

## СИММЕТРИЙНОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

Ю. М. Гуфан, И. Н. Мощенко

Для сплавов с ОЦК решеткой, упорядочивающихся по типу замещения и внедрения, показано, что статистическая модель, учитывающая только парные взаимодействия, имеет симметрию выше кристаллографической. Это приводит к теоретическому предсказанию на основе такой модели лишних фаз, а также к описанию как доменов фаз с различной пространственной симметрией. Последнее имеет место даже для простых стехиометрических составов АВ. Найдены общие критерии вычислений минимального числа частиц, взаимодействия между которыми необходимо учесть, чтобы снизить симметрию модели до кристаллографической. Приведен пример расчета модели с симметрией, пониженной до кристаллографической путем учета четырехчастичных взаимодействий.

Статистические модели, базирующиеся на приближении взаимодействующих подрешеток и изинговском гамильтониане, учитывающем только парные взаимодействия, широко применяются для описания упорядочивающихся сплавов внедрения и замещения [1, 2], сегнето- и антисегнето-электрических переходов [3, 4], а также магнитоупорядочивающихся кристаллов.

Цель нашей работы — показать, что, начиная с некоторой «сложности» упорядочений, симметрия модели, учитывающей только парные взаимодействия, часто оказывается выше кристаллографической симметрии самой задачи. Из-за этого некоторые из получаемых в статистической теории результатов лишены физического смысла. Для доказательства и иллюстрации этих общих положений рассмотрен конкретный пример.

Неравновесная свободная энергия  $F_n$  статистических моделей определяется в конечном счете через неравновесную среднюю энергию парных взаимодействий  $E_{II}$  и конфигурационную энтропию  $S$

$$F_n = E_{II} - TS.$$

Конфигурационная энтропия, вычисленная с учетом или без учета многочастичных корреляций, всегда симметрична относительно любых перестановок атомов по подрешеткам [5]. Из этого следует, что симметрия энтропии — это прямое произведение двух симметрических групп перестановок: частиц и подрешеток  $S_m \times S_n$  (где  $m$  — число сортов атомов,  $n$  — число подрешеток). Для простоты рассуждений и доказательства общности получаемых результатов мы ограничимся наиболее часто обсуждаемым случаем бинарных сплавов. Здесь также следует подчеркнуть, что число подрешеток, которые возникают в результате упорядочения, в обычных статистических теориях предполагается заданным. Мы будем придерживаться духа теории Ландау, в которой указывается только максимальное число подрешеток или, иначе, задается расширенная элементарная ячейка [6].

Пространственная группа кристалла в данном приближении действует как группа перестановок на выбранных подрешетках. Вероятности за-

полнения атомами подрешеток при действии элементов симметрии преобразуются по представлению  $\Pi$ , называемому перестановочным. Оно изоморфно одной из подгрупп  $S_n$  [7].

Энергия парных взаимодействий  $E_{II}$ , по определению, есть полином второй степени по вероятностям заполнения атомами той правильной системы точек в высокосимметричной фазе, в которой наблюдается ведущее (собственное [7]) упорядочение. Таким образом, энергия  $E_{II}$  является функцией только квадратичных инвариантов перестановочного представления  $\Pi$ . Для сложных упорядочений целый рациональный базис инвариантов не ограничивается полиномами второй степени и, следовательно, симметрия  $E_{II}$  может оказаться выше кристаллографической симметрии задачи. Группа симметрии энергии  $G_E$ , однако всегда есть подгруппа симметрической группы  $S_n$  произвольных перестановок  $n$  подрешеток. Следовательно, симметрия неравновесного потенциала определяется симметрией энергии  $E_{II}$ , а не энтропии  $S$ . Ясно, что  $G_E$  может оказаться инвариантной относительно перестановок, которые не соответствуют ни одному из элементов пространственной группы. Таким образом, для сложных упорядочений статистические модели могут оказаться инвариантными относительно некристаллографических перестановок атомов. Это приводит к появлению «лишних» решений уравнения состояния, т. е. описанию в рамках модели фаз, которые не могут возникать при более полном учете взаимодействий в кристалле.

Возможен и обратный эффект: некоторые решения уравнений состояния модели переходят друг в друга под действием некристаллографических преобразований, оставляющих неравновесную свободную энергию инвариантной. Обычно такие решения соответствуют разным доменам одной фазы. Однако домены, соответствующие этим решениям, имеют разную пространственную симметрию.

Мы разберем для примера статистическую модель (исследованную в [2, 8]) упорядочивающихся бинарных сплавов, имеющих ОЦК решетку в неупорядоченной фазе. После упорядочения в них возникает сверхструктура, описываемая звездой вектора  $k_0$  ( $k_0^1 = 1/2 b_3$ ) (обозначения точек зоны Бриллюэна и представлений соответствуют [9]).

Такое упорядочение характерно для суперионных проводников  $AgI$ ,  $Ag_2S$ ,  $Ag_3S$ ,  $CuS_x$  и т. д. [2]. Тот же самый параметр порядка и абсолютно тот же расчет применим к описанию упорядочений водорода в металлах ( $VH_x$ ,  $TaH_x$ ,  $NbH_x$ ,  $PdCuH_x$  [2],  $Ta-D_x$  [8]). Заметим, что упорядочение водорода соответствует упорядочению по типу внедрения. Для большей наглядности результатов нами рассмотрено упорядочение в бинарном сплаве замещения, происходящее по правильной системе точек  $a$  (0, 0, 0) в структуре  $A2$  (симметрия  $O_h^9$ ) и описываемое звездой вектора  $k_0$ , которое также описывается тем же самым параметром порядка и теми же расчетами.

Правильная система точек  $a$  (0, 0, 0) структуры  $A2$ , при упорядочении по  $k_0$  максимально разбивается на восемь подрешеток (рис. 1). Неравновесная свободная энергия  $F_{II}$  при этом зависит от восьми вероятностей заполнения атомом  $a$  каждой из подрешеток  $P_i$  ( $i=1-8$ ). На этих вероятностях реализуется перестановочное представление  $\Pi$ . Его можно представить в виде прямой суммы трех неприводимых

$$\Pi = \tau_1(k_{11}) + \tau_1(k_{12}) + \tau_1(k_0),$$

где  $k_{11}=0$ ,  $k_{12}=1/2(b_1+b_2+b_3)$ .

Энергия парных взаимодействий и конфигурационная энтропия такой системы могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} E_{II} = & V_1(P_1 + P_2 + P_3 + P_4)(P_5 + P_6 + P_7 + P_8) + \\ & + V_2(P_1P_2 + P_1P_3 + P_1P_4 + P_2P_3 + P_2P_4 + P_3P_4 + \\ & + P_5P_6 + P_7P_8 + P_5P_7 + P_5P_8 + P_6P_7 + P_6P_8) + \\ & + V_3(P_1P_1 + P_2P_2 + P_3P_3 + P_4P_4 + P_5P_5 + P_6P_6 + P_7P_7 + P_8P_8), \quad (1) \end{aligned}$$

$$S = - \sum_{i=1}^8 [P_i \ln P_i + (1 - P_i) \ln (1 - P_i)], \quad (2)$$

$$F_{II} = E_{II} - TS, \quad (3)$$

где  $V_1, V_2, V_5$  — эффективные константы парного взаимодействия в 1-й, 2-й и 5-й координационных сферах. Вид записи (1) в сделанных предположениях самый общий и учитывает возможность взаимодействия в неограниченном числе координационных сфер. Истинные константы взаимодействия в разных сферах после учета всех требований кристаллографической симметрии суммируются с коэффициентами, обусловленными числом атомов в координационной сфере, в три выписанные нами эффективные кон-

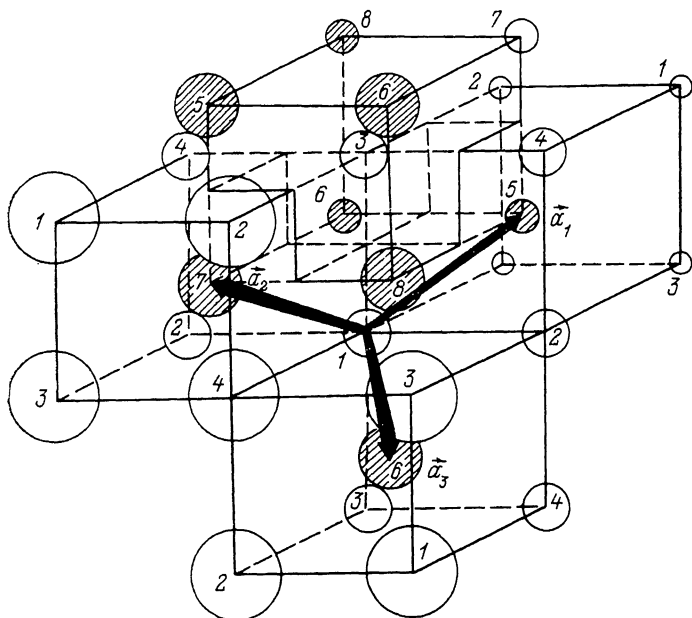


Рис. 1. Расслоение правильной системы точек (а) в структуре А2 при упорядочении, описываем вектором  $k_0$ .

Нумерация атомов соответствует разбиению подрешетки.  $Q_1, Q_2, Q_3$  — основные трансляции неупорядоченной фазы.

станты. Энтропия взята в виде, предлагаемом приближением Брэгга—Вильямса. Однако все дальнейшие рассуждения используют только симметрию конфигурационной энтропии, а она остается инвариантной относительно любых перестановок всех восьми подрешеток при учете любого порядка корреляций в расположении атомов [5]. Это обусловлено тем, что, согласно постановке задачи, все подрешетки эквивалентны в неупорядоченной фазе.

Как видно из (1), группу  $G_E$  симметрии  $E_{II}$  образуют следующие перестановки  $P_i$ : все возможные перестановки  $P_1; P_2; P_3; P_4$ , все возможные перестановки  $P_5; P_6; P_7; P_8$ , произведение любых двух таких перестановок и элемент второго порядка, переставляющий  $(P_1; P_2; P_3; P_4) \rightleftharpoons (P_5; P_6; P_7; P_8)$ . Таким образом, порядок  $G_E$  равен

$$|G_E| = 4! \times 4! \times 2 = 1152.$$

Перестановочное представление  $\Pi$  кристаллографической группы имеет порядок 192 [7], причем  $\Pi \subset G_E$ . Лишними генераторами, образующими из  $\Pi$  группу  $G_E$ , являются некристаллографические элементы  $(P_2 \rightleftharpoons P_3); (P_3 \rightarrow P_2 \rightarrow P_4 \rightarrow P_3)$ .

Уравнения состояния модели (1)–(3) могут быть получены из уравнения  $V_1(P_5 + P_6 + P_7 + P_8) + V_2(P_2 + P_3 + P_4) + 2V_5P_1 = -T \ln(P_1/(1 - P_1))$  (4)

заменой индексов ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ ) и ( $1 \rightleftharpoons 5$ ;  $2 \rightleftharpoons 6$ ;  $3 \rightleftharpoons 7$ ;  $4 \rightleftharpoons 8$ ).

Легко видеть, что среди решений уравнения состояния модели два «лишних» описывают фазы, не выделенные по симметрии. Одно из «лишних» решений имеет вид  $(P_1; P_2=P_3=P_4; P_5=P_6; P_7=P_8)$ . Для моделей, полно учитывающих симметрию задачи, такое решение не трансверсально. Оно есть частный, не выделенный по симметрии, случай решения  $(P_1; P_2; P_3=P_4; P_5=P_6; P_7=P_8)$ , которое описывает фазу с пространственной

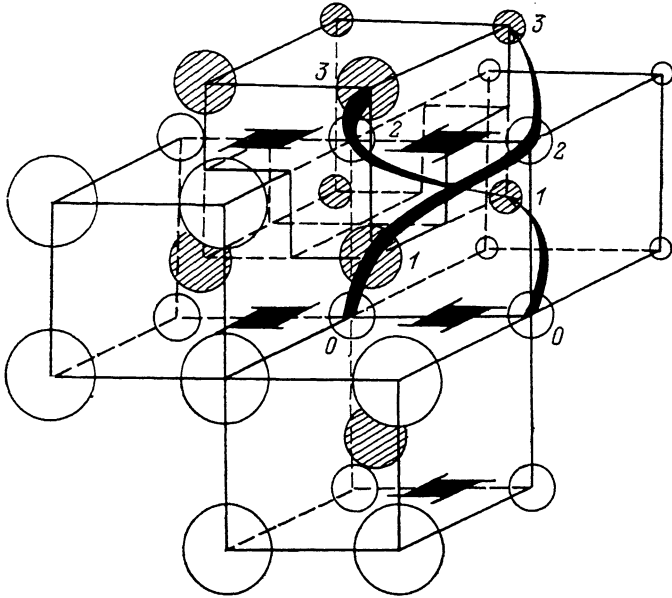


Рис. 2. Структура упорядоченной фазы  $(P_1=P_4=P_7=P_8; P_2=P_3=P_4=P_6)$  (рис. 1), пространственная группа  $D_{4h}^{19}, |G_T|/|G_T'|=8$ .

Стрелками и нумерацией показаны перестановки атомов под действием винтовых поворотов вокруг оси четвертого порядка ( $4^1, 4^2, 4^3$ ).

группой  $D_{2h}^{23}$  (увеличение объема элементарной ячейки  $|G_T|/|G_T'|=8$ ). Решение, соответствующее «правильной» структуре упорядоченной фазы, также есть среди решений уравнений (4). В принятой модели эти два решения устойчивы при различных концентрациях и при  $T \neq 0$  разделены фазой, соответствующей решению  $(P_1; P_2=P_3=P_4; P_5; P_6=P_7; P_8)$  с пространственной группой  $C_{2h}^3, |G_T|/|G_T'|=8$ .

Аналогичные слова можно сказать и про другое решение уравнений состояния (4), определяющее структуру упорядоченной фазы условиями  $(P_1; P_2=P_3=P_4; P_5; P_6=P_7; P_8)$ . Для моделей, более полно учитывающих симметрию, — это частный случай решения, описывающего упорядоченную фазу со структурой, определяемой соотношениями между вероятностями заполнения правильной системы точек (a) атомами сорта a,  $(P_1; P_2=P_3; P_4; P_5; P_6=P_7; P_8)$ . Пространственная группа этой структуры  $C_{2h}^3, |G_T|/|G_T'|=8$ .

Кроме этого, система уравнений (4) имеет решения, которые могут быть переведены друг в друга элементами симметрии, сохраняющими (1)–(3). Соответствующие таким решениям упорядочения должны быть доменами одной фазы. Однако переводящие одно решение в другое элементы симметрии некристаллографические. Поэтому эти решения соответствуют упорядочениям, имеющим принципиально разную структуру и пространственную симметрию.

Так, например, решение ( $P_1=P_2=P_7=P_8$ ;  $P_3=P_4=P_5=P_6$ ), группа симметрии соответствующей упорядоченной структуры орторомбическая  $D_{2h}^{19}$ ,  $|G_T|/|G_T'|=2$  перестановкой ( $P_2 \rightleftharpoons P_4$ ) переводится в решение ( $P_1=P_4=P_7=P_8$ ;  $P_2=P_3=P_5=P_6$ ), для которого симметрия упорядоченной фазы тетрагональная ( $D_{4h}^{19}$ ,  $|G_T|/|G_T'|=8$ ) (рис. 2, 3).

Для более тесной привязки к эксперименту приведем структурную химическую формулу для максимально упорядоченного бинарного сплава в соответствии с соотношениями на вероятности заполнения атомами  $\alpha$  структуры  $D_{2h}^{19}$ : АВ. Для структуры  $D_{4h}^{19}$  — это химическая формула  $A_4B_4$  [10].

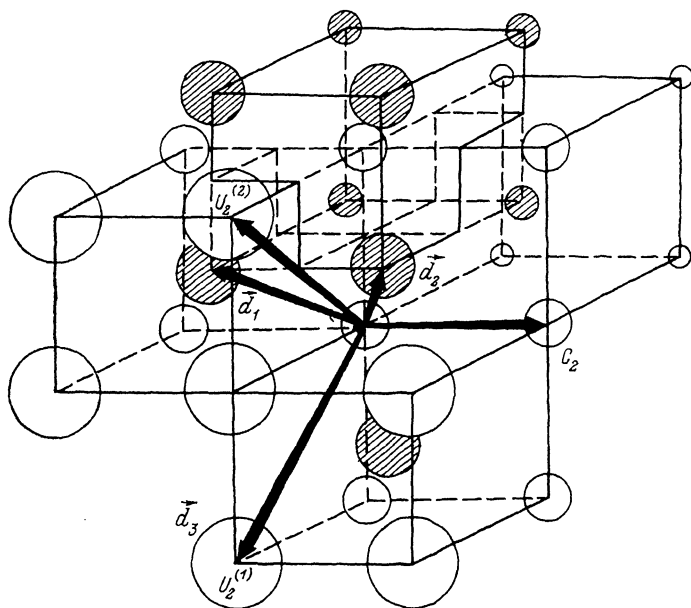


Рис. 3. Элементарная ячейка упорядоченного сплава ( $P_1=P_2=P_7=P_8$ ;  $P_3=P_4=P_5=P_6$ ) (рис. 1) с пространственной группой  $D_{2h}^{19}$  и  $|G_T|/|G_T'|=2$ .

$U_2^{(1,2)}$ ,  $C_2$  — простые оси второго порядка;  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  — основные трансляции упорядоченной фазы. Ось  $U_2^{(1)}$  совпадает с направлением  $d_3$ . Решение уравнений состояния, определяющее эту фазу, переходит в решение, соответствующее структуре рис. 2 под действием перестановки ( $P_2 \rightleftharpoons P_4$ ), которая не индуцирована кристаллографической группой.

Можно привести пример и более сложного упорядочения бинарного сплава в соответствии с химической формулой  $A_2B_2C_2D_2$  [10], симметрия  $D_{2h}^{23}$ ,  $|G_T|/|G_T'|=8$ , для которого ( $P_1=P_3$ ;  $P_3=P_4$ ;  $P_5=P_6$ ;  $P_6=P_7$ ) и которое в соответствии с (4) должно быть доменом структуры, определяемой химической формулой ABCD ( $P_1=P_3$ ;  $P_2=P_4$ ;  $P_5=P_6$ ;  $P_7=P_8$ ) с симметрией  $D_{2h}^{14}$ ,  $|G_T|/|G_T'|=4$ .

Для того чтобы уточнить модель, т. е. найти модельный неравновесный потенциал, который бы правильно отражал симметрию физической задачи, в модели необходимо учесть не только парные взаимодействия, но и те взаимодействия, которые снижают симметрию до кристаллографической. Анализ ЦРБИ, составленного из компонент параметра порядка, образующего базис для представления  $\tau_1(k_9)$  группы  $O_h^8$ , показывает, что симметрия потенциала снижается до кристаллографической уже при учете определенных четырех частичных взаимодействий. Это означает, что в неравновесном потенциале Ландау, аппроксимирующем неравновесный потенциал модели, необходимо учесть инварианты до четвертой степени.

Компоненты параметра порядка следующим образом выражаются через  $P_i$ :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= P_1 - P_2 - P_3 + P_4, & \varphi_1 &= P_5 - P_6 - P_7 + P_8, \\ \eta_2 &= P_1 - P_2 + P_3 - P_4, & \varphi_2 &= P_5 - P_6 + P_7 - P_8, \\ \eta_3 &= P_1 + P_2 - P_3 - P_4, & \varphi_3 &= P_5 + P_6 - P_7 - P_8. \end{aligned}$$

Остальные независимые переменные теории — концентрация атома сорта  $\alpha$  ( $C_\alpha = \sum_{i=1}^R P_i$ ) и  $\xi = \sum_{i=1}^4 P_i - \sum_{i=5}^8 P_i$ .

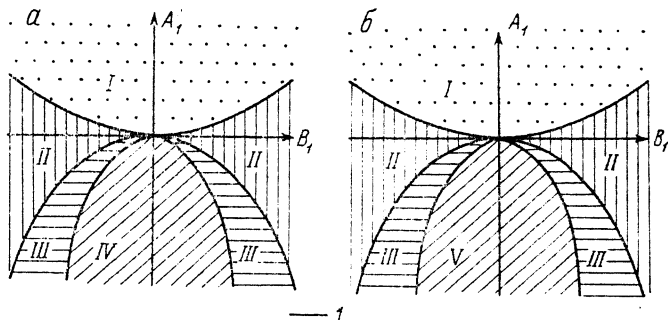


Рис. 4. Фазовые диаграммы модели, учитывающей четырехчастичные взаимодействия при  $E_1 > 0$ ,  $F_1 > D_1 - E_1$ ,  $F_1 < D_1 + E_1$ ,  $D_1 < 0$ ,  $F_1 < 0$ ,  $D_1 < F_1$  (а),  $D_1 > F_1$  (б).  $I$  — линии переходов 1-го рода. Римскими цифрами обозначены области устойчивости фаз с симметрией  $O_h^{2g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 1$  (I);  $O_h^{2g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 8$  (II);  $D_{3d}^{2g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 4$  (III);  $D_{2h}^{2g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 2$  (IV);  $D_{4h}^{2g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 8$  (V).

В целый рациональный базис инвариантов, составленный из компонент параметров порядка, входят следующие полиномы:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_2 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2, \\ \mathcal{J}_3 &= \eta_1 \eta_2 \eta_3 + \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3, \\ \mathcal{J}_{41} &= \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \varphi_1^2 \varphi_2^2 + \varphi_1^2 \varphi_3^2 + \varphi_2^2 \varphi_3^2, \\ \mathcal{J}_{42} &= \eta_1^2 \varphi_1^2 + \eta_2^2 \varphi_2^2 + \eta_3^2 \varphi_3^2, \\ \mathcal{J}_{43} &= \eta_1^2 (\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \eta_2^2 (\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + \eta_3^2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2). \end{aligned}$$

И, следовательно, неравновесная внутренняя энергия может быть записана в виде

$$F_R^{IV} = A_1 I_2 + A_2 I_2^2 + B_1 I_3 + C_1 I_{41} + D_1 I_{42} + E_1 I_{43}, \quad (5)$$

где коэффициенты  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $D_1$ ,  $E_1$  могут быть выражены [7] через интенсивности парных, трех- и четырехчастичных взаимодействий. Потенциал, соответствующий (5), показывает, что для модели, уточненной учетом четырехчастичных взаимодействий, фазы с пространственной симметрией  $D_{2h}^{19}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 2$  и  $D_{4h}^{19}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 8$  имеют разные энергии и условия устойчивости.

На рис. 4 для примера приведены две фазовые диаграммы, полученные при определенных соотношениях между параметрами модели. На одной (рис. 4, а), соответствующей  $D_1 < F_1$ , наблюдается переход первого рода между фазой с симметрией  $D_{3d}^{5g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 4$  и одной из искомых фаз,  $D_{2h}^{19}$ . Вторая искомая фаза  $D_{4h}^{19}$  при этих условиях метастабильна. При  $D_1 > F_1$ , наоборот, метастабильна фаза  $D_{2h}^{19}$  и на фазовой диаграмме (рис. 4, б) есть переход между фазой  $D_{3d}^{5g}$ ,  $|G_T|/|G_{T'}| = 4$  и фазой с симметрией  $D_{4h}^{19}$ .

Диаграммы (рис. 4) построены на плоскости  $(A_1 - B_1)$ ; если же их изобразить на плоскости  $(D_1 - F_1)$  (что соответствует другому термодинамическому пути), то между этими фазами будет переход первого рода по линии  $D_1 = F_1$ .

Итак, разобранный пример показывает, что при построении статистической модели сложного фазового перехода необходимы предварительный

анализ симметриии модели и определение числа и расположения позиций в расширенной ячейке, взаимодействие между которыми необходимо учесть, чтобы получить физически разумные ответы.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., 1966. 188 с.
- [2] György Szabo. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 3775—3787.
- [3] Вакс В. Г., Ларкин А. И., Пикин С. А. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. № 1. С. 361—375.
- [4] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. 1973. 302 с.
- [5] Фишер И. З. Статическая теория жидкостей. М., 1961. 280 с.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. С. 567.
- [7] Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М., 1982. 304 с.
- [8] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974. 384 с.
- [9] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления о копредставлении федоровских групп. М., 1986. 366 с.
- [10] Лифшиц Е. М. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 255—268.

Северо-Кавказский центр  
Высшей Школы Минвуза РСФСР  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
17 октября 1990 г.