

Парные корреляции и вероятности многочастичных фигур в плоской треугольной решетке

© А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2005 г.)

На примере неупорядоченного твердого раствора A_yB_{1-y} , атомы которого распределены по узлам правильной треугольной решетки, показана возможность аналитического определения вероятностей многочастичных фигур с учетом парных корреляций в первой координационной сфере. Аналитическое решение получено при одновременном учете условий нормировки вероятностей и максимума конфигурационной энтропии. Аналогичные частные решения получены также для твердого раствора A_yB_{1-y} с квадратной и гранецентрированной кубической решетками. Показано, что наличие парных корреляций в первой координационной сфере кубической и ГЦК-решеток приводит к появлению противоположных по знаку парных корреляций во второй координационной сфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32031).

PACS: 02.50.-r, 05.50.+q, 61.43.Dq

Одновременный учет дальнего и ближнего порядка в упорядочивающихся системах до сих пор является нерешенной задачей статистической теории атомного упорядочения. Существует две группы методов решения задачи об упорядочении. Кластерные методы, и в частности наиболее развитый метод вариации кластеров (CV) [1,2], позволяют точно учесть взаимодействия частиц внутри кластера, т.е. ближний порядок и многочастичные корреляции, но не учитывают взаимодействия кластера с окружением. Поэтому CV-метод малоприменим к системам, где образование дальнего порядка происходит скачкообразно как превращение первого рода. Другая группа методов относится к приближению среднего поля. В этой группе наиболее развитым и применимым для описания переходов порядок–беспорядок является метод статических концентрационных волн [3]. Однако в нем не решена задача определения потенциалов межчастичного взаимодействия, поэтому теоретический расчет этим методом равновесных сверхструктур в реальных системах не реализован. Для описания структурных фазовых превращений порядок–беспорядок в системах с замещением достаточно эффективен метод функционала параметров порядка (OPF) [4–7], который точно учитывает симметрию решетки и взаимодействие частиц внутри кластера. Он позволил теоретически определить типы сверхструктур, образующихся при упорядочении нестехиометрических соединений $MX_y\Box_{1-y}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$; $X = \text{C, N}$; \Box — вакансия) и твердых растворов A_yB_{1-y} [6–9]. Но вблизи температуры перехода порядок–беспорядок T_{trans} границы упорядоченных фаз на рассчитанных фазовых диаграммах смещены в сторону соединения AB (или $MX_{0.5}\Box_{0.5}$), что не соответствует действительности.

Этот недостаток обусловлен тем, что метод функционала параметров порядка учитывает только дальний порядок и обусловленные им корреляции. Однако в

упорядоченных фазах кроме корреляций, связанных с дальним порядком, имеются близкодействующие корреляции, которые не исчезают при температуре перехода порядок–беспорядок, а сохраняются в неупорядоченной фазе, постепенно уменьшаясь с ростом температуры.

Таким образом, до сих пор не решен вопрос об одновременном учете ближнего и дальнего порядка в термодинамическом потенциале упорядочивающейся системы. Первым шагом к решению этого вопроса является представление вероятностей многочастичных фигур через корреляции или параметры ближнего порядка. Однако и эта частная задача не решена в общем виде. В настоящее время такие задачи решают в основном с помощью компьютерного моделирования, т.е. в численном виде (см., например, [10,11]). Так, в [11] ближний порядок в нестехиометрическом карбиде титана TiC_y моделировали методом Монте-Карло [12] и методом вариации кластеров [2,7]. Для учета межатомных корреляций использовали октаэдрический кластер из шести узлов неметаллической подрешетки. В [11] было показано, что кластеры со смежными вакансиями энергетически менее выгодны по сравнению с кластерами, в которых вакансии расположены на большем расстоянии друг от друга. Это важное уточнение для метода функционала параметров порядка, в существующей версии которого предполагается, что кластеры с одинаковым числом вакансий независимо от их взаимного расположения имеют одинаковую энергию. Расчеты превращений беспорядок–порядок, выполненные с учетом отмеченной разницы в энергиях, позволят уточнить вид фазовых диаграмм упорядочивающихся нестехиометрических соединений.

Несмотря на определенные успехи, достигнутые в компьютерном моделировании ближнего и дальнего порядка в твердых растворах замещения, в общем виде связь между корреляциями и вероятностями много-

частичных фигур установить не удалось. Рассмотрим возможности аналитического учета корреляций в вероятностях многочастичных фигур.

Для аналитического учета корреляций в вероятностях многочастичных фигур пытались использовать условную вероятность [13,14]. В простейшем варианте этого подхода вероятности двухчастичных фигур рассматривают как известные величины, заданные с учетом парных корреляций. Если вероятность заполнения произвольно выбранного начального узла равна статистическому значению, то из известной вероятности двухчастичной фигуры можно найти вероятность заполнения соседнего узла атомом того или иного сорта. Последовательно продолжая эту процедуру по цепочке узлов, образующих многочастичную фигуру, можно определить условные вероятности заполнения всех узлов и с учетом парной корреляции найти вероятность многочастичной фигуры. Но замена независимых одночастичных вероятностей условными некорректна, так как возникает неопределенность выбора начального узла и соответствующей ему вероятности, а также направления обхода узлов.

В работах [15,16] для аналитического вычисления вероятностей многочастичных фигур предложено использовать корреляционные моменты (корреляции) ε . В общем случае вероятность $P_i^{(s)}$ обнаружения в двухкомпонентном кристалле $A_y B_{1-y}$ i -конфигурации кластерной фигуры s , включающей $R^{(s)}$ узлов решетки, занятых $(R^{(s)} - p)$ атомами сорта A и p атомами сорта B , можно найти усреднением по всему кристаллу

$$P_i^{(s)} = \left\langle \prod_{j=1}^{R^{(s)}} \sigma_j(\beta) \right\rangle, \quad (1)$$

где $\sigma_j(\beta)$ — число заполнения, равное единице или нулю, β — сорт атома, j — номер узла. Каждая i -конфигурация фигуры s может иметь одну или несколько эквивалентных конфигураций, т.е. 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 $G_0^{(s)}$ фигуры s , все узлы которой заняты атомами одного сорта, т.е. $\lambda_i^{(s)} = n(G_0^{(s)})/n(G_i^{(s)})$, где $n(G)$ — порядок группы G [17]. Согласно [18,19], корреляционный момент ε_s порядка s равен

$$\varepsilon_s = \left\langle \prod_{j=1}^{R^{(s)}} [\sigma_j(\beta) - \langle \sigma_j(\beta) \rangle] \right\rangle. \quad (2)$$

С учетом (2) для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ вероятность $P_i^{(s)}$ можно представить [15,16] как

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=n-r} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} \sum_{n \in s} a_{q,r}^{(n)} \varepsilon_{n,q,r}. \quad (3)$$

Здесь p — число узлов фигуры s , занятых атомами сорта B ; $a_{q,r}^{(n)}$ — количество эквивалентных n -подфигур

в фигуре s , имеющей i -конфигурацию (n -подфигура содержит $n = q + r$ узлов, из них q узлов занято атомами A и r узлов занято атомами B); $\varepsilon_{n,q,r}$ — корреляция порядка n . Поскольку наименьшей подфигурой является пара из двух соседних узлов, суммирование в (3) ведется от $q = (2 - r)$ до $q = (n - r)$, где $r = 0, 1$ или 2 . Если в кристалле имеются только парные корреляции $\varepsilon_{2,q,r} \equiv \varepsilon_{q,r}$ между атомами, расположенными на ближайших соседних узлах, то $n = 2$ и формула (3) приобретает вид

$$P_i^{(s)} = \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p} \langle \sigma_j(B) \rangle^p + \sum_{q=2-r}^{q=0} \langle \sigma_j(A) \rangle^{R^{(s)}-p-q} \langle \sigma_j(B) \rangle^{p-r} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon_{q,r}. \quad (4)$$

Для упрощения записи проведем замену $\varepsilon_{q,r} \equiv \varepsilon$. В отсутствие дальнего порядка средние от чисел заполнения совпадают с концентрациями компонентов, т.е. для неупорядоченного твердого раствора $A_y B_{1-y}$ $\langle \sigma_j(A) \rangle = y$ и $\langle \sigma_j(B) \rangle = (1 - y)$. С учетом этого

$$P_i^{(s)} = y^{(R^{(s)}-p)} (1 - y)^p + \sum_{q=2,r=0}^{q=0,r=2} y^{(R^{(s)}-p-q)} (1 - y)^{(p-r)} a_{q,r}^{(2)} \varepsilon. \quad (5)$$

Для вероятностей $P_i^{(s)}$ выполняется обычное условие нормировки

$$\sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1. \quad (6)$$

Если $l_i^{(s)}$ — доля узлов, занятых атомами сорта A в i -конфигурации фигуры s , то можно записать условие нормировки на состав твердого раствора $A_y B_{1-y}$

$$\sum_{i \in s} l_i^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = y. \quad (7)$$

В общем случае кластерная фигура может включать узлы нескольких координационных сфер (от первой до k -й). Если $n_{i(AA)_k}^{(s)}$, $n_{i(AB)_k}^{(s)}$ и $n_{i(BB)_k}^{(s)}$ — относительное число пар (парных связей) $A-A$, $A-B$ и $B-B$ среди всех парных связей k -й координационной сферы i -конфигурации фигуры s , можно записать условия нормировки вероятностей кластеров на вероятность той или иной парной связи в k -й координационной сфере

$$\begin{aligned} \sum_{i \in s} n_{i(AA)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_0^{(b_k)} P_0^{(b_k)}, \\ \sum_{i \in s} n_{i(AB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_1^{(b_k)} P_1^{(b_k)}, \\ \sum_{i \in s} n_{i(BB)_k}^{(s)} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} &= \lambda_2^{(b_k)} P_2^{(b_k)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Мультиплетности пар $A-A$, $A-B$ и $B-B$ равны $\lambda_0^{(b_k)} = 1$, $\lambda_1^{(b_k)} = 2$ и $\lambda_2^{(b_k)} = 1$ для любых k .

Ясно, что вероятности кластеров, записанные с учетом корреляций, должны удовлетворять условиям нормировки вероятностей (6)–(8). Кроме того, вероятности $P_i^{(s)}$ не могут быть отрицательными. Формула (5) удовлетворяет всем условиям нормировки. Что касается условия неотрицательности вероятностей, то для оценки его выполнения сначала нужно найти интервал изменения корреляции как функции состава твердого раствора.

Рассмотрим твердый раствор $A_y B_{1-y}$ ($P_0^{(a)} = y$, $P_1^{(a)} = 1 - y$) с произвольной решеткой. Если атомы занимают узлы решетки с парной корреляцией ε ($\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} \equiv \varepsilon$ и $\varepsilon_{AB} \equiv -\varepsilon$) в первой координационной сфере, то вероятности неэквивалентных пар $A-A$, $A-B$ и $B-B$ равны

$$\begin{aligned} P_0^{(b)} = y^2 + \varepsilon \geq 0, \quad P_1^{(b)} = y(1-y) - \varepsilon \geq 0, \\ P_2^{(b)} = (1-y)^2 + \varepsilon \geq 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (9) следует, что математически допустимая область изменения парной корреляции есть

$$\left. \begin{aligned} -(1-y)^2 \\ -y^2 \end{aligned} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{aligned} \text{если } y \geq 0.5, \\ \text{если } y \leq 0.5. \end{aligned} \quad (10)$$

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 единице. Поскольку параметр ближнего порядка и парная корреляция связаны соотношением

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = y(1-y)\alpha, \quad (11)$$

при $\alpha_{\max} = 1$ максимальная величина парной корреляции есть $\varepsilon_{\max} = y(1-y)\alpha_{\max} \equiv y(1-y)$.

Заметим, что область (10) — самая широкая область допустимых значений парной корреляции ε в первой координационной сфере. Она совпадает с физически допустимыми областями изменения ε для твердых растворов $A_y B_{1-y}$ с квадратной и 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 A , когда $y \rightarrow 0$, вероятность $P_B^{\max} = 1$, поэтому $P_{AB}^{\max} = y$. Максимальная степень ближнего порядка достигается в идеальных полностью упорядоченных сверхструктурах. В твердом растворе $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой в области составов $y \leq 0.5$ возможны сверхструктуры $A_3 B$ ($y = 1/4$) и AB ($y = 1/2$). Для них в первой координационной сфере вероятность $\lambda_{AB} P_{AB}^{(1)\max}$ равна $1/2$ и 1 соответственно. Поскольку $\lambda_{AB} = 2$, для этих сверхструктур вероятности $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b_1)\max}$ равны $1/4$ и $1/2$, т.е. совпадают 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 можно показать, что в области $0.5 \leq y \leq 1.0$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = (1-y)$. Согласно [20], параметр ближнего порядка в j -й координационной сфере твердого раствора $A_y B_{1-y}$ равен

$$\alpha_j = 1 - \frac{P_{AB}^{(j)}}{P_{AB}^{\text{bin}}} \equiv \frac{y(1-y) - P_{AB}^{(j)}}{y(1-y)}. \quad (12)$$

С учетом (11), (12) и найденных значений вероятностей $P_{AB}^{(1)\max}$ 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 $\varepsilon = -y^2$, а при $0.5 \leq y \leq 1.0$ составляет $-(1-y)^2$. В результате мы получили, что для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой границы физически допустимой области изменения парной корреляции ε совпадают с интервалом (10).

В случае твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с ОЦК-решеткой из тех же соображений, что и для квадратной решетки, следует, что при малом содержании атомов A (или $y \rightarrow 0$) 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 $A_3 B$ ($y = 1/4$) (например, Fe_3Al со структурой $D0_3$) и AB ($y = 1/2$) (например, FeAl , CuBe , CuZn со структурой $B2$ (β -латунь)). Для этих сверхструктур с базисной ОЦК-решеткой в первой координационной сфере, как и для сверхструктур раствора с квадратной решеткой, вероятность $P_{AB}^{(1)\max}$ равна $1/4$ и $1/2$, т.е. 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 $0.5 \leq y \leq 1.0$ составляет $-(1-y)^2$. Таким образом, границы физически допустимой области изменения парной корреляции ε для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с ОЦК-решеткой границы также совпадают с интервалом (10). Но во многих случаях геометрия конкретной решетки накладывает дополнительные ограничения на математически допустимую область изменения ε и сокращает ее. Например, в твердом растворе $A_y B_{1-y}$ с правильной треугольной решеткой (рис. 1) при $y \leq 1/3$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max} = y$, а при $y \geq 2/3$ $P_{AB}^{(1)\max} = (1-y)$. В области $1/3 \leq y \leq 2/3$ максимальная вероятность $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b_1)\max}$ пары $A-B$, равная $1/3$, достигается в полностью упорядоченных фазах, которые имеют составы $A_2 B$, AB и AB_2 . Если, следуя [6,7,21], полагать, что при $1/3 \leq y \leq 2/3$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max}$ является линейной функцией от y , то в этом интервале y величина $P_{AB}^{(1)\max}$ остается постоянной и равной $1/3$. С учетом этого и в соответствии с (11) и (12) предельная величина парной корреляции $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$ в первой координационной сфере твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с треугольной решеткой при $1/3 \leq y \leq 2/3$ равна $\varepsilon = y(1-y) - 1/3$, а физически

допустимая область изменения корреляции ε в треугольной решетке имеет вид

$$\left. \begin{aligned} -(1-y)^2 \\ -1/3+y(1-y) \\ -y^2 \end{aligned} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{aligned} &\text{если } y \geq 2/3, \\ &\text{если } 1/3 \leq y \leq 2/3, \\ &\text{если } y \leq 1/3. \end{aligned} \quad (13)$$

В твердом растворе A_yB_{1-y} с ГЦК-решеткой в интервалах $0 \leq y \leq 1/4$, $1/4 \leq y \leq 1/2$, $1/2 \leq y \leq 3/4$ и $3/4 \leq y \leq 1$ вероятность $P_{AB}^{(1)\max}$ равна y , $(1+2y)/6$, $(3-2y)/6$ и $(1-y)$ соответственно (см. [7,21]). С учетом этих значений $P_{AB}^{(1)\max}$ физически допустимая область изменения парной корреляции ε в ГЦК-решетке определяется неравенствами

$$\left. \begin{aligned} -(1-y)^2 \\ -1/2+y/3+y(1-y) \\ -1/6-y/3+y(1-y) \\ -y^2 \end{aligned} \right\} \leq \varepsilon \leq y(1-y), \quad \begin{aligned} &\text{если } y \geq 3/4, \\ &\text{если } 1/2 \leq y \leq 3/4, \\ &\text{если } 1/4 \leq y \leq 1/2, \\ &\text{если } y \leq 1/4. \end{aligned} \quad (14)$$

Допустимые области измерения парной корреляции $\varepsilon \equiv \varepsilon_{AA}$ в первой координационной сфере твердых растворов A_yB_{1-y} с квадратной, ОЦК-, правильной треугольной и ГЦК-решетками показаны на рис. 2. Видно, что области изменения ε в твердых растворах с квадратной и ОЦК-решетками совпадают с математически допустимой областью (10), а в твердых растворах с треугольной и ГЦК-решетками физически допустимые области (13) и (14) более узкие, чем интервал (10).

Покажем теперь, что применение корреляционных моментов для аналитического вычисления вероятностей многочастичных фигур, предложенное в работах [15,16], не позволяет учесть все допустимые значения парной корреляции и при больших абсолютных значениях ε приводит к отрицательным вероятностям некоторых кластеров, т. е. к физически некорректному результату.

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 неэквивалентные конфигурации (рис. 1): $P_0^{(c)}$ (все три узла заняты атомами A), $P_1^{(c)}$ (два узла заняты атомами A , один узел атомом B), $P_2^{(c)}$ (один узел занят атомом A , два узла заняты атомами B) и $P_3^{(c)}$ (все три узла заняты атомами B) с мультиплетностями $\lambda_0^{(c)} = 1$, $\lambda_1^{(c)} = 3$ и $\lambda_3^{(c)} = 1$. Вероятности $P_i^{(c)}$ по определению положительны и не могут быть больше единицы, поэтому в самом общем случае они могут меняться лишь в интервале

$$(1/\lambda_i^{(c)}) \geq P_i^{(c)} \geq 0. \quad (15)$$

Для разных конфигураций треугольного кластера это дает $1 \geq P_0^{(c)} \geq 0$, $1/3 \geq P_1^{(c)} \geq 0$, $1/3 \geq P_2^{(c)} \geq 0$ и $1 \geq P_3^{(c)} \geq 0$. Фигурами перекрытия треугольных кластеров являются парные связи $A-A$, $A-B$ и $B-B$ с вероятностями $P_i^{(b)}$, а фигурами перекрытия связей — узлы,

которые, с вероятностью $P_i^{(a)}$ заняты атомами A и B . Треугольный кластер и фигуры перекрытия образуют последовательность $\{s\}$ фигур, однозначно описывающую обсуждаемую решетку.

Для треугольного кластера в формуле (5) корреляции $\varepsilon_{q,r}$ есть $\varepsilon_{2,0} \equiv \varepsilon_{AA} = \varepsilon$, $\varepsilon_{0,2} \equiv \varepsilon_{BB} = \varepsilon$ и $\varepsilon_{1,1} \equiv \varepsilon_{AB} = -\varepsilon$. Для комплектного треугольного кластера с конфигурацией $P_0^{(c)}$ величины $p = 0$, $q = 2$, $r = 0$ и $a_{2,0}^{(2)} = 3$, поэтому в соответствии с (5) $P_0^{(c)} = y^3 + 3y\varepsilon$. Для треугольного кластера с конфигурацией $P_1^{(c)}$ величина $p = 1$, поэтому величины r и q могут прини-

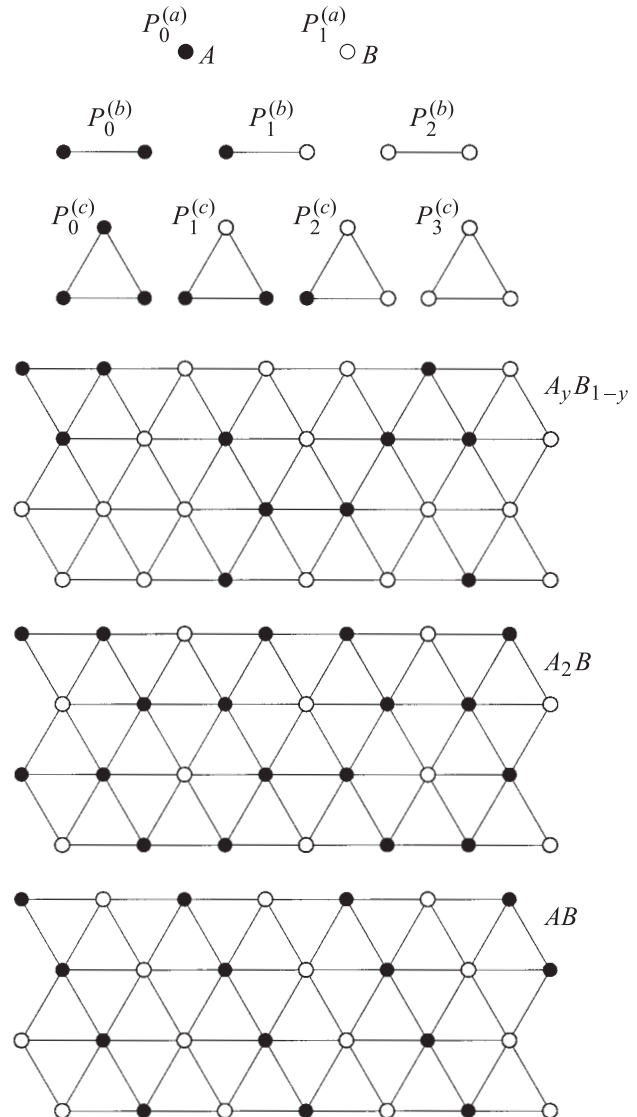


Рис. 1. Неэквивалентные конфигурации и вероятности P фигур a (узел), b (парная связь) и c (треугольный кластер) последовательности $\{s\}$, используемой для описания неупорядоченного раствора A_yB_{1-y} , атомы которого размещены на узлах правильной треугольной решетки. Темный кружок — атом A , светлый — атом B . A_2B и AB — упорядоченные твердые растворы, в первой координационной сфере которых достигается максимальная вероятность $P_{AB}^{(1)\max} \equiv P_1^{(b_1)\max}$ связи $A-B$, равная $1/3$.

мать два значения: $q = 2$, $r = 0$, $a_{2,0}^{(2)} = 1$ и $q = 1$, $r = 1$, $a_{1,1}^{(2)} = 2$. С учетом этого и в соответствии с (5) $P_1^{(c)} = y^2(1-y) + 2y\epsilon_{1,1} + (1-y)\epsilon_{2,0} = y^2(1-y) + (1-3y)\epsilon$. Аналогично можно найти вероятности $P_2^{(c)}$ и $P_3^{(c)}$. В результате при учете парных корреляций и использовании формулы (5), следующей из метода корреляционных моментов, вероятности различных конфигураций треугольного кластера описываются функциями

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= y^3 + 3y\epsilon, \\ P_1^{(c)} &= y^2(1-y) + (1-3y)\epsilon, \\ P_2^{(c)} &= y(1-y)^2 - (2-3y)\epsilon, \\ P_3^{(c)} &= (1-y)^3 + 3(1-y)\epsilon. \end{aligned} \quad (16)$$

С учетом значений $\lambda_i^{(c)}$ и неравенства (15) из (16) следует, что $P_i^{(c)} \geq 0$ только в том случае, если корреляция ϵ меняется в интервале

$$\begin{aligned} -y^2/3 \leq \epsilon \leq y(1-y)^2/(2-3y), \quad 0 \leq y \leq 1/2, \\ -(1-y)^2/3 \leq \epsilon \leq y^2(1-y)/(3y-1), \quad 1/2 \leq y \leq 1. \end{aligned} \quad (17)$$

Интервал (17) определяет область допустимых значений корреляции ϵ для неупорядоченного раствора $A_y B_{1-y}$ с треугольной решеткой при использовании формул (5) или (15) (рис. 2). Как видно из рис. 2, *b*, эта область более узкая, чем математически допустимый интервал (10) и физически допустимый для треугольной решетки интервал (13), и не позволяет правильно учесть все значения парной корреляции ϵ . Поэтому при определенных значениях корреляции, удовлетворяющих интервалу (13), некоторые из вероятностей $P_i^{(c)}$, рассчитанных по формулам (5) или (16), окажутся отрицательными, что недопустимо. Это означает, что применение формул (5) и (16) и более общих формул (3) и (4), предложенных авторами [15,16], приводит к физически некорректному решению.

Рассмотрим теперь твердый раствор $A_y B_{1-y}$ с квадратной решеткой. Выберем с качестве кластера квадрат из четырех узлов. Такой кластер имеет шесть неэквивалентных конфигураций. При учете только парных корреляций в первой координационной сфере вероятности неэквивалентных конфигураций квадратного кластера описываются функциями

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= y^4 + 4y^2\epsilon, \\ P_1^{(c)} &= y^3(1-y) + 2y(1-2y)\epsilon, \\ P_2^{(c)} &= y^2(1-y)^2 - 4y(1-y)\epsilon, \\ P_3^{(c)} &= y^2(1-y)^2 + (1-2y)^2\epsilon, \\ P_4^{(c)} &= y(1-y)^3 + 2(1-y)(2y-1)\epsilon, \\ P_5^{(c)} &= (1-y)^4 + 4(1-y)^2\epsilon. \end{aligned} \quad (18)$$

С учетом значений $\lambda_i^{(c)}$ и неравенства (15), определяющего область изменения вероятностей, из (18) следует, что при использовании формулы (5) корреляция меняется в интервале

$$\left. \begin{aligned} -y^2/4 \\ -(1-y)^2/4 \end{aligned} \right\} \leq \epsilon \leq y(1-y)/4, \quad \begin{aligned} \text{если } 0 \leq y \leq 1/2, \\ \text{если } 1/2 \leq y \leq 1. \end{aligned} \quad (19)$$

Хорошо видно (рис. 2, *a*), что область (19), следующая из формул (5) и (18), намного меньше, чем физически допустимая для квадратной решетки область (10). Таким образом, применение формулы (5), следующей из метода корреляционных моментов, и в случае квадратной решетки не позволяет учесть все допустимые в этой решетке значения парной корреляции в первой координационной сфере.

Аналогичное рассмотрение ГЦК-решетки с октаэдрическим кластером, имеющим десять неэквивалентных конфигураций [6,7,20], при использовании формулы (5) приводит к следующей области изменения корреляции ϵ :

$$\begin{aligned} -y^2/12 \leq \epsilon \leq y(1-y)^2/[4(2-3y)], \quad 0 \leq y \leq 1/2, \\ -(1-y)^2/3 \leq \epsilon \leq y^2(1-y)/[4(3y-1)], \quad 1/2 \leq y \leq 1. \end{aligned} \quad (20)$$

Как видно из рис. 2, *c*, область (20) значительно уже, чем область (14), физически допустимая для ГЦК-решетки.

Полученные оценки допустимых интервалов изменения парной корреляции в первой координационной сфере треугольной, квадратной и ГЦК-решеток и аналогичное рассмотрение других решеток показывают, что во всех случаях применение формулы (5), следующей из более общих формул (3) и (4) [15,16], приводит к физически некорректным решениям — только в очень узком интервале значений корреляции все вероятности являются положительными. Поэтому предложенный в [15,16] способ представления вероятностей многочастичных фигур с помощью корреляционных моментов не позволяет учесть весь интервал физически допустимых значений парной корреляции.

Таким образом, использование для расчета вероятностей многочастичных фигур условной вероятности [13,14] или разложения по корреляционным моментам [15,16] дает неверные результаты, в особенности при больших абсолютных величинах корреляции. Однако задачу об определении вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляции 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, т.е. $F \sim -S$. Иначе говоря, 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.

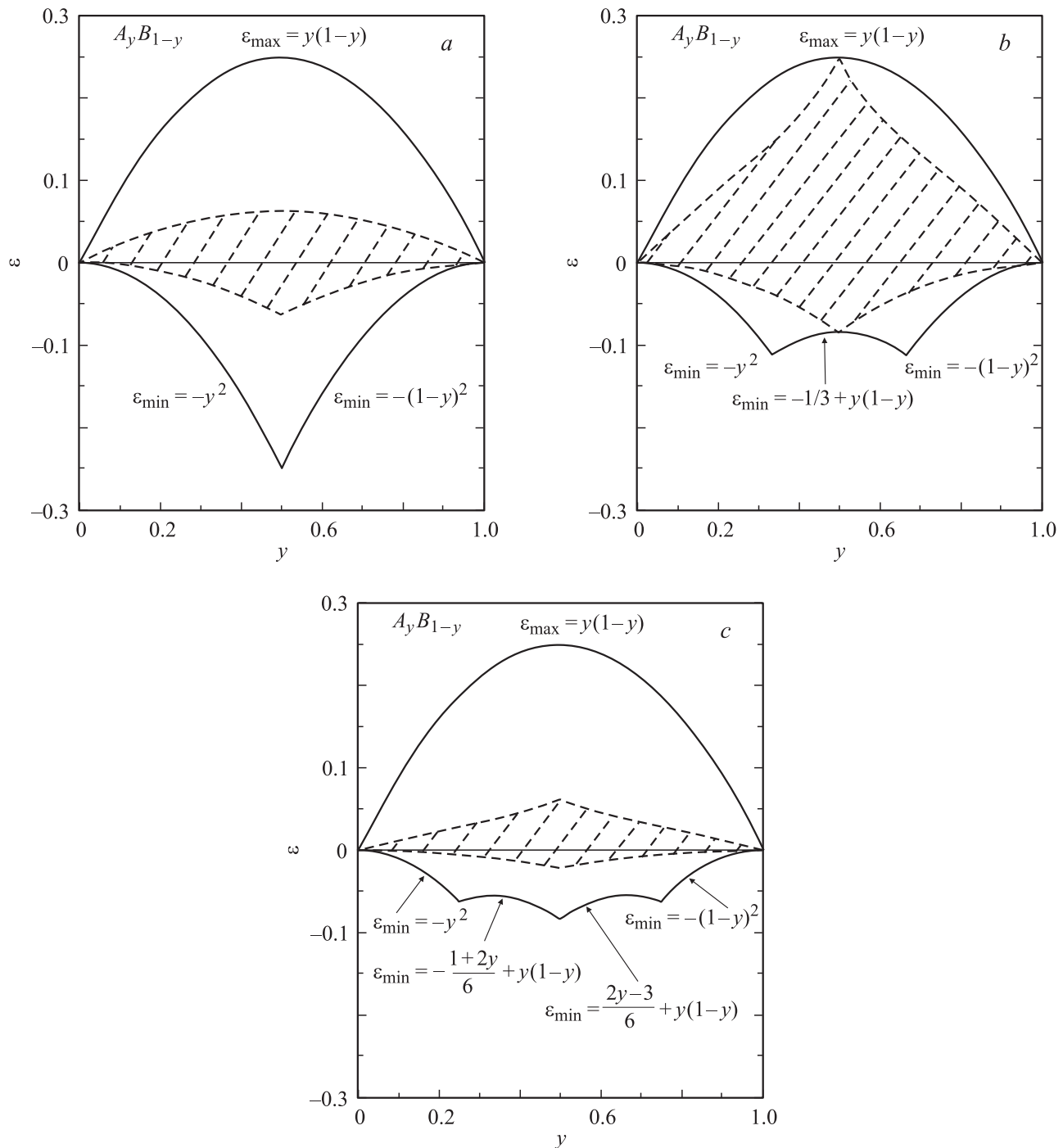


Рис. 2. Области допустимых значений парной корреляции ε в первой координационной сфере неупорядоченных твердых растворов A_yB_{1-y} с квадратной (а), правильной треугольной (б) и ГЦК- (с) решетками. Границы физически допустимых областей (10), (13) и (14) для квадратной, треугольной и ГЦК-решеток показаны сплошными линиями. ОЦК-решетка имеет такую же физически допустимую область значений ε , как квадратная решетка. Интервалы допустимых значений корреляции ε (17), (19) и (21), следующие из формул (16) (для треугольной решетки), (18) (для квадратной решетки) или (20) (для ГЦК-решетки) и формул (3)–(5) метода корреляционных моментов [15,16], заштрихованы. Области физически допустимых значений корреляции ε значительно шире, чем интервалы значений ε , следующие из метода корреляционных моментов. Это значит, что при некоторых значениях ε , соответствующих физически допустимым областям (10), (13) или (14) для квадратной, треугольной или ГЦК-решеток, но лежащих за пределами интервалов (19), (17) или (21) соответственно, формулы (18), (16) или (20), следующие из выражений (3)–(5) [15,16], приводят к отрицательным вероятностям некоторых неэквивалентных конфигураций кластеров, т.е. к физически некорректному результату.

Вновь рассмотрим твердый раствор $A_y B_{1-y}$, атомы которого распределены по узлам правильной треугольной решетки (рис. 1) с парной корреляцией ε в первой координационной сфере. Вероятности $P_i^{(b)}$ пар описываются формулами (9). Найдем вероятности $P_i^{(c)}$ трехчастичных фигур (треугольных кластеров). Для вероятностей $P_i^{(c)}$ должны выполняться условия нормировки (6)–(8), которые имеют вид

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} + 3P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} + P_3^{(c)} &= 1, \\ P_0^{(c)} + 2P_1^{(c)} + P_2^{(c)} &= y, \\ P_0^{(c)} + P_1^{(c)} &= P_0^{(b)} = y^2 + \varepsilon. \end{aligned} \quad (21)$$

В соответствии с методом вариации кластеров [2,7] представим конфигурационную энтропию S_c некоторого макросостояния твердого раствора $A_y B_{1-y}$ как

$$\begin{aligned} S_c(y, \varepsilon) &\equiv S_c(P_i^{(s)}) \\ &= -k_B N_A \sum_{s=a}^c y^{(s)} \sum_{i=s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \ln P_i^{(s)}. \end{aligned} \quad (22)$$

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 [7,22] равны $y^{(a)} = 1$, $y^{(b)} = -3$ и $y^{(c)} = 2$. С учетом этого и значений мультиплетностей $\lambda_i^{(s)}$ формулу (22) запишем как

$$\begin{aligned} S_c(y, \varepsilon) &= k_B \left[(P_0^{(a)} \ln P_0^{(a)} + P_1^{(a)} \ln P_1^{(a)}) \right. \\ &\quad - 3(P_0^{(b)} + 2P_1^{(b)} \ln P_1^{(b)} + P_2^{(b)} \ln P_2^{(b)}) + 2(P_0^{(c)} \ln P_0^{(c)} \\ &\quad \left. + 3P_1^{(c)} \ln P_1^{(c)} + 3P_2^{(c)} \ln P_2^{(c)} + P_3^{(c)} \ln P_3^{(c)}) \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Решая систему уравнений (16), выразим вероятности $P_1^{(c)}$, $P_2^{(c)}$ и $P_3^{(c)}$ через $P_0^{(b)} = y^2 + \varepsilon$, y и вероятность $P_0^{(c)}$ комплектного треугольного кластера

$$\begin{aligned} P_1^{(c)} &= P_0^{(b)} - P_0^{(c)}, \\ P_2^{(c)} &= y + P_0^{(c)} - 2P_0^{(c)}, \\ P_3^{(c)} &= 1 + 3P_0^{(b)} - 3y - P_0^{(c)} \end{aligned} \quad (24)$$

и подставим их в формулу (23). При достижении максимума конфигурационной энтропии

$$\partial S_c(P_i^{(s)}) / \partial P_0^{(c)} \equiv \partial S_c(y, \varepsilon, P_0^{(c)}) / \partial P_0^{(c)} = 0. \quad (25)$$

После дифференцирования уравнения (23), в котором вероятности $P_1^{(c)}$, $P_2^{(c)}$ и $P_3^{(c)}$ заменены их значениями (24), и необходимых преобразований с учетом условия (25) получим кубическое уравнение, решение

которого позволяет найти вероятность $P_0^{(c)}$ и с учетом (24) вероятности других конфигураций треугольного кластера

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= y(y^2 + \varepsilon) + \varepsilon - [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_1^{(c)} &= y[y(1-y) - \varepsilon] + [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_2^{(c)} &= (1-y)[y(1-y) - \varepsilon] - [y(1-y) - \varepsilon]A, \\ P_3^{(c)} &= (1-y)[(1-y)^2 + \varepsilon] + \varepsilon + [y(1-y) - \varepsilon]A, \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \left\{ \frac{\varepsilon(1-2y)}{2} + \frac{1}{18} \left[81\varepsilon^2(1-2y)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 12(y-y^2+2\varepsilon)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3} + \left\{ \frac{\varepsilon(1-2y)}{2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{18} \left[81\varepsilon^2(1-2y)^2 + 12(y-y^2+2\varepsilon)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/3}. \end{aligned} \quad (27)$$

Найденное решение является общим для всех y и ε , которые удовлетворяют граничным условиям (13) (рис. 2). Фактически это решения, при которых вероятности любой конфигурации треугольного кластера положительны и не равны нулю. На рис. 3 в качестве примера показаны зависимости вероятностей $\lambda_i^{(c)} P_i^{(c)}$ от корреляции ε для $y = 1/4$ и $1/3$.

В частном случае, когда $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 2/3$, связи $B-B$ отсутствуют и в решетке нет конфигураций $P_2^{(c)}$ и $P_3^{(c)}$. Поэтому условия нормировки нужно записывать только для конфигураций $P_0^{(c)}$ и $P_1^{(c)}$, так как $P_2^{(c)} = 0$ и $P_3^{(c)} = 0$, откуда следует решение $P_0^{(c)} = 3y - 2$ и $P_1^{(c)} = 1 - y$. Если $\varepsilon = -y^2$ и $y < 1/3$, т.е. в треугольной решетке отсутствуют связи $A-A$, имеем аналогичное решение $P_0^{(c)} = 0$, $P_1^{(c)} = 0$, $P_2^{(c)} = y$ и $P_3^{(c)} = 1 - 3y$.

Используя максимизацию 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 $B-B$, поэтому имеется только три конфигурации базисного кластера. В квадратной решетке это квадрат из четырех атомов A ($\lambda_0^{(c)} = 1$), квадрат из трех атомов A и одного атома B ($\lambda_1^{(c)} = 4$), квадрат из двух несмежных атомов A и двух несмежных атомов B ($\lambda_2^{(c)} = 2$); коэффициенты переоценки для квадратной решетки равны $y^{(a)} = 1$, $y^{(b)} = -2$ 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 относительно друга ($\lambda_2^{(c)} = 3$); для ГЦК-решетки $y^{(a)} = 7$, $y^{(b)} = -6$ и $y^{(c)} = 1$.

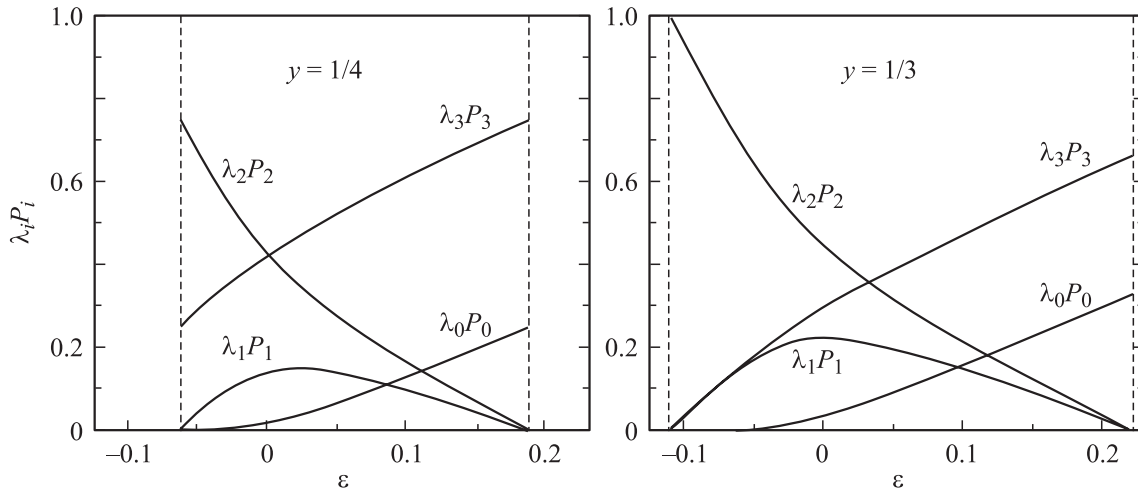


Рис. 3. Зависимости вероятностей $\lambda_0^{(c)} P_0^{(c)}$, $\lambda_1^{(c)} P_1^{(c)}$, $\lambda_2^{(c)} P_2^{(c)}$ и $\lambda_3^{(c)} P_3^{(c)}$ треугольных кластеров от величины корреляции ε в неупорядоченном твердом растворе $A_y B_{1-y}$ ($y = 1/4$ и $1/3$) с треугольной решеткой. Граничные значения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

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

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= -(1-y^2-\varepsilon) + [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}, \\ P_1^{(c)} &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}, \\ P_2^{(c)} &= -\frac{1}{2}(y^2+\varepsilon) + \frac{1}{2} [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (28)$$

Решение для ГЦК-решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2$ и $y > 0.5$, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} P_0^{(c)} &= \frac{1}{4} [6(y^2+\varepsilon) - 5] \\ &\quad + \frac{3}{4} [6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}, \\ P_1^{(c)} &= \frac{1}{4} - \frac{1}{4} [6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}, \\ P_2^{(c)} &= \frac{1}{4} [1 - 2(y^2+\varepsilon)] \\ &\quad + \frac{1}{4} [6(y^2+\varepsilon)^2 - 8(y^2+\varepsilon) + 3]^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Решения для твердого раствора $A_y B_{1-y}$ с квадратной и ГЦК-решетками при $y < 0.5$ и $\varepsilon = -y^2$, когда в решетках нет связей $A-A$, получаются заменой в (28) и (29) величин y^2 на $(1-y)^2$.

Все узлы треугольного кластера правильной треугольной решетки расположены в одной (первой) координационной сфере, поэтому решение (26) не позволяет определить, приводит ли наличие корреляции в первой координационной сфере к появлению корреляций во второй и последующих координационных сферах. Квадратный и октаэдрический кластеры включают узлы, расположенные в первой и второй координационных сферах.

Используя формулу (8) и найденные вероятности (28) и (29), можно при известных коэффициентах $n_{i(AA)_2}^{(s)}$, $n_{i(BB)_2}^{(s)}$ и $n_{i(AB)_2}^{(s)}$ определить вероятности парных связей во второй координационной сфере и соответственно парную корреляцию и параметр ближнего порядка для этой сферы. 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 парной связи $A-B$ во второй координационной сфере отличается от биномиальной

$$\begin{aligned} \lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} &= 2P_1^{(c)} \\ &= 1 - [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Парная корреляция ε_{AB} в j -й координационной сфере равна $\varepsilon_j = P_{AB}^{(j)} - P_{AB}^{\text{bin}}$. Поскольку $\varepsilon_{AB_j} = -\varepsilon_{AA_j} \equiv -\varepsilon_j$, с учетом этого и величины $P_1^{(b_2)} \equiv P_{AB}^{(2)}$ (30) для квадратной решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$ и $y > 0.5$, парная корреляция $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$ во второй координационной сфере составляет

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= y(1-y) - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} [(1-y^2-\varepsilon)^2 + (y^2+\varepsilon)^2]^{1/2} \\ &= y(1-y) - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (8y^2 - 12y + 5)^{1/2} > 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Аналогично для ГЦК-решетки, когда $\varepsilon = -(1-y)^2 < 0$ и $y > 0.5$, вероятность пары $A-B$ и парная корреляция $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{AA_2}$ во второй координационной

сфере имеют вид

$$\lambda_1^{(b_2)} P_1^{(b_2)} = 2P_1^{(c)} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2}, \quad (32)$$

$$\varepsilon_2 = y(1 - y) - \frac{1}{4} + \frac{1}{4} [6(y^2 + \varepsilon)^2 - 8(y^2 + \varepsilon) + 3]^{1/2} = y(1 - y) - \frac{1}{4} + \frac{1}{4} (24y^2 - 40y + 17)^{1/2} > 0. \quad (33)$$

Таким образом, наличие парной корреляции, т. е. ближнего порядка в первой координационной сфере квадратной и ГЦК-решеток, приводит, как минимум, к появлению корреляции во второй координационной сфере этих решеток. Величины корреляции в первой и второй координационных сферах противоположны по знаку. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования ближнего порядка и упорядочения [11] в углеродной ГЦК-подрешетке карбида титана $\text{TiC}_y \square_{1-y}$. Действительно, в [11] показано, что наличие ближнего порядка в первой координационной сфере ГЦК-решетки ($\alpha_1 < 0$) сопровождается появлением ближнего порядка во второй—пятой координационных сферах, причем параметры ближнего порядка α_2, α_3 и α_4 положительны, т. е. имеют обратный знак по сравнению с α_1 .

Заметим, что найденные частные формулы вероятностей некоторых конфигураций квадратного и октаэдрического кластеров для квадратной и ГЦК-решеток соответственно не содержат y более чем во второй степени (т. е. y^2 или $[a + k(y^2 + \varepsilon)^2 + \dots]^{1/2}$). Это обусловлено тем, что в рассмотренных частных случаях вероятности конфигураций базисных кластеров удается выразить только через вероятности парных связей. Если же в том или ином виде использовать биномиальное распределение, то вероятности любых конфигураций базисных кластеров в виде квадрата (для квадратной решетки) или октаэдра (для ГЦК-решетки) будут функциями четвертой и шестой степени от y соответственно.

В целом рассмотренный метод определения вероятностей многочастичных фигур с учетом корреляции в расположении атомов применим к описанию не только двумерных, но и к частному случаю трехмерных решеток. Развитие метода позволит перейти к решению более сложной задачи одновременного учета ближнего и дальнего порядка в упорядочивающихся системах.

Список литературы

- [1] R. Kikuchi. *Phys. Rev.* **81**, 6, 988 (1951).
- [2] M. Kurata, R. Kikuchi, T. Watari. *J. Chem. Phys.* **21**, 3, 434 (1953).
- [3] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [4] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **131**, 1, 43 (1985).
- [5] A.I. Gusev. *Phil. Mag. B* **60**, 3, 307 (1989).
- [6] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [7] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides.* Springer, Berlin–Heidelberg–N. Y.–London (2001). 607 p.
- [8] А.И. Гусев. *ФТТ* **32**, 9, 2752 (1990).
- [9] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 3, 299 (1994).
- [10] О.В. Андрухова, Н.В. Ломских, Н.М. Гурова, Э.В. Козлов, М.Д. Старостенков. *Изв. вузов. Физика* **43**, 11 (приложение), 5 (2000).
- [11] А.В. Сафонов, А.А. Ремпель, А.М. Гусев. *Изв. вузов. Физика* **43**, 11 (приложение), 214 (2000).
- [12] C. Bichara, S. Crusius, G. Inden. *Physica B* **179**, 3, 221 (1992).
- [13] A. von Heilmann, W. Zinn. *Z. Metallkunde* **58**, 2, 113 (1967).
- [14] O. Brümmer, G. Dräger, I. Mistol. *Ann. Phys. 7F* **28**, 2, 135 (1972).
- [15] Ф.А. Сидоренко. *ФТТ* **23**, 11, 3514 (1981).
- [16] F.A. Sidorenko, P.V. Geld, V.Ya. El'ner, B.V. Ryzhenko. *J. Phys. Chem. Sol.* **43**, 3, 297 (1982).
- [17] А.И. Гусев. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Наука, М. (1991). 286 с.
- [18] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Наука, М. (1967). 336 с.
- [19] Н.И. Андреев. Корреляционная теория статистически оптимальных систем. Наука, М. (1966). 454 с.
- [20] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [21] А.А. Ремпель, А.М. Гусев. *ФТТ* **32**, 1, 16 (1990).
- [22] J. Hijmans, J. de Boer. *Physica* **21**, 6, 471 (1955).