

О ТОЧНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ОПИСАНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ОЦК-СПЛАВАХ

В. Г. Вакс, И. Р. Панкратов*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 февраля 2003 г.

Исследуется точность различных статистических методов при описании фазовых переходов упорядочения по типу $B2$ или $D0_3$ (CuZn или Fe_3Al), характерных для ОЦК-сплавов. Для ряда моделей сплавов, обсуждаемых в литературе, рассчитаны фазовые диаграммы температура–концентрация с использованием трех методов: приближения среднего поля, приближения парных кластеров; а также тетраэдрического метода кластерных полей, развитого в настоящей работе. Результаты расчетов сравниваются друг с другом и с расчетами по методу Монте-Карло. Найдено, что точность различных методов резко зависит от типа взаимодействий в системе, прежде всего, от наличия сильных конкурирующих взаимодействий и короткодействующих корреляций, затрудняющих упорядочение. Показано, что в отсутствие таких корреляций, в частности, для сплавов типа Fe-Al с протяженными взаимодействиями, использование приближения парных кластеров позволяет существенно уточнять результаты приближения среднего поля без сколько-нибудь заметного усложнения вычислений. В то же время в системах с короткодействующими и конкурирующими взаимодействиями использование этих приближений может резко исказить вид фазовых диаграмм, в то время как тетраэдрический метод кластерных полей позволяет и в этих случаях достаточно точно рассчитать фазовые диаграммы для физически интересных значений температуры и концентрации.

PACS: 05.70.Fh, 64.60.Cn

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое развитие метода Монте-Карло и других методов прямого моделирования для изучения фазовых превращений в металлических сплавах [1, 2], развитие простых и достаточно точных аналитических методов в данной области продолжает оставаться актуальным. Это связано, в частности, с двумя проблемами, привлекающими большой интерес.

1) Решение «обратных» задач, т. е. определение параметров эффективных межатомных взаимодействий в сплавах из экспериментальных данных о фазовых диаграммах или о диффузном рассеянии. В таких задачах аналитические методы пока оказываются удобнее и используются чаще, чем прямое моделирование, см., например, [3–11].

2) Исследования кинетики фазовых превращений и эволюции микроструктуры в сплавах, в которых использование прямого моделирования часто встречает трудности, связанные, например, с необходимостью учета далекодействующих упругих взаимодействий, дефектов решетки и т. п. [12–16].

Простейшим аналитическим приближением при описании как равновесных, так и неравновесных сплавов является приближение среднего поля (ПСП), см., например, [3–5]. Однако точность этого приближения обычно невелика, а при описании упорядочений в ГЦК-решетке, в частности, наиболее типичных упорядочений типа $L1_2$ и $L1_0$, оно дает и качественно неверные результаты. Поэтому для количественных исследований в большинстве случаев используются различные варианты кластерных методов, в частности, известный метод вариации кластеров (МВК) [17, 18], точность которого обычно достаточно высока, см., например, [1, 10]. Однако

*E-mail: vaks@mbslab.kiae.ru

при описании неоднородных и нестационарных состояний использование стандартных вариантов МВК приводит к весьма громоздким уравнениям, которые трудно использовать для реальных вычислений [19]. В связи с этим для описания неоднородных ГЦК-сплавов был предложен упрощенный вариант МВК — тетраэдрический метод кластерных полей (ТМКП) [19]. Было показано, что для обычных, реалистических моделей сплавов ТМКП сочетает простоту вычислений с достаточно высокой точностью, и этот метод использовался для изучения ряда проблем микроструктурной эволюции в упорядочивающихся ГЦК-сплавах [14–16].

В настоящей работе обобщены результаты работы [19] на случай ОЦК-сплавов и характерных для них упорядочений типа $B2$ и $D0_3$. Для этих систем точность различных статистических методов исследована гораздо меньше, чем для ГЦК-сплавов [1]. В большинстве работ, в частности, для широко обсуждаемых сплавов типа $Fe-Al$ и $Fe-Si$, использовалось только простейшее ПСП [3–5, 12, 13]. В то же время исследование методом Монте-Карло [1, 2] показали, что приближение среднего поля может существенно исказить фазовые диаграммы систем этого типа, особенно при наличии сильных конкурирующих взаимодействий, приводящих к «фрустрации», затрудненности рассматриваемых упорядочений. Достаточно высокая точность при этом достигалась только при использовании тетраэдрического [1, 18] или более сложных вариантов МВК. Однако для неоднородных и неравновесных систем использование МВК, как отмечено выше, пока вряд ли возможно. Поэтому для реалистического рассмотрения таких проблем, как, например, структура антифазных и межфазных границ или кинетика упорядочений, требуется развитие для ОЦК-сплавов достаточно простых и точных методов описания, аналогичных ТМКП для ГЦК-сплавов.

Развитие и исследование точности таких методов для ОЦК-сплавов является основной целью настоящей работы. При этом мы исследуем, в частности, точность простейшего кластерного метода, приближения парных кластеров (ППК), и показываем, что для многих сплавов его использование позволяет существенно уточнить результаты приближения среднего поля без сколько-нибудь заметного усложнения вычислений. В то же время сравнение результатов различных методов друг с другом и с расчетами методом Монте-Карло дает возможность получить полное представление о точности всех обсуждаемых методов.

В разд. 2 мы приводим основные уравнения кластерных методов [19, 14], обобщая их также на случай неоднородных и неравновесных сплавов. В разд. 3 рассматривается обобщение ТМКП, предложенного в работе [19], на случай ОЦК-решетки. В разд. 4 приводятся выражения приближения среднего поля, ППК и ТМКП для термодинамических потенциалов фаз $B2$ и $D0_3$, используемые затем для расчетов фазовых диаграмм. В разд. 5 мы приводим и обсуждаем результаты таких расчетов для моделей сплавов типа $Fe-Al$ и сравниваем их с имеющимися расчетами методом Монте-Карло [2]. В разд. 6 аналогичное рассмотрение приводится для моделей сплавов с упомянутыми выше короткодействующими и конкурирующими взаимодействиями. Основные выводы приводятся в Заключение.

2. ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ КЛАСТЕРНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ И КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Общие идеи и соотношения кластерных методов в используемой нами формулировке описаны в работах [19] и [14]. Ниже мы приводим необходимые результаты этих работ, обобщая их также на случай неоднородных и неравновесных сплавов. Для определенности рассматривается бинарный сплав замещения A_cB_{1-c} со средней концентрацией $c \leq 0.5$. Различные распределения атомов по узлам решетки i описываются средними заполнениями $c_i = \langle n_i \rangle$, где величина n_i равна 1, если узел i занят атомом А, и нулю, если узел занят атомом В, а усреднение происходит по функции распределения $P\{n_i\}$, которая может соответствовать как равновесному, так и неравновесному состоянию сплава. Общей задачей является вычисление обобщенной свободной энергии $F\{c_i\}$, определенной в работах [20] и [21], для произвольного, не обязательно равновесного распределения заполнений $\{c_i\}$.

Как отмечено в [14], наиболее общее выражение для функции распределения можно записать в виде

$$P\{n_i\} = \exp[\beta(\Omega - Q)], \quad (1)$$

где $\beta = 1/T$ — обратная температура, а «квазигамильтониан» Q дается выражением

$$Q = - \sum_i \lambda_i n_i + \sum_{i>j} a_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} a_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (2)$$

В этом выражении коэффициент λ_i при операторе n_i будем называть «химическим потенциалом узла i », а коэффициенты $a_{i\dots j}$ при произведениях операторов $n_i \dots n_j$ — «квазивзаимодействиями». При этом сумма слагаемых с $a_{i\dots j}$ в (2) является аналогом гамильтониана взаимодействия H_{int} для сплава

$$H_{int} = \sum_{i>j} v_{ij} n_i n_j + \sum_{i>j>k} v_{ijk} n_i n_j n_k + \dots, \quad (3)$$

где $v_{i\dots j}$ — эффективные константы взаимодействий. Обобщенный термодинамический потенциал Ω в (1) определяется из условия нормировки:

$$\Omega = -T \ln \text{Tr} \exp(-\beta Q), \quad (4)$$

где оператор Tr представляет собой суммирование по всем наборам значений $\{n_i\}$. Для равновесных распределений выражение (1) есть распределение Гиббса, в котором квазивзаимодействия $a_{i\dots j}$ в (2) равны взаимодействиям $v_{i\dots j}$ в (3), а химические потенциалы λ_i узлов постоянны по системе: $\lambda_i = \text{const} = \mu$. При описании же неравновесных состояний, возникающих в процессах фазовых превращений, обычно можно считать выполненными соотношения «квазиравновесности» [20, 21]

$$a_{i\dots j} = v_{i\dots j}; \text{ хотя в общем случае } \lambda_i \neq \text{const}. \quad (5)$$

Есть по крайней мере два соображения в пользу справедливости этих соотношений для обычных условий фазовых превращений. Во-первых, равенство $a_{i\dots j} = v_{i\dots j}$ строго верно как до, так и после превращения, например, как перед закалкой первоначально равновесного неупорядоченного сплава от высокой температуры T_h к более низкой температуре T_l , соответствующей другим равновесным фазам, так и после достижения равновесия при новой температуре T_l . Поэтому нет никакой термодинамической движущей силы, которая стремилась бы в процессе превращения отклонить параметр $a_{i\dots j}$ в (1) от его равновесного значения $v_{i\dots j}$. В то же время высокотемпературное значение химического потенциала $\mu(T_h)$ отличается от низкотемпературного $\mu(T_l)$, так что величина μ должна меняться. Вследствие диффузионного характера фазового превращения эти изменения μ осуществляются путем образования локальных неоднородностей, например, антифазных или межфазных границ, что и приводит к локальным нарушениям условий $\lambda_i = \text{const}$, т. е. к последнему неравенству в (5). Кроме того, квазивзаимодействия $a_{i\dots j}$ в распределении (1) описывают в основном ближний порядок, и при изменении внешних

условий, например температуры, этот ближний порядок устанавливается относительно быстро, за времена порядка времени одного межатомного обмена τ . В то же время полная эволюция микроструктуры происходит, как правило, за много большие времена $t \gg \tau$ [12–16], так что возможные флуктуативные нарушения условия (5) при малых $t \lesssim \tau$ не существенны для этой эволюции.

В случае как равновесного, так и квазиравновесного распределения свободная энергия $F\{c_i\}$ просто выражается через величины Ω и λ_i по соотношению [14, ф. (8)]:

$$F = \Omega + \sum_i \lambda_i c_i, \quad (6)$$

а химический потенциал узла λ_i связан с F уравнением [14, ф. (9)]: $\lambda_i = \partial F / \partial c_i$.

В кластерных методах рассматриваются кластеры — некоторые совокупности узлов решетки, которые мы для краткости будем обозначать греческими буквами, например: $\{i, j, \dots, k\} = \alpha$. Распределение P_α вероятностей различных конфигураций в кластере α описывается его эффективным квазигамильтонианом Q_α и соответствующим потенциалом Ω_α , которые в точной формулировке получаются путем усреднения полного распределения (1) по переменным $\{n_i\}$ всех узлов, не входящих в кластер:

$$P_\alpha = \exp[\beta(\Omega_\alpha - Q_\alpha)] = \frac{\text{Tr} \exp[\beta(\Omega - Q)]}{i \notin \alpha}, \quad (7)$$

$$\Omega_\alpha = -T \ln Z_\alpha = -T \ln \text{Tr}_{i \in \alpha} \exp(-\beta Q_\alpha). \quad (8)$$

Если обозначить оператор, описывающий заполнение какого-либо подкластера $\gamma = \{i, j, \dots, l\}$ кластера α , как $n_\gamma = n_i n_j \dots n_l$, то квазигамильтониан кластера Q_α можно компактно записать в виде суммы по всем возможным заполнениям n_γ в этом кластере:

$$Q_\alpha = \sum_i (-\lambda_i + \psi_i^\alpha) n_i + \sum_{i<j} (v_{ij} + \psi_{ij}^\alpha) n_i n_j + \dots \equiv \sum_{\gamma \subseteq \alpha} (v_\gamma + \psi_\gamma^\alpha) n_\gamma. \quad (9)$$

Здесь для «одноузельного» заполнения $\gamma = i$ значение v_γ есть $(-\lambda_i)$, а величины ψ_γ^α описывают перенормировку значений v_γ , т. е. величин $(-\lambda_i)$ и внутрикластерных взаимодействий $v_{i\dots j}$, вследствие взаимодействия кластера с его окружением. Из выражений (8) и (9) следует, что среднее заполнение

$\langle n_\gamma \rangle$ для любого кластера α , содержащего подкластер γ , связано с полем ψ_γ^α в этом кластере соотношением

$$\langle n_\gamma \rangle = (\partial \Omega_\alpha / \partial \psi_\gamma^\alpha)_{T, v_\gamma}. \quad (10)$$

Для расчета термодинамических потенциалов, например, Ω в (4) или F в (6), нужно, во-первых, выразить полный квазигамильтониан Q через кластерные квазигамильтонианы Q_α в виде разложения, достаточно быстро сходящегося с ростом размера кластеров, и, во-вторых, выбрать тип кластеров и приближение для нахождения полей ψ_γ^α .

Для решения первой из этих задач используется метод кумулянтных разложений, который описан в [19] и приводит к основному уравнению [19, ф. (12)] для всех кластерных методов:

$$Q = \sum_\alpha \nu_\alpha Q_\alpha. \quad (11)$$

Выбор того или иного приближения соответствует удержанию в правой части уравнения (11) только совокупности кластеров с размером $|\alpha|$ (числом узлов в кластере), не превосходящим некоторого максимального $|\alpha|_{max}$. Поэтому суммирование в (11) ведется только по удерживаемым кластерам максимальных размеров и по всем их подкластерам.

Геометрические коэффициенты ν_α и перенормирующие поля ψ_γ^α в (9)–(11) для любого подкластера γ базисных кластеров должны удовлетворять уравнениям связи [19, ф. (13)] и [19, ф. (14)]:

$$\sum_{\alpha \supseteq \gamma} \nu_\alpha = 1, \quad \sum_{\alpha \supseteq \gamma} \nu_\alpha \psi_\gamma^\alpha = 0 \quad (12)$$

с суммированием по всем кластерам α , содержащим данный подкластер γ . Это обеспечивает, в частности, равенство коэффициентов при всех операторах n_γ , т. е. при n_i , $n_i n_j$ и т. д., в левой и правой частях уравнения (11).

Из определения (4) следует, что среднее значение квазигамильтониана Q по распределению (1) удовлетворяет термодинамическому соотношению обычного вида:

$$\langle Q \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr} \exp(-\beta Q) = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega). \quad (13)$$

Интегрируя это равенство по β с $\langle Q \rangle$, найденным в приближении (11) с учетом соотношения (7), получим

$$\Omega = \sum_\alpha \nu_\alpha \Omega_\alpha, \quad (14)$$

где Ω_α дается выражением (8). При этом учтено соотношение [19, ф. (17)], согласно которому полная производная от правой части (14) по каждой из независимых переменных ψ_γ^α равна нулю: $d\Omega/d\psi_\gamma^\alpha = 0$.

Геометрические коэффициенты ν_α в (11), (12) обладают рядом общих свойств, обсуждавшихся, например, в [10, 19]. Среди них мы отметим «теорему о внутренних подкластерах», т. е. таких подкластерах, которые входят только в один базисный кластер α_m : для внутренних подкластеров γ коэффициенты ν_γ в равенствах (11)–(14) и соответствующие им поля ψ_γ^α в базисных кластерах равны нулю. Поэтому внутренние подкластеры не вносят вклада в наблюдаемые величины и могут не рассматриваться. Эта теорема используется ниже в методе кластерных полей.

В методе вариации кластеров никаких дальнейших приближений, кроме тех, которые привели к равенствам (11)–(14), не делается. Поэтому для расчета статистических свойств нужно решать систему уравнений (10) и (12). При этом зависимость полей ψ_γ^α и величин Ω_α в (8) от средних заполнений $\langle n_\gamma \rangle$ находится аналитически и дается уравнением [19, ф. (20)], а для определения самих величин $\langle n_\gamma \rangle$ получается уравнение [19, ф. (21)]:

$$\beta v_\gamma = \sum_{\alpha \supseteq \gamma} \nu_\alpha l_\gamma^\alpha \{ \langle n \rangle \}, \quad (15)$$

где $l_\gamma^\alpha \{ \langle n \rangle \}$ есть некоторая функция от всех $\langle n_\zeta \rangle$, даваемая уравнением [19, ф. (20)].

Подстановка $\langle n_\gamma \rangle$, найденных из уравнений (15), в упомянутое уравнение [19, ф. (20)] для ψ_γ^α и в выражение (8) для Ω_α решает задачу нахождения потенциала $\Omega = \Omega(\lambda_i)$ в (14). Однако в физических задачах в качестве независимых переменных удобно использовать не химические потенциалы узлов λ_i , а средние заполнения этих узлов c_i , и соответственно не потенциал $\Omega(\lambda_i)$, а свободную энергию $F\{c_i\}$, связанную с Ω соотношением (6). При этом уравнение (15) для одночастичного заполнения $\gamma = i$ определяет функцию $\lambda_i\{c_j\}$, а уравнения (8) и (14) — функцию $\Omega\{c_i\}$.

Метод кластерных полей является упрощенным вариантом МВК, в котором в квазигамильтонианах кластеров (9) учитываются только одноузельные поля окружения ψ_i^α , перенормировками же взаимодействий ψ_γ^α с $|\gamma| \geq 2$ пренебрегается. При этом равенство (10) для многочастичных средних $\langle n_\gamma \rangle$ с $|\gamma| \geq 2$ в кластерах разных размеров $|\alpha|$ (которое в полном МВК обеспечивается введением соответствующих перенормировок ψ_γ^α), вообще говоря, нарушается. Поэтому степень самосогласованности и, соот-

ветственно, точность МКП в общем случае должны быть ниже, чем для аналогичных вариантов МВК. Однако для некоторых выборов базисных кластеров перенормировки внутрискластерных взаимодействий или их термодинамические вклады отсутствуют вследствие упоминавшейся теоремы о внутренних подкластерах, т.е. поля ψ_γ^α с $|\gamma| \geq 2$ или коэффициенты ν_α в уравнениях (11) и (14) для кластеров, содержащих эти поля, обращаются в нуль. При этом МКП становится эквивалентным МВК, так что его самосогласованность и точность могут быть не ниже, чем в МВК. Приближение ТМКП в ГЦК-решетке, развитое в [19] и [14], соответствует именно этому случаю, поэтому его высокую точность при описании реалистических моделей сплавов можно считать естественной.

Система уравнений (15) в МКП резко упрощается. В качестве переменных вместо ψ_i^α здесь удобно выбирать «активности» узлов y_i^α , входящие в выражение (8) для Ω_α :

$$y_i^\alpha = \exp[\beta(\lambda_i - \psi_i^\alpha)]. \quad (16)$$

При этом статистическая сумма кластера Z_α в (8) имеет вид полинома степени $|\alpha|$ от y_i^α :

$$Z_\alpha = \sum_{\gamma \subseteq \alpha} \exp(-\beta v_\gamma) \prod_{l \in \gamma} y_l^\alpha, \quad (17)$$

где последний множитель означает произведение всех активностей y_l^α , соответствующих данному заполнению $\gamma = \{i, j, \dots, k\}$, т.е. $y_i^\alpha y_j^\alpha \dots y_k^\alpha$. Уравнение (10) принимает вид

$$c_i = y_i^\alpha \partial \ln Z_\alpha / \partial y_i^\alpha. \quad (18)$$

Согласно уравнению (17), правая часть равенства (18) является отношением двух полиномов от y_j^α , и для каждого кластера α система уравнений (18) для функций $y_i^\alpha \{c_j\}$ обычно легко решается методом сопряженных градиентов. После этого из уравнений (17), (8), (14) находим потенциал $\Omega\{c_i\}$, а соотношения (16) и (12) для одноузельного кластера $\gamma = i$ определяют химический потенциал узла $\lambda_i \{c_j\}$:

$$\lambda_i = T \sum_{\alpha \ni i} \nu_\alpha \ln y_i^\alpha. \quad (19)$$

3. ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ МЕТОД КЛАСТЕРНЫХ ПОЛЕЙ В ОЦК-РЕШЕТКЕ

При обсуждении ТМКП для ОЦК-решетки удобно сначала привести выражения для термодинамического потенциала $\Omega\{c_i\}$ и химического потенциала

узла $\lambda_i \{c_j\}$ в более простых приближениях среднего поля и парных кластеров. Для простоты будем рассматривать случай парных взаимодействий, когда гамильтониан (3) содержит только первую сумму, и будем записывать взаимодействие v_{ij} атомов в узлах i и j как $\delta_{ij,n} v_n$, где символ $\delta_{ij,n}$ отличен от нуля и равен 1, только если узлы i и j являются n -ми соседями в решетке, а v_n — величина этого взаимодействия. Тогда выражения приближения среднего поля для $\Omega\{c_i\}$ и $\lambda_i \{c_j\}$ имеют вид (см., например, [21]):

$$\begin{aligned} \Omega &= T \sum_i \ln c'_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} \delta_{ij,n} v_n c_i c_j, \\ \lambda_i &= T \ln \frac{c_i}{c'_i} + \sum_{j,n} \delta_{ij,n} v_n c_j, \end{aligned} \quad (20)$$

где $c'_i = 1 - c_i$. В приближении парных кластеров в качестве базисных кластеров рассматриваются все пары узлов i и j , для которых взаимодействия v_{ij} отличны от нуля. При этом $\Omega\{c_i\}$ и $\lambda_i \{c_j\}$ даются формулами [19, ф. (32)–(37)]:

$$\begin{aligned} \Omega &= T \sum_i \ln c'_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,n} \delta_{ij,n} \Omega_n^{ij}, \\ \lambda_i &= T \ln \frac{c_i}{c'_i} + \sum_{j,n} \delta_{ij,n} \lambda_{ni}^{ij}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\Omega_n^{ij} = -T \ln(1 - c_i c_j g_n^{ij}), \quad \lambda_{ni}^{ij} = T \ln(1 - g_n^{ij} c_j),$$

а функция g_n^{ij} описывает взаимодействие $v_{ij} = v_n$ в терминах функции Майера $f_n = \exp(-\beta v_n) - 1$:

$$\begin{aligned} g_n^{ij} &= 2f_n / [R_n^{ij} + 1 + f_n(c_i + c_j)], \\ R_n^{ij} &= \{[1 + (c_i + c_j)f_n]^2 - 4c_i c_j f_n(f_n + 1)\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

В случае слабого взаимодействия, $\beta v_n \ll 1$, функция g_n^{ij} переходит в $(-\beta v_n)$, и выражения ППК (21) переходят в результаты ПСП (20).

Как обсуждается ниже, простые выражения приближения среднего поля (20) и особенно ППК (21) обычно достаточны для описания систем с протяженными взаимодействиями, например, для сплавов типа Fe–Al, рассматриваемых в разд. 5. Однако в системах с короткодействующими и конкурирующими взаимодействиями, обсуждаемых в разд. 6, возникают сильные корреляции заполнения первых и вторых соседей, и для адекватного описания таких систем эти корреляции нужно учитывать, по крайней мере, в пределах тетраэдров типа совокупности

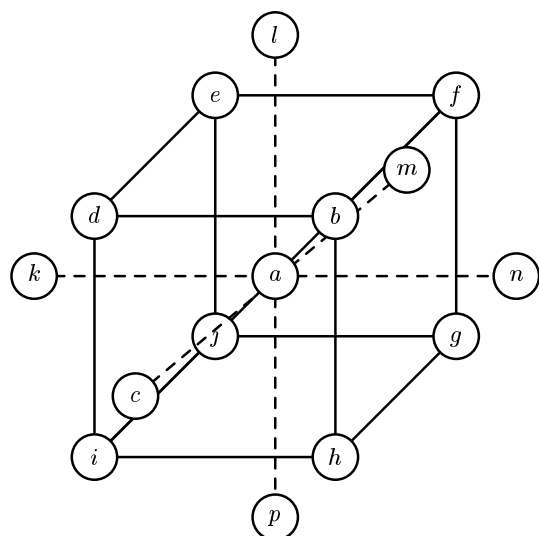


Рис. 1. Узлы ОЦК-решетки, обсуждаемые в тексте в связи с выбором тетраэдрических кластеров и «остаточных» взаимодействий вторых соседей v_2 в тетраэдрическом методе кластерных полей

узлов (a, b, c, d) на рис. 1. Так, исследование модели с $v_2/v_1 = 0.5$, $v_{n>2} = 0$ (предложенной в [4] для описания сплавов Fe–Si) с использованием приближения среднего поля, тетраэдрического метода вариации кластеров (ТМВК) и метода Монте-Карло [1] показало, что точность приближения среднего поля для моделей этого типа является довольно низкой (см. ниже рис. 9), в то время как ТМВК имеет высокую точность, так же как и в случае аналогичных моделей в ГЦК-решетке [10]. И поскольку для ГЦК-решетки сходная высокая точность достигается также и при использовании много более простого ТМКП, описанного в [19], кажется желательным развить аналогичный упрощенный вариант ТМВК и для ОЦК-решетки.

При использовании обычного ТМВК в качестве базисных кластеров нужно рассматривать все возможные тетраэдры соседних узлов типа (a, b, c, d) на рис. 1, включая, например, кластеры (a, b, d, l) , (a, b, f, l) и т. д. При этом каждый трехузельный подкластер типа (a, b, d) входит в два базисных тетраэдра, а парные подкластеры типа (a, b) или (a, c) — соответственно в шесть или четыре базисных тетраэдра, так что все эти подкластеры не являются внутренними. Поэтому в общих уравнениях МВК (9) и (10) для каждого из этих подкластеров γ нужно учитывать все перенормирующие поля ψ_γ^α , что, как обсуждалось в [19], делает решение данных уравнений для неоднородных распределений $\{c_i\}$ крайне

сложным.

В МКП все подкластеры, кроме одноузельных, должны быть внутренними, чтобы перенормировки взаимодействий в них можно было не учитывать. Поэтому базисные кластеры здесь должны соприкасаться только по вершинам, но не по ребрам или граням; для случая ГЦК-решетки это иллюстрируется рис. 1 в работе [19]. Поэтому в ТМКП для ОЦК-решетки через каждый узел должно проходить только четыре базисных тетраэдра, которые включают все восемь связей ближайших соседей, соответствующих взаимодействию v_1 (называемые ниже для краткости v_1 -связями), и четыре из шести связей, соответствующих взаимодействию вторых соседей v_2 (v_2 -связи). Взаимодействия же v_2 , не вошедшие в базисные тетраэдры, можно учитывать либо в ПСП, либо в ППК, так же, как это делалось в ТМКП для ГЦК-решетки [19].

Нужно, однако, отметить, что когда отношение v_2/v_1 рассматриваемых «конкурирующих» взаимодействий не мало, а другие взаимодействия $v_{n>2}$, способствующие упорядочению, малы или отсутствуют, такая упрощенная трактовка «остаточного» (т. е. не вошедшего в базисные кластеры) вклада взаимодействий v_2 может приводить к трудностям в области низких температур, особенно при использовании ППК. Это проявляется в формальном возникновении в расчетах точек «антикюри», исчезновении $B2$ - и $D0_3$ -упорядочений при низких температурах, аналогичном возникновению точек антикюри при описании в ППК гейзенберговских антиферромагнетиков [22]. Эти трудности связаны с тем, что основное состояние рассматриваемого парного кластера при этом отличается от основного состояния всей системы. В связи с этим при построении ТМКП для ОЦК-решетки ниже мы будем описывать этот «остаточный» вклад взаимодействий v_2 не в ППК, а в простом приближении среднего поля. При этом трудности с точкой антикюри для реалистических моделей взаимодействий будут проявляться только при очень низких температурах, когда фазовые превращения фактически уже «замораживаются» кинетическими факторами, в области же физически интересных температур точность ТМКП, как показано ниже, остается обычно достаточно высокой.

Вклады взаимодействий более удаленных соседей $v_{n>2}$ можно учитывать как в ППК, так и в приближении среднего поля. Для обычных моделей взаимодействий результаты при этом практически совпадают, и для определенности будем описывать эти вклады в ППК. Отметим также, что выбор описанных выше базисных тетраэдров и «остаточ-

ных» взаимодействий v_2 , описываемых в приближении среднего поля, вообще говоря, не однозначен. Так, если в качестве базисных тетраэдров, проходящих через узел a на рис. 1, взять четыре тетраэдра (a, b, c, d) , (a, e, f, m) , (a, i, j, k) и (a, g, h, n) или четыре тетраэдра (a, d, e, k) , (a, b, f, n) , (a, h, i, d) и (a, g, j, m) , то в приближении среднего поля будут описываться v_2 -связи (a, l) и (a, p) , а также и все другие v_2 -связи, параллельные оси z . Возможны еще четыре аналогичных выбора базисных тетраэдров, в которых в приближении среднего поля описываются все v_2 -связи, параллельные оси x или оси y , так что имеются всего шесть возможных вариантов выбора тетраэдрических базисных кластеров. Если распределение заполнений узлов $\{c_i\}$ имеет кубическую симметрию (как, например, в случае однородной фазы, упорядоченной по типу $B2$ или $D0_3$, или в неупорядоченной фазе), то результаты расчетов термодинамического потенциала $\Omega\{c_i\}$ и химических потенциалов $\lambda_i\{c_j\}$ узлов по формулам (14) и (19) не зависят от того, какой из этих шести вариантов используется. Однако для произвольного неоднородного распределения $\{c_i\}$ такая зависимость, вообще говоря, возможна. Поэтому результаты расчетов в общем случае следует усреднять по всем шести возможным вариантам выбора базисных кластеров.

С учетом всего сказанного выражения (14) и (19) для величин Ω и λ_i в ТМКП для ОЦК-решетки принимают вид, аналогичный выражениям [14, ф. (13)–(21)] для ГЦК-решетки:

$$\Omega = T \sum_i \ln c'_i - T \frac{1}{6} \sum_{s=1}^6 \sum_{\{i,j,k,l\} \in t_s} \ln(Z_{ijkl} c'_i c'_j c'_k c'_l) - \frac{1}{6} \sum_{i,j} \delta_{ij,2} v_2 c_i c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,n>2} \delta_{ij,n} \Omega_n^{ij}, \quad (23)$$

$$\lambda_i = T \ln \frac{c_i}{c'_i} + T \frac{1}{6} \sum_{s=1}^6 \sum_{\{j,k,l\} \in t_s^i} \ln \left(\frac{y_i^{ijkl} c'_i}{c_i} \right) + \frac{1}{3} \sum_j \delta_{ij,2} v_2 c_j + \sum_{j,n>2} \delta_{ij,n} \lambda_{ni}^{ij}. \quad (24)$$

Здесь величины Ω_n^{ij} и λ_{ni}^{ij} в последних суммах те же, что в (21), а обозначение t_s или t_s^i во втором слагаемом (23) или (24) указывает базисный тетраэдр, соответствующий одному из описанных выше шести вариантов s выбора базисных кластеров. При данном выборе s суммирование в (23) идет по всем тетраэдрам t_s в решетке, соответствующим этому выбору, а в (24) — по тем четырем t_s^i из них, которые содержат узел i . После этого результат как

в (23), так и в (24) усредняется по шести возможным вариантам s выбора кластеров. Величина Z_α в (23) с $\alpha = \{i, j, k, l\}$ есть статистическая сумма (17) тетраэдрического кластера, а y_i^α в (24) — активность (16) узла i в этом кластере. Так, если при записи $\alpha = \{i, j, k, l\}$ считать, что соседние пары индексов (i, j) , (j, k) , (k, l) и (l, i) соответствуют ближайшим узлам решетки, а «несоседние» пары индексов (i, k) и (j, l) — вторым соседям, то статистическая сумма Z_α имеет вид, аналогичный выражению [19, ф. (21)] для ГЦК-решетки:

$$Z_\alpha = 1 + \sum_p y_p^\alpha + \zeta_1 (y_i^\alpha y_j^\alpha + y_j^\alpha y_k^\alpha + y_k^\alpha y_l^\alpha + y_l^\alpha y_i^\alpha) + \zeta_2 (y_i^\alpha y_k^\alpha + y_j^\alpha y_l^\alpha) + \zeta_1^2 \zeta_2 (y_i^\alpha y_j^\alpha y_k^\alpha + y_j^\alpha y_k^\alpha y_l^\alpha + y_k^\alpha y_l^\alpha y_i^\alpha + y_l^\alpha y_i^\alpha y_j^\alpha) + \zeta_1^4 \zeta_2^2 y_i^\alpha y_j^\alpha y_k^\alpha y_l^\alpha. \quad (25)$$

Здесь $\zeta_1 = \exp(-\beta v_1)$, $\zeta_2 = \exp(-\beta v_2)$, индекс p равен i, j, k или l ; а зависимость величин y_p^α от заполнений $c_{p'}$ узлов в кластере определяется из системы уравнений (18). Так же, как и в случае ГЦК-решеток, описанном в [19] и [14], эта система четырех алгебраических уравнений для каждого тетраэдра α легко решается численно методом сопряженных градиентов. При слабом взаимодействии, $\beta v_n \ll 1$, выражения ТМКП (23) и (24), так же, как и в случае ППК (21), переходят в результаты приближения среднего поля (20).

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В ФАЗАХ $B2$ И $D0_3$

В этом разделе мы применим общие выражения (20)–(24) для расчетов термодинамических потенциалов фаз $B2$ и $D0_3$, используемых ниже при построении фазовых диаграмм. Структура этих фаз и выражения приближения среднего поля для их термодинамических потенциалов описаны, например, в [1–5, 13]. Приведем необходимые соотношения. Для однородной фазы $B2$ среднее заполнение c_i узла i с вектором решетки \mathbf{R}_i можно выразить через среднюю концентрацию c и параметр порядка η как

$$c_i = c + \eta \cos(\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{R}_i), \quad (26)$$

где $\mathbf{g}_1 = [111]2\pi/a$ — вектор сверхструктуры $B2$, a — постоянная ОЦК-решетки. Уравнение (26) описывает наличие в $B2$ -фазе двух подрешеток, a и b , сдвинутых друг относительно друга на вектор $[111]a/2$ (см. рис. 1), со следующими заполнениями узлов:

$$c_a = c + \eta, \quad c_b = c - \eta. \quad (27)$$

Структура $D0_3$ соответствует дальнейшему расщеплению «обогащенной» подрешетки фазы $B2$ (при $\eta > 0$ это подрешетка a) на две разные и наличие двух параметров порядка, η и ζ . При этом заполнения c_i можно записать в виде [13]

$$c_i = c + \eta \cos(\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{R}_i) + 2\zeta[\theta(\eta) \cos(\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{R}_i) + \theta(-\eta) \sin(\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{R}_i)], \quad (28)$$

где $\mathbf{g}_2 = [111]\pi/a$ — вектор сверхструктуры $D0_3$ и $\theta(x)$ — ступенчатая функция, равная единице при $x > 0$ и нулю при $x < 0$. Соотношение (28) описывает наличие трех подрешеток: a , b и c , с такими заполнениями:

$$c_a = c + \eta + 2\zeta, \quad c_b = c - \eta, \quad c_c = c + \eta - 2\zeta. \quad (29)$$

Так, если на рис. 1 узел a соответствует первой подрешетке в (29), то узлы b, d, e, \dots — второй, а узлы c, k, l, \dots — третьей. При полном упорядочении $D0_3$ имеем в (29): $\eta = \zeta = c$; $c_a = 4c$; $c_b = c_c = 0$, т. е. заполнена только первая подрешетка.

В приближении среднего поля (mean-field approximation, MFA) выражение для свободной энергии на один атом $f = F/N$ (где N — полное число атомов, т. е. узлов решетки) в фазе $B2$ по соотношениям (6), (20), (26) можно записать как

$$f_{B2}^{MFA} = T \frac{1}{2} (c_a \ln c_a + c'_a \ln c'_a + c_b \ln c_b + c'_b \ln c'_b) + \frac{1}{2} V_0 c^2 + \frac{1}{2} V_{\mathbf{g}_1} \eta^2, \quad (30)$$

где $c'_p = 1 - c_p$, а V_0 или $V_{\mathbf{g}_1}$ — фурье-компонента взаимодействия $v_{ij} = v(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$:

$$V_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (31)$$

для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ или $\mathbf{k} = \mathbf{g}_1$. При этом равновесное значение параметра порядка $\eta = \eta(c, T)$ для данных концентрации c и температуры T можно находить либо из условия равенства химических потенциалов подрешеток $\lambda_a = \lambda_b$, вычисленных по формуле (19), либо из эквивалентного условия минимальности свободной энергии (30) по η при данных c и T . Аналогично, для фазы $D0_3$ свободная энергия в приближении среднего поля дается выражением

$$f_{D0_3}^{MFA} = T \frac{1}{4} [c_a \ln c_a + c'_a \ln c'_a + 2(c_b \ln c_b + c'_b \ln c'_b) + c_c \ln c_c + c'_c \ln c'_c] + \frac{1}{2} V_0 c^2 + \frac{1}{2} V_{\mathbf{g}_1} \eta^2 + V_{\mathbf{g}_2} \zeta^2. \quad (32)$$

Здесь заполнения c_a , c_b и c_c связаны с параметрами порядка η и ζ равенствами (29); V_0 и $V_{\mathbf{g}_1}$ — те же, что в (30); $V_{\mathbf{g}_2}$ — фурье-компонента взаимодействия (31) для $\mathbf{k} = \mathbf{g}_2$. Равновесные значения $\eta(c, T)$ и $\zeta(c, T)$ находятся либо из условий равенства химических потенциалов подрешеток: $\lambda_a = \lambda_b = \lambda_c$, либо из эквивалентных условий минимальности свободной энергии (32) по η и ζ .

В приближении парных кластеров (pair cluster approximation, PCA) общие выражения для свободной энергии f и химического потенциала λ_p в подрешетке p для любой однородной фазы следуют из соотношений (6) и (21):

$$f^{PCA} = \omega + \sum_p \xi_p \lambda_p, \quad \omega = \sum_p \nu_p \left(\ln c'_p + \frac{1}{2} \sum_{q,n} z_{np}^q \Omega_n^{pq} \right), \quad (33)$$

$$\lambda_p^{PCA} = T \ln \frac{c_p}{c'_p} + \sum_{q,n} z_{np}^q \lambda_{np}^{pq}.$$

Здесь $\omega = \Omega/N$ — термодинамический потенциал на один атом; ν_p — доля узлов типа p в данной фазе; z_{np}^q — число узлов типа q в n -й координационной сфере узла p ; а Ω_n^{pq} и λ_{np}^{pq} даются выражениями Ω_n^{ij} и λ_{ni}^{ij} в формуле (21) при $c_i = c_p$ и $c_j = c_q$. При этом для фазы $B2$ индекс p в (33) в обозначениях (27) равен a или b ; $\nu_a = \nu_b = 1/2$; а ненулевые значения z_{np}^q , например, для первых четырех соседей n даются равенствами

$$z_{1a}^b = z_{1b}^a = 8, \quad z_{2a}^a = z_{2b}^b = 6, \quad (34)$$

$$z_{3a}^a = z_{3b}^b = 12, \quad z_{4a}^a = z_{4b}^b = 24.$$

Аналогично, для фазы $D0_3$ параметры ν_p и z_{np}^q в (33) в обозначениях (29) равны:

$$\nu_a = \nu_c = 1/4, \quad \nu_b = 1/2, \quad z_{1a}^b = z_{1c}^b = 8, \quad z_{1b}^a = z_{1b}^c = 4, \quad (35)$$

$$z_{2a}^c = z_{2c}^a = z_{2b}^b = 6, \quad z_{3a}^a = z_{3c}^c = z_{3b}^b = 12, \quad z_{4a}^a = z_{4c}^c = 24, \quad z_{4b}^a = z_{4b}^c = 12.$$

В тетраэдрическом методе кластерных полей (tetrahedron cluster approximation, TCA) вклады взаимодействий v_1 и v_2 первых и вторых соседей в выражениях (21) описываются вторым и третьим слагаемыми в (23) и (24). Для однородных фаз $B2$ и $D0_3$ это приводит к замене слагаемых с $n = 1$ и $n = 2$ в выражениях (33) для ω и λ_p на следующие:

$$\omega^{TCA}(v_1, v_2) = -T \ln (Z_a c'_i c'_j c'_k c'_l) - \frac{1}{6} \sum_{p,q} \nu_p z_{2p}^q v_2 c_p c_q, \quad (36)$$

$$\lambda_p^{TCA}(v_1, v_2) = 4T \ln \frac{y_p^\alpha c'_p}{c_p} + \frac{1}{3} \sum_q z_{2p}^q v_2 c_q, \quad (37)$$

где используются те же обозначения, что в (23) и (24). Если при этом узел i в тетраэдрическом кластере α в (36) и (37) соответствует подрешетке a в (27) и (29), то в фазе $B2$ заполнения c_i, c_j, c_k и c_l связаны с c_a и c_b формулами $c_i = c_k = c_a, c_j = c_l = c_b$; а в фазе $D0_3$ — $c_i = c_a, c_j = c_l = c_b, c_k = c_c$.

Рассмотрим теперь спинодали для упорядочений $B2$ или $D0_3$ (для краткости: $B2$ - или $D0_3$ -спинодали), т. е. кривые $T = \theta(c)$ в плоскости c, T , ограничивающие область устойчивости сплава относительно этих упорядочений. Общим условием устойчивости распределения заполнений $\{c_{i0}\}$ относительно возникновения концентрационной волны со сверхструктурным вектором \mathbf{k}_s , т. е. малых флуктуаций δc_i вида

$$\delta c_i = c_i - c_{i0} = \eta_s \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_i), \quad (38)$$

является положительность коэффициента при η_s^2 в разложении свободной энергии $F\{c_i\}$ по δc_i при малых η_s . Условие обращения этого коэффициента в нуль дает уравнение для спинодали упорядочения:

$$\sum_{i,j} S_{ij} \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_i) \cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_j) = 0, \quad (39)$$

где производные $S_{ij} = \partial^2 F / \partial c_i \partial c_j$, называемые ниже «матрица термодинамических жесткостей» или просто «жесткости», вычисляются для исходного состояния $\{c_i\} = \{c_{i0}\}$. Для $B2$ -спинодали это состояние есть неупорядоченная ОЦК-фаза $A2$, в которой величины S_{ij} зависят только от относительного расстояния $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$; \mathbf{k}_s есть вектор \mathbf{g}_1 из (26); значения $\cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_i)$ равны 1 или -1 ; и уравнение спинодали (39) сводится к условию обращения в нуль фурье-компоненты $S_{\mathbf{k}}$ функции $S_{ij} = S(\mathbf{r}_{ij})$ для $\mathbf{k} = \mathbf{g}_1$:

$$\sum_{\mathbf{r}} S(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{r}) = 0. \quad (40)$$

Для $D0_3$ -спинодали исходное состояние есть фаза $B2$; \mathbf{k}_s — вектор \mathbf{g}_2 в (28), а множитель $\cos(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_i)$ в (38) и (39) обращается в нуль во всех узлах «обедненной» подрешетки b в (26) и (27). Поэтому уравнение (39) здесь можно записать в виде

$$\sum_{\mathbf{r}_a} S(\mathbf{r}_a) \cos(\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{r}_a) = 0, \quad (41)$$

где суммирование ведется только по векторам обогашенной подрешетки $\mathbf{r}_a = \mathbf{R}_a^b - \mathbf{R}_0^a$ фазы $B2$.

Приведем явный вид уравнений для спинодалей в рассматриваемых приближениях. В случае приближения среднего поля из соотношений (6) и (20) для жесткостей S_{ij} имеем

$$S_{ij}^{MFA} = \delta_{ij} \left(\frac{T}{c_i c'_i} \right) + \delta_{ij,n} v_n. \quad (42)$$

Подставляя это значение S_{ij} в уравнения (40) и (41), получаем известные выражения приближения среднего поля для спинодалей упорядочения $\theta(c)$, см., например, [23]:

$$\begin{aligned} \theta_{B2}^{MFA} &= (-V_{\mathbf{g}_1}) c c' = \\ &= (8v_1 - 6v_2 - 12v_3 + 24v_4) c(1 - c), \\ \theta_{D0_3}^{MFA} &= (-V_{\mathbf{g}_2}) c_a c'_a = \\ &= (6v_2 - 12v_3)(c + \eta)(1 - c - \eta). \end{aligned} \quad (43)$$

Здесь $V_{\mathbf{g}_1}, V_{\mathbf{g}_2}$ и c_a — те же, что в (30), (32) и (27), и для иллюстрации здесь и ниже явные уравнения для спинодалей приводятся для моделей со взаимодействиями v_n до четвертых соседей включительно. Формулы (43) показывают, в частности, что рост отношения v_2/v_1 приводит к подавлению $B2$ -упорядочения, а отрицательные значения константы v_3 (характерные для обсуждаемых ниже моделей сплавов Fe–Al) способствуют как $B2$ -, так и $D0_3$ -упорядочению.

Общие выражения для жесткостей S_{ij} в методе кластерных полей рассматривались в работе [6] и даются формулами [6, ф. (10), (11)]. В приближении парных кластеров «приведенные» жесткости βS_{ij} имеют вид [6, ф. (23)]:

$$\beta S_{ij}^{PCA} = \delta_{ij} \left(\frac{1}{c_i c'_i} + \sum_{k,n} a_n^{ik} \right) - \frac{\delta_{ij,n} f_n}{R_n^{ij}}. \quad (44)$$

Здесь f_n и R_n^{ij} — те же, что в (22), а a_n^{ij} выражается через них таким образом:

$$a_n^{ij} = 4c_j c'_j f_n^2 / R_n^{ij} [(R_n^{ij} + 1)^2 - f_n^2 (c_i - c_j)^2]. \quad (45)$$

Подстановка выражения (44) в общие формулы (40) и (41) дает уравнения ППК для $B2$ - и $D0_3$ -спинодалей. Так, для моделей со взаимодействием до четвертых соседей $B2$ -спинодаль θ_{B2}^{PCA} определяется уравнением

$$\begin{aligned} &\frac{1}{cc'} + (8a_1 + 6a_2 + 12a_3 + 24a_4) + \\ &+ 8 \frac{f_1}{R_1} - 6 \frac{f_2}{R_2} - 12 \frac{f_3}{R_3} + 24 \frac{f_4}{R_4} = 0, \end{aligned} \quad (46)$$

где $a_n = 4cc'f_n^2/R_n(R_n + 1)^2$, $R_n = (1 + 4cc'f_n)^{1/2}$. Уравнение ППК для $D0_3$ -спинодали $\theta_{D0_3}^{PCA}$ в той же модели согласно (41) имеет вид

$$\frac{1}{c_a c'_a} + (8a_1^{ab} + 6a_2^{aa} + 12a_3^{aa} + 24a_4^{ab}) + 6\frac{f_2}{R_2^{aa}} - 12\frac{f_3}{R_3^{aa}} = 0, \quad (47)$$

где величины a_n^{ij} и R_n^{ij} с i и j , равными a или b , определяются равенствами (45), (22) и (27). При слабом взаимодействии, $\beta v_n \ll 1$, соотношения ППК (46) и (47) переходят в уравнения приближения среднего поля (43).

При переходе от ППК к ТМКП вклады в жесткости от взаимодействий первых и вторых соседей v_1 и v_2 , т.е. члены с $n = 1$ и $n = 2$ в (44), нужно заменять на вклад $S_{ij}(v_1, v_2) = \partial\lambda_i(v_1, v_2)/\partial c_j$, соответствующий производным от второго и третьего слагаемых в (24). Поскольку рассматриваемые фазы $B2$ и $D0_3$ имеют кубическую симметрию, вид уравнений (40) и (41) не зависит от выбора варианта s разбиения на кластеры в (24), так что индекс « s » и усреднение по s можно опускать. Используя для нахождения производных $\partial\lambda_i(v_1, v_2)/\partial c_j$ формулу [6, ф. (11)], получим для данного вклада

$$\beta S_{ij}^{TCA}(v_1, v_2) = \delta_{ij} \left(\sum_{k,l,m \in i} S_{ii}^{iklm} - \frac{4}{c_i c'_i} \right) + \delta_{ij,1} S_{ij}^{ijkl} + \delta_{ij,2} \left(S_{ij}^{ijkl} + \frac{\beta v_2}{3} \right), \quad (48)$$

где матрица S_{ij}^α для кластера α обратна матрице $A_{ij} = \partial c_i / \partial \ln y_j^\alpha$:

$$S_{ij}^\alpha = (A^{-1})_{ij}, \quad A_{ij} = \delta_{ij} c_i c'_i + (1 - \delta_{ij}) \left(\frac{y_i^\alpha y_j^\alpha}{Z_\alpha} - c_i c_j \right). \quad (49)$$

Подстановка выражения (48) в соотношения (40) и (41) дает уравнения ТМКП для $B2$ - и $D0_3$ спинодалей. Так, в модели взаимодействия до четвертых соседей уравнение для θ_{B2}^{TCA} вместо (46) принимает вид

$$\frac{1}{cc'} + 4 \left(S_{11}^\alpha - \frac{1}{cc'} - 2S_{12}^\alpha + S_{13}^\alpha \right) + (12a_3 + 24a_4) + 2v_2 - 12\frac{f_3}{R_3} + 24\frac{f_4}{R_4} = 0. \quad (50)$$

Здесь матричные элементы S_{ij}^α вычисляются по соотношениям (49), в которых узлы i, j, k, l кластера α нумеруются как 1, 2, 3, 4, а их заполнения $c_1=c_2=c_3=c_4=c$ соответствуют неупорядоченной фазе $A2$. Аналогично, уравнение ТМКП для $D0_3$ -спинодали $\theta_{D0_3}^{TCA}$ в той же модели вместо (47) имеет вид

$$\frac{1}{c_a c'_a} + 4 \left(S_{11}^\alpha - \frac{1}{c_a c'_a} - S_{13}^\alpha \right) + (12a_3^{aa} + 24a_4^{ab}) - 2v_2 - 12\frac{f_3}{R_3^{aa}} = 0, \quad (51)$$

где узлы 1, 2, 3, 4 кластера α имеют заполнения $c_1 = c_3 = c_a$ и $c_2 = c_4 = c_b$ со значениями c_a и c_b из (27), соответствующими $B2$ -фазе.

5. РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ СПЛАВОВ Fe-Al

Ниже мы исследуем точность описанных методов приближения среднего поля, ППК и ТМКП при расчетах фазовых диаграмм с упорядочениями типа $B2$ и $D0_3$ в ОЦК-решетке. Для этого будем сравнивать результаты таких расчетов друг с другом и с имеющимися расчетами методом Монте-Карло [1, 2].

Как уже отмечалось, точность аналитических методов резко зависит от типа взаимодействий в исследуемой системе. В этом разделе мы рассмотрим модели сплавов типа Fe-Al, для которых взаимодействия, определяющие упорядочения, имеют достаточно большой радиус действия. В таблице приведены имеющиеся в литературе оценки приведенных констант взаимодействий $v'_n = v_n/v_1$ для этих сплавов. Модели I, II и III предложены Шмид и Биндером [2] на основе анализа данных о диффузном рассеянии в сплавах Fe-Al, полученных соответственно в работах [7], [8] и [9]; а модель IV предложена Хасакой [5] на основе подгонки наблюдаемой фазовой диаграммы Fe-Al к расчетам в приближении

Приведенные взаимодействия $v'_n = v_n/v_1$ для рассматриваемых моделей сплавов Fe-Al

Модель	I	II	III	IV	V
Источник	[2, 7]	[2, 8]	[2, 9]	[5]	[12]
v'_2	0.07	0.081	0.167	0.184	-0.8
v'_3	-0.23	-0.305	-0.208	-0.844	-0.5
v'_4	-0.11	-	-	-	-

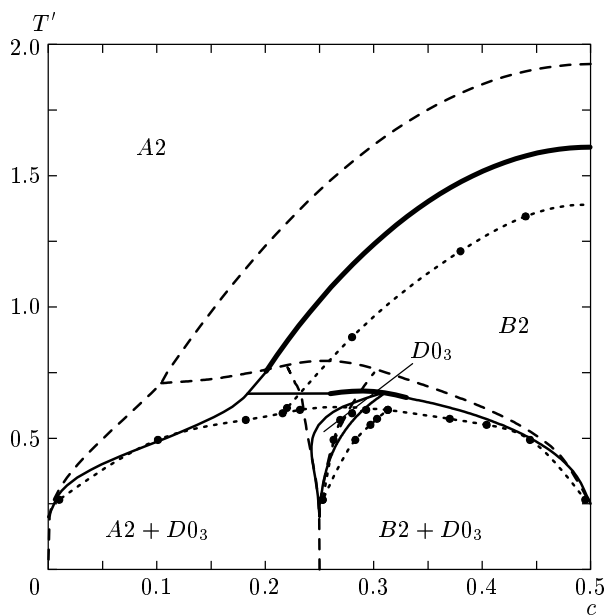


Рис. 2. Фазовые диаграммы c, T' (где $T' = T/v_1$ — приведенная температура) бинарного ОЦК-сплава A_cB_{1-c} , вычисленные для модели I, указанной в таблице. Здесь и ниже штриховая линия соответствует приближению среднего поля (ПСП); пунктир — приближению парных кластеров (ППК); сплошная линия — тетраэдрическому методу кластерных полей (ТМКП). При этом для моделей I, II, III, IV и V из таблицы результаты ППК и ТМКП, приведенные соответственно на рис. 2, 3, 4, 5 и 6, с графической точностью совпадают. Точки соответствуют расчетам по методу Монте-Карло [2]

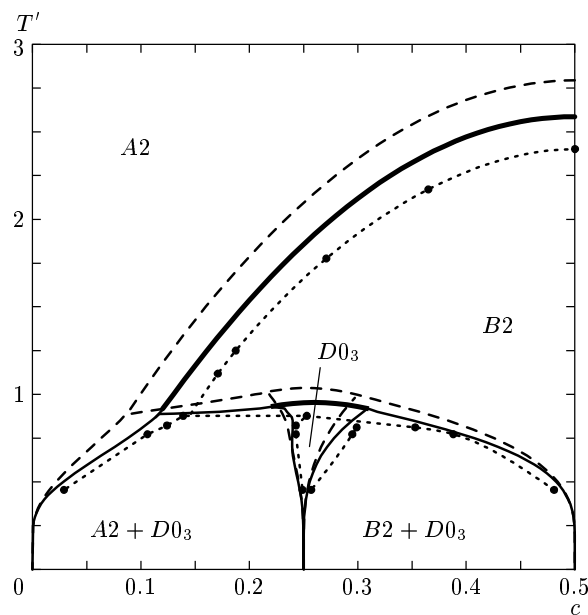


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для модели II в таблице

среднего поля. При этом мы не будем учитывать магнитные взаимодействия, обсуждавшиеся Шмид и Биндером [2], поскольку их наличие несущественно для изучаемых нами вопросов. При сравнении же с расчетами [2] мы будем рассматривать только область малых концентраций магнитных атомов (т.е. область $x < 0.5$ в сплавах Fe_xAl_{1-x}), в которой вклады магнитных взаимодействий, рассматривавшиеся в [2], по-видимому, пренебрежимо малы. Кроме того, мы рассмотрим также модель V, использованную в [12], которая соответствует наличию на фазовой диаграмме широкой двухфазной области A2–B2, много более широкой, чем в реальных сплавах Fe–Al, поскольку эта модель иллюстрирует особенности фазовых превращений в системах такого типа [12].

Результаты расчетов фазовых диаграмм для моделей I–V показаны на рис. 2–6. Обсудим их сначала для «реалистических» моделей I–III, полученных

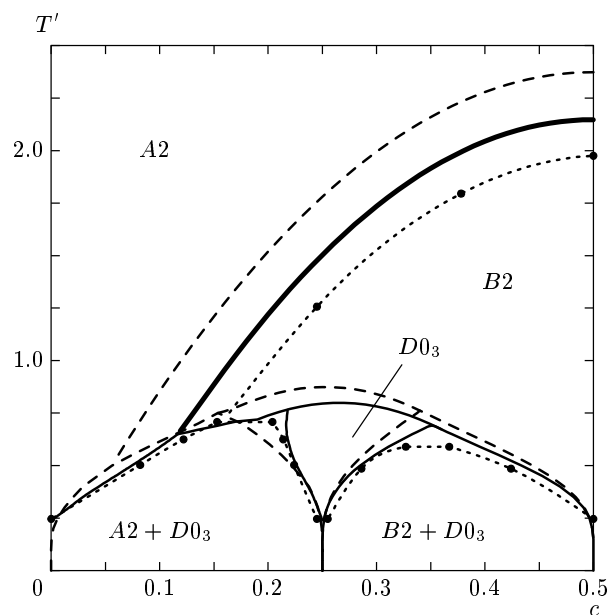


Рис. 4. То же, что на рис. 2, но для модели III в таблице

из прямых экспериментальных оценок констант взаимодействий [7–9]. Для всех этих трех моделей результаты, представленные на рис. 2, 3, 4, качественно сходны, и их сравнение позволяет сделать следующие выводы.

1. Расчеты в приближении среднего поля мо-

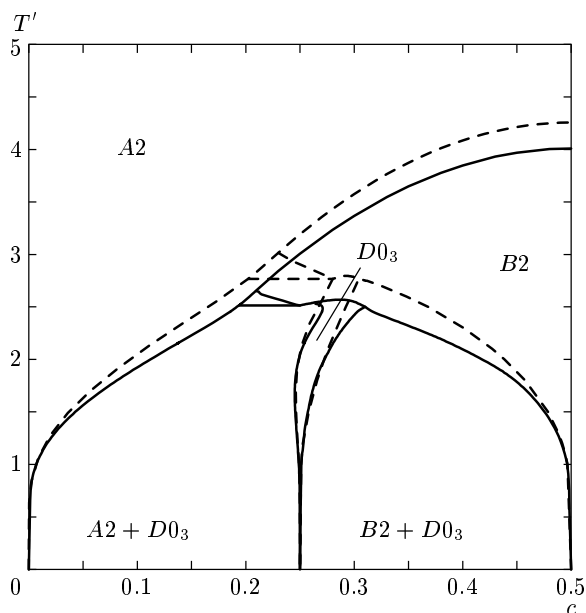


Рис. 5. То же, что на рис. 2, но для модели IV в таблице, и без расчетов по методу Монте-Карло

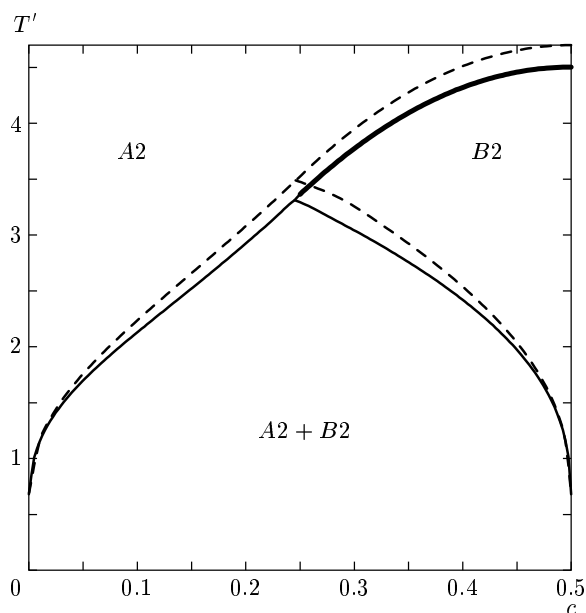


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но для модели V в таблице

гут приводить к заметным ошибкам даже для систем с достаточно протяженными взаимодействиями, прежде всего, к завышению вычисленных температур фазового перехода второго рода $A2 \rightarrow B2$, т. е. к завышению положения $B2$ -спинодали $\theta_{B2}(c)$ на фазовой диаграмме (c, T) . Так, если характе-

ризовать это завышение относительной погрешностью δ_c в величине критической температуры T_c (т. е. максимума спинодали θ_{B2}) относительно его значения T_c^{MC} , найденного методом Монте-Карло: $\delta_c^{MFA} = (T_c^{MFA} - T_c^{MC}) / T_c^{MC}$, то погрешности δ_c^{MFA} для моделей I, II и III составляют соответственно 40 %, 16 % и 20 %.

2. Использование приближения парных кластеров позволяет заметно уточнить описание сравнительно с приближением среднего поля. Так, в ППК введенная выше погрешность в критической температуре, т. е. величина $\delta_c^{PCA} = (T_c^{PCA} - T_c^{MC}) / T_c^{MC}$, для моделей I, II и III равна соответственно 17 %, 8 % и 8 %, т. е. является в 2–2.5 раза меньшей, чем в приближении среднего поля. Таким образом, использование ППК здесь позволяет существенно повысить точность расчетов по сравнению с приближением среднего поля без сколько-нибудь заметного усложнения вычислений.

3. Для всех рассмотренных моделей результаты приближения парных кластеров и тетраэдрического метода кластерных полей (ППК и ТМКП) практически совпадают. Это связано с малостью взаимодействий v_2 , т. е. отношений v_2/T_c для этих моделей, вследствие чего вклад v_2 эффективно описывается в приближении среднего поля, так что выражения ТМКП эффективно переходят в ППК.

4. С понижением температуры T точность обсуждаемых приближенных методов для рассматриваемых моделей обычно повышается. В связи с этим фазовые равновесия, включающие фазу $D0_3$, описываются точнее, чем переходы $A2 \rightarrow B2$, особенно при использовании ППК или ТМКП.

Для модели IV «притяжение» третьих соседей ($-v_3$), способствующее упорядочению, является много большим, чем для моделей I–III. Поэтому точность даже простого приближения среднего поля (а тем более ППК) здесь, видимо, достаточно высока, а разность погрешностей δ_c^{MFA} и δ_c^{PCA} оказывается в 2–3 раза меньшей, чем для моделей I–III. Для модели V (в отличие от моделей I–IV) оба взаимодействия ближайших соседей, v_2 и v_3 , не малы и отрицательны, т. е. способствуют $B2$ -упорядочению. Поэтому точность и приближения среднего поля, и ППК здесь, видимо, весьма высока, а разность δ_c^{MFA} и δ_c^{PCA} составляет всего 4 %, т. е. является в 3–5 раз меньшей, чем для моделей I–III. При этом обсуждавшиеся выше результаты для моделей I–III позволяют ожидать, что точные температуры переходов T_{ex} для моделей IV и V отличаются от вычисленных в ППК значений T_{PCA} не более, чем T_{PCA} от T_{MFA} : $(T_{PCA} - T_{ex}) \lesssim (T_{MFA} - T_{PCA})$.

6. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДЛЯ СИСТЕМ С КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМИ И КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

В этом разделе мы рассмотрим модели ОЦК-сплавов, в которых приведенные «отталкивательные» взаимодействия вторых соседей $v'_2 = v_2/v_1$ относительно велики, а другие взаимодействия v'_n , способствующие упорядочению, отсутствуют или малы. Как уже отмечалось, в таких системах конкуренция взаимодействий v_2 и v_1 приводит к затруднению перехода и понижению приведенных температур упорядочения $T' = T/v_1$, вследствие чего в области перехода важны корреляции заполнения первых и вторых соседей.

Отметим, что, в отличие от рассмотренных выше моделей сплавов типа Fe–Al, прямых экспериментальных указаний на существование ОЦК-сплавов обсуждаемого здесь типа пока нет. Модель с $v'_2 = 0.5$, $v'_n = 0$ была предложена в свое время только на основе соображений «простоты» и расчетов в простейшем приближении среднего поля [4], давших фазовую диаграмму, сходную с наблюдаемой в сплавах Fe–Si. Однако последующие расчеты МВК и Монте-Карло [18, 1] показали, что точная фазовая диаграмма для этой модели не слишком похожа на наблюдаемую. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные о взаимодействиях в металлических сплавах указывают на наличие в них, как правило, достаточно сильных взаимодействий третьих и более удаленных соседей, существенно влияющих на вид фазовых диаграмм [6–11, 14]. Поэтому в рассматриваемых ниже моделях масштаб обсуждаемых корреляций, возможно, существенно завышен сравнительно с реальными сплавами.

Будем для краткости называть модели взаимодействия двух ближайших соседей с $v_1 > v_2 \geq 0$, $v_{n>2} = 0$ « v'_2 -моделями». Наши расчеты фазовых диаграмм v'_2 -моделей с использованием приближения среднего поля, ППК и ТМКП, иллюстрируемые рис. 7–9, позволяют сделать такие выводы.

1. При малых значениях $v'_2 \lesssim 0.15$ фазовые диаграммы v'_2 -моделей в ППК и ТМКП практически совпадают, так же, как и для обсуждавшихся выше моделей сплавов Fe–Al. При этом использование ППК (или ТМКП) позволяет существенно уточнять результаты простого приближения среднего поля. Так, для $v'_2 = 0$, т. е. при взаимодействии только ближайших соседей, введенные выше погрешности $\delta_c = (T_c - T_c^{MC})/T_c^{MC}$ для приближения среднего

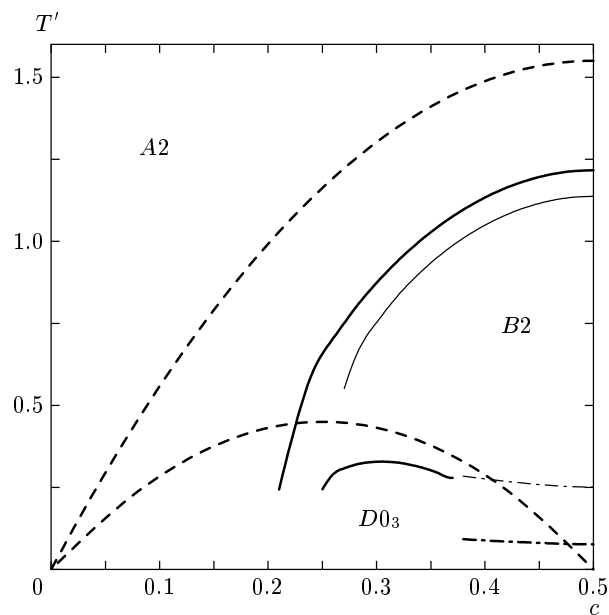


Рис. 7. То же, что на рис. 5, но для модели с $v'_2 = v_2/v_1 = 0.3$, и $v_{n>2} = 0$. Штрихпунктирные линии показывают положение точек антикюри

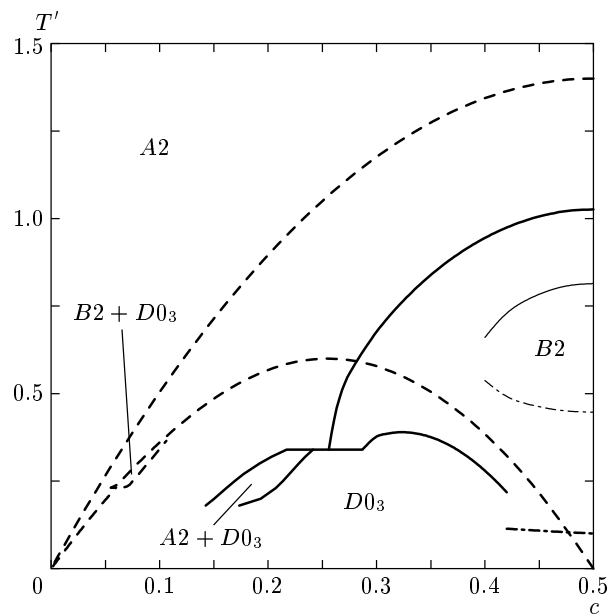


Рис. 8. То же, что на рис. 7, но для модели с $v'_2 = 0.4$, $v_{n>2} = 0$

поля и ППК равны соответственно 0.26 и 0.09, т. е. ошибка для ППК здесь втрое меньше, чем для приближения среднего поля.

2. При больших $v'_2 \gtrsim 0.25$ точность ППК начинает резко уменьшаться и становится существенно

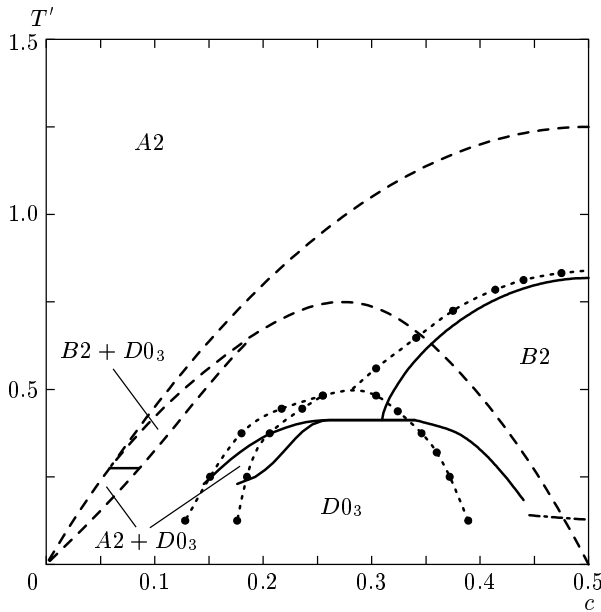


Рис. 9. То же, что на рис. 7, но для модели с $v'_2 = 0.5$, $v_{n>2} = 0$. Точки соответствуют расчетам по методу Монте-Карло [1]

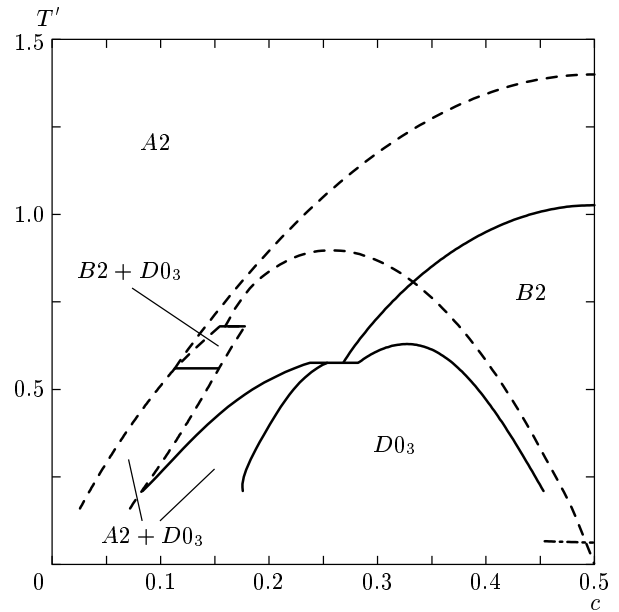


Рис. 10. То же, что на рис. 7, но для модели с $v'_2 = 0.5$, $v'_3 = -0.05$, и $v_{n>3} = 0$

ниже, чем для ТМКП. Это иллюстрируется, в частности, рис. 3 и 4. При этом ППК занижает область стабильности упорядоченных фаз как со стороны высоких температур (вычисленные спинодали θ_{B2}^{PCA} лежат ниже θ_{B2}^{TCA}), так и со стороны низких температур, где при этом резко проявляются упоминавшиеся точки антикюри T_{ac} , соответствующие (фиктивному) исчезновению упорядоченной фазы.

Отметим, что точки антикюри для v'_2 -моделей в ППК (как и в ТМКП) присутствуют при всех $v'_2 > 0$. Однако при малых v'_2 значения T_{ac} весьма малы по сравнению с критической температурой T_c . Так, для $v'_2 = 0.1$ приведенная критическая температура $T'_c = T_c/v_1 \approx 1.6$, а приведенные значения $T'_{ac} = T_{ac}/v_1$ для концентраций c от 0.2 до 0.5 в ППК меняются от $T'_{ac} \approx 0.2$ до $T'_{ac} = 0.1$ (а в ТМКП — от $T'_{ac} \approx 0.1$ до $T'_{ac} = 0.03$). Поэтому для физически интересной области температур $T/T_c \gtrsim 0.3$ наличие точек антикюри при малых значениях v'_2 несущественно.

Однако при немалых $v'_2 \gtrsim 0.25$ значения температур антикюри T_{ac}^{PCA} резко растут и ППК становится неприменимым для описания v'_2 -моделей. В частности, при значениях $v'_2 \geq 0.421$ упорядоченная B2-фаза в ППК вообще не появляется. Это иллюстрируется расчетами, представленными на рис. 7–9.

3. В расчетах ТМКП точки антикюри для v'_2 -мо-

делей также присутствуют. Однако значения T_{ac} здесь намного меньше, чем в ППК, и для всех рассматриваемых $v'_2 \leq 0.5$ эти значения малы по сравнению с критической температурой T_c . Это иллюстрируется рис. 7–9. При этом рис. 9 показывает, что для $v'_2 = 0.5$ найденная в ТМКП фазовая диаграмма при всех не слишком низких $T \gtrsim 0.3T_c$ неплохо согласуется с расчетами Монте-Карло [1], хотя при меньших $T \lesssim 0.2T_c$ уже становятся заметны погрешности, связанные с наличием точек антикюри. Рисунок 9 показывает также, что расчеты приближения среднего поля для данной модели приводят не только к количественным, но и к качественным искажениям вида фазовой диаграммы, а ППК здесь, как отмечалось, совсем неприменимо.

Заметим теперь, что при больших v'_2 наличие даже относительно малых взаимодействий более удаленных соседей, способствующих упорядочению, может существенно менять фазовые диаграммы по сравнению с «чистыми» v'_2 -моделями. Так, рис. 10 показывает, что добавление к v'_2 -модели с $v'_2 = 0.5$ весьма слабого «притяжения», соответствующего $v'_3 = -0.05$, приводит к заметному расширению области стабильности упорядоченных фаз, так же, как и к уменьшению методических трудностей с точкой антикюри: отношения T_{ac}/T_c при этом уменьшаются более чем вдвое. Как отмечено выше (и иллюстрируется значениями v'_n в таблице), наличие таких способствующих упорядочению взаимодействий

удаленных соседей типично для всех экспериментально исследованных сплавов. Поэтому есть все основания ожидать, что если обсуждаемые сплавы с немалыми v'_2 и существуют в природе, то в них присутствует также и заметное «притяжение» более удаленных соседей, и тогда точность обсуждаемого ТМКП для них должна быть существенно выше, чем для v'_2 -модели на рис. 9.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты данной работы. Развитые ранее кластерные методы описания термодинамических свойств сплавов обобщены на случай неоднородных и неравновесных атомных распределений. Предложен тетраэдрический метод кластерных полей (ТМКП) для ОЦК-решеток, который позволяет адекватно описывать также и сплавы с сильными короткодействующими и конкурирующими взаимодействиями, затрудняющими упорядочения. Исследована точность различных статистических методов при описании фазовых диаграмм ОЦК-сплавов с упорядочениями типа $B2$ и $D0_3$: приближения среднего поля (ПСП), приближения парных кластеров (ППК), а также ТМКП, развитого в настоящей работе. Результаты расчетов разными методами сравниваются друг с другом и с имеющимися расчетами методом Монте-Карло. Найдено, что точность различных методов резко зависит от типа взаимодействий в системе, прежде всего от наличия упомянутых конкурирующих взаимодействий и корреляций, затрудняющих упорядочение. Показано, что в отсутствие таких корреляций, в частности, для сплавов типа Fe–Al с протяженными взаимодействиями, использование ППК позволяет существенно уточнять результаты простого ПСП без сколько-нибудь заметного усложнения вычислений. При этом сравнение с имеющимися расчетами методом Монте-Карло позволяет давать реалистические оценки точных температур переходов, исходя из значений этих температур, вычисленных в ПСП и ППК. В системах с короткодействующими и конкурирующими взаимодействиями использование как ПСП, так и ППК может резко искажать вид фазовых диаграмм. В то же время применение ТМКП позволяет и в этих случаях достаточно точно рассчитывать фазовые диаграммы для физически интересных значений температуры и концентрации.

При этом учет взаимодействий третьих и более удаленных соседей, которые в реальных сплавах обычно достаточно заметны, по-видимому, будет приводить к повышению точности ТМКП по сравнению с расчетами, описанными в настоящей работе.

Авторы благодарны В. Ю. Добрецову и К. Д. Белашченко за полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 00-02-17692, 00-15-96709).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Dünweg and K. Binder, *Phys. Rev. B* **36**, 6935 (1987).
2. F. Schmid and K. Binder, *Phys. Rev. B* **46**, 13553 (1992).
3. S. V. Semenovskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)* **64**, 291 (1974).
4. G. Inden, *Acta Metall.* **22**, 945 (1974).
5. M. Hasaka, *Trans. JIM* **21**, 660 (1980).
6. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamyshenko, *J. Phys. F* **18**, 1641 (1988).
7. W. Schweika, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **166**, 249 (1990).
8. V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, A. Finel, and O. Schaerpf, *J. de Phys.* **11**, 247 (1991).
9. V. Pierron-Bohnes, S. Lefebvre, M. Bessiere, and A. Finel, *Acta Metall.* **38**, 2701 (1991).
10. A. Finel, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), p. 495.
11. R. V. Chepulsii and V. N. Bugaev, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8771 (1998).
12. V. Yu. Dobretsov, V. G. Vaks, and G. Martin, *Phys. Rev. B* **54**, 3227 (1996).
13. K. D. Belashchenko, G. D. Samolyuk, and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10567 (1999).
14. K. D. Belashchenko, V. Yu. Dobretsov, I. R. Pankratov, G. D. Samolyuk, and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10593 (1999).

15. I. R. Pankratov and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 6031 (2001).
16. K. D. Belashchenko, I. R. Pankratov, G. D. Samolyuk, and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 565 (2002).
17. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
18. R. Kikuchi and C. M. van Baal, *Scripta Met.* **8**, 425 (1974).
19. В. Г. Вакс, Г. Д. Самолюк, *ЖЭТФ* **115**, 158 (1999).
20. В. Г. Вакс, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 447 (1996).
21. К. Д. Belashchenko and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1965 (1998).
22. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, *ЖЭТФ* **67**, 1082 (1974).
23. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ* **32**, 1368 (1957).