}, \quad (7)$$

где $P_{AB}^{\text{bin}} = y(1-y)$ – вероятность пары А–В в неупорядоченном растворе, то с учетом значений $P_{AB}^{(1)\max}$ предельная величина корреляции $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$ в первой координационной сфере раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой при $0 \leq y \leq 0.5$ равна $-y^2$, а при $0.5 \leq y \leq 1.0$ предельная величина ε равна $-(1-y)^2$. Таким образом, для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой границы физически допустимой области изменения парной корреляции ε совпадают с интервалом (6).

В случае твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с ОЦК решеткой из таких же рассуждений, как для квадратной решетки, следует, что при малом содержании атомов А ($y \rightarrow 0$) вероятность $P_{AB}^{\max} = y$. В твердом растворе $A_y B_{1-y}$ с ОЦК решеткой в области составов $y \leq 0.5$ возможны сверхструктуры A_3B ($y = 1/4$) (Fe_3Al со структурой $D0_3$) и AB ($y = 1/2$) (FeAl , CuBe , CuZn со структурой $B2$ (β -латунь)). Для этих сверхструктур с базисной ОЦК решеткой в первой координационной сфере вероятность $P_{AB}^{(1)\max}$ равна $1/4$ и $1/2$, то есть совпадает с y . Поэтому предельная величина корреляции $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$ в первой координационной сфере раствора $A_y B_{1-y}$ с ОЦК решеткой при $0 \leq y \leq 0.5$ равна $-y^2$, а при $0.5 \leq y \leq 1.0$ предельная величина ε равна $-(1-y)^2$. Таким образом, границы физически допустимой области изменения парной корреляции ε

для твердого раствора A_yB_{1-y} с ОЦК решеткой совпадают с интервалом (6).

Но во многих случаях геометрия конкретной решетки накладывает дополнительные ограничения на математически допустимую область изменения ϵ и сокращает ее.

В твердом растворе A_yB_{1-y} с правильной треугольной решеткой при $y \leq 1/3$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = y$ и при $y \geq 2/3$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = (1-y)$. В области составов $1/3 \leq y \leq 2/3$ максимальная вероятность $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b_1)\max}$ парной связи А–В, равная $1/3$, достигается в полностью упорядоченных фазах, которые имеют стехиометрические составы A_2B , AB и AB_2 . Таким образом, при $1/3 \leq y \leq 2/3$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = 1/3$. С учетом этого в соответствии с (7) предельная величина парной корреляции $\epsilon \equiv \epsilon_{AA}$ в первой координационной сфере раствора A_yB_{1-y} с треугольной решеткой при $1/3 \leq y \leq 2/3$ равна $\epsilon = -1/3 + y(1-y)$, а вся физически допустимая область изменения корреляции ϵ в треугольной решетке имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} -(1-y)^2 \\ -1/3+y(1-y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \epsilon \leq y(1-y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 2/3 \\ \text{если } 1/3 \leq y \leq 2/3 \\ \text{если } y \leq 1/3 \end{array} \quad (8)$$

В гранецентрированном кубическом (ГЦК) твердом растворе A_yB_{1-y} образуются сверхструктуры AB_3 , AB и A_3B (например, $CuAu_3$, $CuAu$, Cu_3Au). В нестехиометрических соединениях MX_y ($MX_y \square_{1-y}$) с базисной структурой $B1$, в ГЦК неметаллической подрешетке которых упорядочиваются атомы внедрения X и вакансии \square , образуются сверхструктуры M_8X_7 , M_6X_5 , M_4X_3 , M_3X_2 и M_2X [3, 4]. Им эквивалентны упорядоченные твердые растворы замещения A_7B , A_5B , A_3B , A_2B , AB . Поскольку структура инвариантна относительно замены атомов A и B , то добавим еще упорядоченные твердые растворы AB_7 ($A_{1/8}B_{7/8}$ или $y = 1/8$), AB_5 ($y = 1/6$), AB_3 ($y = 1/4$) и AB_2 ($y = 1/3$). Максимальный ближний порядок существует в идеальных сверхструктурах с наибольшими значениями вероятностей $\lambda_{AB} P_{AB}^{(1)\max}$ ($\lambda_{AB} = 2$). Наибольшие вероятности $\lambda_{AB} P_{AB}^{(1)\max}$, равные $1/4$, $1/3$, $1/2$, $5/9$ и $2/3$, достигаются в сверхструктурах AB_7 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $P4_332$), AB_5 (пр. гр. $C2/m$, $P3_1$, $C2$), AB_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $I4/mmm$), AB_2 (пр. гр. $Immm$, $P2$) и AB (пр. гр. $P4/mmm$, $I4_1/amd$), соответственно.

Для сверхструктур AB_7 ($y = 1/8$), AB_5 ($y = 1/6$) и AB_3 ($y = 1/4$) значения $P_{AB}^{(1)\max}$ равны $1/8$, $1/6$ и $1/4$ и совпадают с y , поэтому в интервале $0 \leq y \leq 1/4$

выполняется зависимость $P_{AB}^{(1)\max} = y$. Для интервала $1/4 \leq y \leq 1/2$ с учетом значений $P_{AB}^{(1)\max} = 1/4$ при $y = 1/4$, $P_{AB}^{(1)\max} = 5/18$ при $y = 1/3$ и $P_{AB}^{(1)\max} = 1/3$ при $y = 1/2$ получим $P_{AB}^{(1)\max} = (1+2y)/6$. Действительно, эта зависимость справедлива для сверхструктур AB_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $I4/mmm$), AB_2 (пр. гр. $Immm$, $P2$) и AB (пр. гр. $P4/mmm$, $I4_1/amd$) с $y = 1/4$, $1/3$ и $1/2$. Поскольку структура инварианта относительно замены атомов A на атомы B , получим еще две области значений $P_{AB}^{(1)\max}$, заменяя в найденных функциях $P_{AB}^{(1)\max}(y)$ величину y на $(1-y)$. В итоге физически допустимая область изменения парной корреляции ϵ в ГЦК решетке имеет вид

$$\left. \begin{array}{l} -(1-y)^2 \\ -1/2+y/3+y(1-y) \\ -1/6-y/3+y(1-y) \\ -y^2 \end{array} \right\} \leq \epsilon \leq y(1-y), \quad \begin{array}{l} \text{если } y \geq 3/4 \\ \text{если } 1/2 \leq y \leq 3/4 \\ \text{если } 1/4 \leq y \leq 1/2 \\ \text{если } y \leq 1/4 \end{array} \quad (9)$$

Допустимые области изменения парной корреляции $\epsilon \equiv \epsilon_{AA}$ в первой КС твердых растворов A_yB_{1-y} с квадратной, ОЦК, треугольной и ГЦК решетками показаны на рис.1. Видно, что области изменения ϵ в твердых растворах с квадратной и ОЦК решетками совпадают с математически допустимой областью (6), а в твердых растворах с треугольной и ГЦК решетками физически допустимые области (8) и (9) более узкие, чем интервал (6).

Для аналитического учета корреляций при вычислении вероятностей многочастичных фигур пытались использовать условную вероятность [9, 10]. В этом случае вероятности двухчастичных фигур есть известные величины, заданные с учетом парных корреляций. При известной вероятности заполнения произвольно выбранного начального узла из вероятности двухчастичной фигуры находят вероятность заполнения соседнего узла атомом того или иного сорта. Продолжая процедуру по цепочке узлов многочастичной фигуры, можно определить условные вероятности заполнения всех узлов и тем самым с учетом парной корреляции найти вероятность многочастичной фигуры. Но замена независимых одночастичных вероятностей условными не вполне корректна, так как имеется неопределенность выбора начального узла и соответствующей ему вероятности, а также направления обхода узлов.

В работах [11, 12] для аналитического вычисления вероятностей многочастичных фигур предложено использовать корреляционные моменты (корреляции) ϵ . Согласно [11, 12], вероятность $P_i^{(s)}$ обнаружения в кристалле A_yB_{1-y} i -конфигурации фигуры s , вклю-

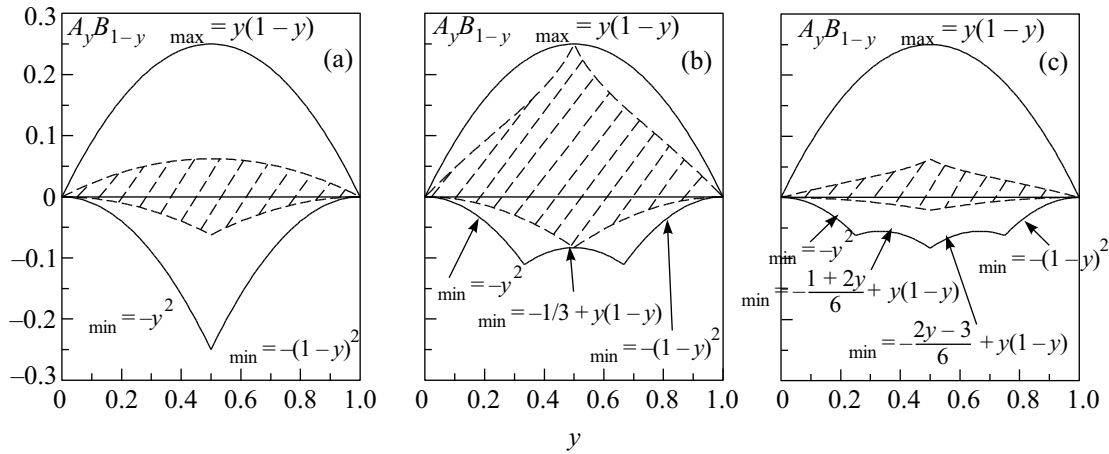


Рис. 1. Области допустимых значений парной корреляции ε в первой координационной сфере неупорядоченных твердых растворов A_yB_{1-y} с разными решетками: (а) квадратная и ОЦК, (б) правильная треугольная, (с) ГЦК. Границы физически допустимых областей для квадратной, ОЦК, треугольной и ГЦК решеток показаны сплошными линиями (ОЦК решетка имеет такую же физически допустимую область значений ε , как квадратная решетка). Интервалы допустимых значений корреляции ε , следующие из формул (10)–(12) метода корреляционных моментов [11], заштрихованы. Видно, что области физически допустимых значений корреляции ε значительно шире, чем интервалы изменения ε , следующие из метода корреляционных моментов. Это значит, что при тех значениях ε , которые соответствуют физически допустимым областям, но лежат за пределами интервалов ε , следующих из метода корреляционных моментов, формулы (10)–(12) этого метода [11] приводят к отрицательным вероятностям некоторых неэквивалентных конфигураций кластеров, то есть к физически некорректному результату

чающей $R^{(s)}$ узлов решетки, занятых $(R^{(s)} - p)$ атомами сорта А и p атомами сорта В, имеет вид

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=n-r} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} \sum_{n \in s} a_{q,r}^{(n)} \varepsilon_{n,q,r}. \quad (10)$$

В этой формуле $\sigma_j(A)$, $\sigma_j(B)$ – числа заполнения; j – номер узла; $a_{q,r}^{(n)}$ – количество эквивалентных n -подфигур в фигуре s , имеющей i -конфигурацию (n -подфигура содержит $n = q+r$ узлов, из них q узлов занято атомами А и r узлов занято атомами В); p – число узлов фигуры s , занятых атомами сорта В; $\varepsilon_{n,q,r}$ – корреляция порядка n . Если в кристалле есть только парные корреляции $\varepsilon_{2,q,r} \equiv \varepsilon$ между атомами, расположенными на ближайших соседних узлах, то

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=0} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon. \quad (11)$$

В отсутствие дальнего порядка средние от чисел заполнения равны концентрациям компонентов, то есть для неупорядоченного раствора A_yB_{1-y} $\langle \sigma_j(A) \rangle = y$ и $\langle \sigma_j(B) \rangle = (1-y)$, поэтому

$$P_i^{(s)} = y^{(R^{(s)}-p)} (1-y)^p + \sum_{q=2,r=0}^{q=0,r=2} y^{(R^{(s)}-p-q)} (1-y)^{(p-r)} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon. \quad (12)$$

Насколько верна формула (12) и, соответственно, более общие формулы (10) и (11)?

Легко убедиться, что формула (12) удовлетворяет всем условиям нормировки (1)–(3). С выполнением условия неотрицательности вероятностей дело обстоит иначе.

Пусть атомы твердого раствора A_yB_{1-y} размещены на узлах правильной треугольной решетки. Для описания треугольной решетки используем кластер в виде равностороннего треугольника ($R^{(s)} = 3$), имеющий четыре неэквивалентных конфигурации: $P_0^{(c)}$ (три атома А), $P_1^{(c)}$ (два атома А и атом В), $P_2^{(c)}$ (один атом А и два атома В) и $P_3^{(c)}$ (три атома В) с мультиплетностями $\lambda_0^{(c)} = 1$, $\lambda_1^{(c)} = 3$, $\lambda_2^{(c)} = 3$ и $\lambda_3^{(c)} = 1$. Фигурами перекрытия треугольных кластеров являются связи А–А, А–В и В–В с вероятностями $P_i^{(b)}$, а фигурами перекрытия связей – узлы, которые с вероятностью $P_i^{(a)}$ заняты атомами А и В. Треугольный кластер и фигуры перекрытия образуют последовательность $\{s\}$ фигур, однозначно описывающую обсуждаемую решетку.

В соответствии с (12)

$$P_0^{(c)} = y^3 + 3y\varepsilon, \quad P_1^{(c)} = y^2(1-y) + (1-3y)\varepsilon, \\ P_2^{(c)} = y(1-y)^2 - (2-3y)\varepsilon, \quad P_3^{(c)} = (1-y)^3 + 3(1-y)\varepsilon, \quad (13)$$

откуда следует, что вероятности $P_i^{(c)} \geq 0$ только в том случае, если ε меняется в интервале

$$\begin{aligned} -y^2/3 \leq \varepsilon \leq y(1-y)^2/(2-3y), & \quad \text{если } 0 \leq y \leq 1/2 \\ -(1-y)^2/3 \leq \varepsilon \leq y^2(1-y)/(3y-1), & \quad \text{если } 1/2 \leq y \leq 1 \end{aligned} \quad (14)$$

Интервал (14) определяет область допустимых значений корреляции ε для раствора $A_y B_{1-y}$ с треугольной решеткой при использовании формул (12) или (13) (рис.1b), следующих из метода корреляционных моментов. Как видно из рис.1b, эта область уже физически допустимого для треугольной решетки интервала (8) и не позволяет учесть все допустимые значения парной корреляции ε . Поэтому при определенных значениях корреляции, удовлетворяющих интервалу (8), некоторые из вероятностей $P_i^{(c)}$, рассчитанных по формулам (12) или (13), будут отрицательны. Это значит, что применение формул (12) и (13) и более общих формул (10) и (11), предложенных в работах [11, 12], приводит к неверному решению.

Аналогичный анализ, выполненный для бинарных растворов $A_y B_{1-y}$ с квадратной, ОЦК и ГЦК решетками, позволил определить для них области изменения ε , следующие из метода корреляционных моментов [11, 12] (рис.1). Как видно, разложение по корреляционным моментам не учитывает все физически допустимые значения ε и, как следствие, при некоторых величинах ε приводит к отрицательным вероятностям многочастичных фигур.

Таким образом, использование для расчета вероятностей многочастичных фигур условной вероятности [9, 10] или разложения по корреляционным моментам [11, 12] дает неверные результаты, особенно при больших абсолютных величинах корреляции. Однако поставленную задачу можно решить, учитывая максимум конфигурационной энтропии.

Действительно, в пределе высоких температур, $T \rightarrow \infty$, или малых энергий кластеров, $e_i^{(s)} \rightarrow 0$, свободная энергия F твердого раствора пропорциональна энтропии, взятой с обратным знаком, то есть $F \sim -S$. Таким образом, минимуму свободной энергии соответствует максимум энтропии. Если задана только двухчастичная корреляция, а корреляции более высоких порядков равны нулю, то это тождественно неупорядоченному распределению пар в кристалле, при котором конфигурационная энтропия будет максимальной.

Рассмотрим твердый раствор $A_y B_{1-y}$, атомы которого распределены по узлам правильной треугольной решетки с парной корреляцией ε в первой координационной сфере. Вероятности $P_i^{(b)}$ пар описываются

формулами (5). Для вероятностей $P_i^{(c)}$ трехчастичных фигур (треугольных кластеров) должны выполняться условия нормировки (1)–(3) в виде

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} + P_3^{(c)} &= 1, \\ P_0^{(c)} + 2P_1^{(c)} + 2P_2^{(c)} &= y, \\ P_0^{(c)} + P_1^{(c)} &= P_0^{(b)} = y^2 + \varepsilon. \end{aligned} \quad (15)$$

В соответствии с методом вариации кластеров [1, 2] представим конфигурационную энтропию S_c некоторого макросостояния твердого раствора $A_y B_{1-y}$ как

$$S_c(y, \varepsilon) \equiv S_c(P_i^{(s)}) = -k_B N_A \sum_{s=a}^c y^{(s)} \sum_{i=s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \ln P_i^{(s)}. \quad (16)$$

Для выбранной последовательности фигур (узел a , парная связь b , треугольный кластер c из ближайших трех узлов), описывающих треугольную решетку, коэффициенты переоценки $y^{(s)}$ в соответствии с [2, 4, 13] равны $y^{(a)} = 1$, $y^{(b)} = -3$ и $y^{(c)} = 2$. С учетом этого и значений мультиплетностей $\lambda_i^{(s)}$ формулу (16) запишем как

$$\begin{aligned} S_c(y, \varepsilon) &= k_B [(P_0^{(a)} \ln P_0^{(a)} + P_1^{(a)} \ln P_1^{(a)}) - \\ &- 3(P_0^{(b)} + 2P_1^{(b)} \ln P_1^{(b)} + P_2^{(b)} \ln P_2^{(b)}) + \\ &+ 2(P_0^{(c)} \ln P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} \ln P_1^{(c)} + \\ &+ 3P_2^{(c)} \ln P_2^{(c)} + P_3^{(c)} \ln P_3^{(c)})]. \end{aligned} \quad (17)$$

Решая систему уравнений (15), выразим вероятности $P_1^{(c)}$, $P_2^{(c)}$ и $P_3^{(c)}$ через y , ε и $P_0^{(c)}$ и подставим их в формулу (17). При достижении максимума конфигурационной энтропии

$$\partial S_c(P_i^{(s)}) / \partial P_0^{(c)} \equiv \partial S_c(y, \varepsilon, P_0^{(c)}) / \partial P_0^{(c)} = 0. \quad (18)$$

После дифференцирования (17) и решения уравнения (18) относительно $P_0^{(c)}$, получим

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= y(y^2 + \varepsilon) + \varepsilon - [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_1^{(c)} &= y[y(1-y) - \varepsilon] + [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_2^{(c)} &= (1-y)[y(1-y) - \varepsilon] - [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_3^{(c)} &= (1-y)[(1-y)^2 + \varepsilon] + \varepsilon + [y(1-y) - \varepsilon]A, \end{aligned} \quad (19)$$

где $A = [\varepsilon(1-2y)/2 + B/18]^{1/3} + [\varepsilon(1-2y)/2 - B/18]^{1/3}$ и $B = [81\varepsilon^2(1-2y)^2 + 12(y-y^2+2\varepsilon)^3]^{1/2}$. Найденное решение является общим для всех y и ε , которые удовлетворяют граничным условиям (8) (см. рис.1). Фактически это те решения, когда вероятности любой конфигурации треугольного кластера положительны и не равны нулю. На рис.2 как пример

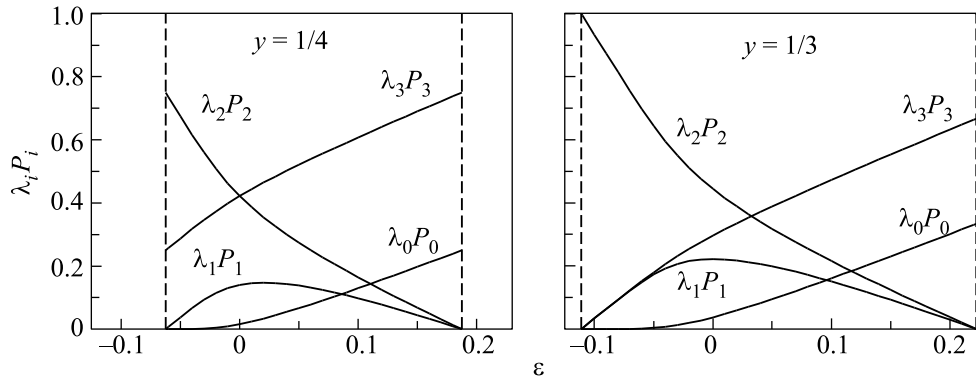


Рис.2. Зависимости вероятностей $\lambda_0^{(c)} P_0^{(c)}$, $\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)}$, $\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)}$ и $\lambda_3^{(c)} P_3^{(c)}$ треугольных кластеров от величины корреляции ε в неупорядоченном твердом растворе $A_y B_{1-y}$ ($y = 1/4$ и $y = 1/3$) с правильной треугольной решеткой. Граничные значения корреляции ε показаны штриховыми линиями

показаны зависимости вероятностей $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$ от величины корреляции ε для $y = 1/4$ и $1/3$. В частном случае, если $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 2/3$, в решетке нет связей В–В. Поэтому в условиях нормировки учитываются лишь конфигурации $P_0^{(c)}$ и $P_1^{(c)}$, так как $P_2^{(c)} = 0$ и $P_3^{(c)} = 0$; отсюда следует решение $P_0^{(c)} = 3y - 2$ и $P_1^{(c)} = 1 - y$. В случае, когда $\varepsilon = -y^2$ и $y < 1/3$, то есть в треугольной решетке нет связей А–А, имеем аналогичное решение $P_0^{(c)} = 0$, $P_1^{(c)} = 0$, $P_2^{(c)} = y$ и $P_3^{(c)} = 1 - 3y$.

Используя предложенную схему максимизации конфигурационной энтропии, можно найти частные решения для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной и ГЦК решетками. Если $y > 0.5$ и $\varepsilon = -(1-y)^2$, то в этих решетках нет связей В–В и потому имеются только три конфигурации базисного кластера. Для квадратной решетки это квадрат из четырех атомов А ($\lambda_0^{(c)} = 1$), квадрат из трех атомов А и одного атома В ($\lambda_1^{(c)} = 4$), квадрат из двух несмежных атомов А и двух несмежных атомов В ($\lambda_2^{(c)} = 2$); $y^{(a)} = 1$, $y^{(b)} = -2$ и $y^{(c)} = 1$. В ГЦК решетке этими конфигурациями являются комплектный октаэдрический кластер ($\lambda_0^{(c)} = 1$), октаэдр с одним атомом другого сорта ($\lambda_1^{(c)} = 6$) и октаэдр с двумя атомами другого сорта, расположенными по диагонали друг против друга ($\lambda_2^{(c)} = 3$); $y^{(a)} = 7$, $y^{(b)} = -6$ и $y^{(c)} = 1$.

Решение для квадратной решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 0.5$, имеет вид

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= -(1-y^2-\varepsilon) + [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}, \\ P_1^{(c)} &= \{1 - [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}\}/2, \\ P_2^{(c)} &= \{-(y^2+\varepsilon) + [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}\}/2. \end{aligned} \quad (20)$$

Решение для ГЦК решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 0.5$, примет вид

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= \{[6(y^2+\varepsilon)-5] + 3[6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}\}/4, \\ P_1^{(c)} &= \{1 - [6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}\}/4, \quad (21) \\ P_2^{(c)} &= \{1 - 2(y^2+\varepsilon) + [6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}\}/4. \end{aligned}$$

Аналогичные решения для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной и ГЦК решетками при $y < 0.5$ и $\varepsilon = -y^2$, когда в этих решетках нет связей А–А, можно получить заменой в формулах (20) и (21) величин y^2 на $(1-y)^2$.

Все узлы треугольного кластера правильной треугольной решетки расположены друг относительно друга в первой координационной сфере, поэтому решение (19) не позволяет определить, приводит ли наличие корреляции в 1-й КС к появлению корреляций во 2-й и следующих КС. Квадратный и октаэдрический кластеры включают узлы, расположенные друг относительно друга в 1-й и 2-й КС. Используя формулы (3) и вероятности (20) и (21), можно при известных коэффициентах $n_{i(AB)_2}^{(c)}$ найти вероятности парных связей и парную корреляцию во 2-й КС. Для квадратного кластера в квадратной решетке $n_{0(AB)_2}^{(c)} = 0$, $n_{1(AB)_2}^{(c)} = 1/2$ и $n_{2(AB)_2}^{(c)} = 0$, а для октаэдрического кластера в ГЦК решетке $n_{0(AB)_2}^{(c)} = 0$, $n_{1(AB)_2}^{(c)} = 1/3$ и $n_{2(AB)_2}^{(c)} = 0$. Расчет показал, что для квадратной решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 0.5$, вероятность связи А–В во 2-й КС отличается от биномиальной:

$$\lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} = 2P_1^{(c)} = 1 - [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}. \quad (22)$$

Корреляция ε_{AB} в j -й КС равна $\varepsilon_{AB_j} = -\varepsilon_{AA_j} = -(P_{AB}^{\text{bin}} - P_{AB}^{(j)})$. С учетом этого и величины $P_1^{(b_2)} \equiv P_{AB}^{(2)}$ (22) для квадратной решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$ и $y > 0.5$, корреляция $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$ во 2-й КС есть

$$\varepsilon_2 = y(1-y) - \{1 - [(1-y^2 - \varepsilon)^2 + (y^2 + \varepsilon)^2]^{1/2}\} / 2 > 0. \quad (23)$$

Аналогично для ГЦК решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$ и $y > 0.5$, вероятность $P_1^{(b_2)} \equiv P_{AB}^{(2)}$ пары А-В и парная корреляция $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$ во 2-й КС имеют вид

$$\lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} = 2P_1^{(c)} = \{1 - [6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}\} / 2, \quad (24)$$

$$\varepsilon_2 = y(1-y) - \{1 - [6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}\} / 4 > 0. \quad (25)$$

Таким образом, наличие парной корреляции, то есть ближнего порядка в 1-й КС квадратной и ГЦК решеток приводит, как минимум, к появлению противоположной по знаку корреляции во 2-й КС этих решеток. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования ближнего порядка в бинарном твердом растворе A_yB_{1-y} с квадратной решеткой [7] и в углеродной ГЦК подрешетке карбида титана $TiC_y \square_{1-y}$ [8]: наличие ближнего порядка в 1-й КС квадратной и ГЦК решеток сопровождается появлением ближнего порядка с обратным знаком во 2-й, 3-й и 4-й КС.

Предложенный метод определения вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляции в расположении атомов применим к описанию двумерных

и, в частных случаях, трехмерных решеток. Развитие метода позволит перейти к решению более сложной задачи одновременного учета ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся системах.

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 06-03-32047.

1. R. Kikuchi, Phys. Rev. **81**, 988 (1951).
2. M. Kurata, R. Kikuchi, and T. Watari, J. Chem. Phys. **21**, 434 (1953).
3. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
4. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
5. А. И. Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
6. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974.
7. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, ФТТ **49**, 1470 (2007).
8. А. В. Сафонов, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Изв. ВУЗов. Физика (приложение) **43**, 214 (2000).
9. A. von Heilmann and W. Zinn, Z. Metallkunde **58**, 113 (1967).
10. O. Brümmer, G. Dräger, and I. Mistol. Ann. Physik **7F**, **28**, 135 (1972).
11. Ф. А. Сидоренко, ФТТ **23**, 3514 (1981).
12. F. A. Sidorenko, P. V. Geld, V. Ya. El'ner, and B. V. Ryzhenko, J. Phys. Chem. Solids **43**, 297 (1982).
13. J. Hijmans and J. de Boer, Physica **21**, 471 (1955).