


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

На правах рукопису



ХОХЛОВ Юрій Михайлович

УДК 539.2:541.123

**МІКРОСКОПІЧНА ТЕОРІЯ БІНАРНИХ СПЛАВІВ
З ВРАХУВАННЯМ СТАТИЧНИХ ЗМІЩЕНЬ АТОМІВ**

01.04.02 — теоретична фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ — 1997

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760866 (X)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Науковий керівник — доктор фізико-математичних наук, професор
ГУРСЬКИЙ Зіновій Олександрович

Офіційні опоненти — доктор фізико-математичних наук, професор
РЕПЕЦЬКИЙ Станіслав Петрович

— доктор фізико-математичних наук, професор
ЛУКІЯНЕЦЬ Богдан Антонович

Провідна організація — Львівський державний університет
ім. Івана Франка

Захист відбудеться "12" лютого 1997 року о "15³⁰" годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.18.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 290011 м. Львів-11, вул. Свєнціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 290026 м. Львів-26, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано "9" січня 1997 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фіз.-мат. наук

Т.Є.Крохмальський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Обчислення термодинамічних властивостей сплавів на мікроскопічному рівні належить до тих завдань сучасної теорії твердого тіла, які залишаються нерозв'язаними і по сьогоднішній день. Для його вирішення використовуються конструкційний підхід, аналітична теорія та методи комп'ютерного моделювання [1-2]. Кожен із цих напрямків має свої переваги та обмеження. Наприклад, у конструкційному підході складові вільної енергії сплаву - ентропія та внутрішня енергія - обчислюються за допомогою різних, не пов'язаних між собою методів. Об'єктами аналітичної теорії є моделі з короткосяжними потенціалами, які далеко не завжди адекватні реальним сплавам, оскільки радіус дії ефективних міжатомних потенціалів у металах охоплює не менше п'яти-десяти координаційних сфер. Розрахувати вільну енергію сплаву методами комп'ютерного моделювання дуже важко, бо катастрофічно зростають затрати машинного часу. Тому і в комп'ютерному експерименті внутрішня енергія та ентропія системи обчислюються незалежними методами.

Розвинення такого підходу, який дозволяв би послідовно обчислити статистичну суму (вільну енергію) сплаву в межах одного методу є актуальним.

Відомо, що утворення сплаву супроводжується появою локальних статичних спотворень ґратки: у кристалічній ґратці з'являється поле мікроскопічних локальних пружних натягів. Сплав реагує на появу цього поля двояким чином: іони починають відхилятися від положень рівноваги, притаманних ідеальній ґратці (породжуються локальні статичні зміщення (СЗ) іонів відносно вузлів "середньої ідеальної ґратки"), а повністю хаотичний розподіл іонів двох сортів стає метастабільним і у сплаві виникає певний ступінь близького порядку.

СЗ атомів суттєво впливають на термодинаміку і кінетику фазових перетворень типу впорядкування і розпаду внутрішнє тертя, утворення кластерів, старіння твердих розчинів тощо.

СЗ атомів визначають залежність рівноважного періоду ґратки сплаву від концентрації, їх вплив на інтенсивність розсіяння рентгенівських променів та нейтронів може бути істотним, особливо в області температур фазових переходів, див. [3].

Цей далеко не повний перелік фактів свідчить про очевидну необхідність врахування СЗ атомів при побудові мікроскопічної теорії сплавів.

Феноменологічна теорія СЗ атомів у сплавах найпоширеніше викладена в роботах [1,3]. Її ідеї виявилися дуже плідними для інтерпретації експериментів, пов'язаних із вивченням ефектів близького порядку в багатокомпонентних розчинах [4]. Однак результати та висновки цієї теорії є застосовними лише у довгохвильовій межі. Крім того, залишається нерозв'язаною проблема обчи-

слення фур'є-компонент (амплітуд) СЗ атомів у всій області значень хвильового вектора в першій зоні Бріллюена, див. [3] та цитовану в ній літературу. Запропонований у [4] спосіб знаходження амплітуд СЗ атомів спирається на використання експериментальної інформації про модулі пружності та залежність періоду ґратки сплаву від концентрації. З одного боку, детальна інформація про ці властивості доступна далеко не для всіх бінарних систем, а з другого – запропонована в [4] методика застосовна тільки у довгохвильовій області.

Таким чином, побудова мікроскопічної теорії СЗ атомів у сплаві є актуальним завданням загальної проблеми – квантово-статистична теорія бінарних сплавів із перших принципів.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України згідно плану робіт по темі № 01.910 002363 “Розробка мікроскопічної теорії термодинамічних та електронних властивостей неупорядкованих сплавів”.

Метою роботи є:

- розвинення нового підходу для обчислення вільної енергії бінарних сплавів заміщення на основі методу колективних змінних;
- дослідження діаграм стану порядок-безлад бінарних сплавів заміщення методом колективних змінних;
- опис на мікроскопічному рівні термодинамічних властивостей сплавів із врахуванням локальних статичних зміщень атомів.

Наукова новизна. У роботі вперше на мікроскопічному рівні:

- врахувана статистична сума бінарного сплаву заміщення для випадку, коли явно беруться до уваги локальні статичні зміщення атомів;
- розвинена схема розрахунку із перших принципів амплітуд статичних зміщень атомів для всіх значень хвильового вектора у першій зоні Бріллюена;
- вивчено вплив просторових кореляцій атомів (близького порядку) на амплітуди СЗ атомів сплаву;
- досліджений та проаналізований внесок ефектів, зумовлених статичними зміщеннями атомів, у термодинамічні властивості сплавів.

Наукова і практична цінність. Підхід, розвинений у роботі на основі методів колективних змінних та псевдопотенціалів, дає змогу:

- розрахувати в рамках єдиної концепції термодинамічні властивості бінарних сплавів у широкому інтервалі значень для температури та концентрації сплаву і без використання феноменології досягнути узгодження із експериментальними даними;
- встановити межі застосовності відомих у літературі методів, зокрема, ме-

тоду статичних концентраційних хвиль для опису діаграм стану сплавів полівалентних металів;

- сформулювати умови, в яких випадках (для якої домішки) статичні зміщення у гратці сплаву будуть малими.

Запропонований у роботі метод досліджень на мікроскопічному рівні термодинамічних властивостей сплавів може бути узагальнений на випадок багатоконпонентних сплавів заміщення та сплавів втілення.

На захист виносяться такі положення:

1. Модифікація методу колективних змінних, яка полягає у впровадженні в яacobіан переходу від вузлових до колективних змінних різниці потенціалів взаємодій пар одноіменних іонів компонентів сплаву. Це дало змогу досягнути узгодженості рівнянь, які визначають різницю хімічних потенціалів компонентів сплаву та одночастинкову функцію розподілу.
2. Розвинення методики обчислення великої статистичної суми та вільної енергії бінарного сплаву заміщення методом колективних змінних, коли явним чином враховуються локальні статичні зміщення гратки і неявно теплові коливання атомів.
3. Коректний спосіб знаходження амплітуд статичних зміщень атомів шляхом мінімізації вільної енергії сплаву. Розрахунок із перших принципів усіх параметрів, які визначають ці амплітуди. Формулювання умов, у яких випадках статичні зміщення атомів будуть у сплаві малими.
4. Отриманий аналітично висновок про те, що статичні зміщення атомів можуть спричинитися до появи неспіввимірних модульованих надструктур при фазовому переході порядок-безлад.
5. Аналіз внеску ефектів, зумовлених статичними зміщеннями атомів у вільну енергію сплаву. Дослідження із перших принципів впливу статичних зміщень на температуру фазового переходу порядок-безлад, бінарну кореляційну функцію, параметр близького порядку, залежність середнього періоду гратки сплаву від концентрації.
6. Висновок, зроблений на підставі кількісних розрахунків, про те, що у системах калій-цезій та кальцій-барій статичні зміщення гратки стабілізують сплави і сприяють розширенню меж розчинності компонент (меж утворення твердих розчинів).

Особистий внесок автора. Автором запропонована модифікація методу колективних змінних, яка полягає у включенні в яacobіан переходу до колективних змінних різниці потенціалів взаємодій між парами одноіменних іонів компонентів сплаву. Отримані вирази для коефіцієнтів яacobіана переходу. Розроблена методика їх обчислення.

Одержано вираз для великої статистичної суми бінарного сплаву з врахуванням статичних зміщень атомів. За допомогою перетворення Лежандра здійснено перехід від змінних температура, хімічний потенціал до змінних температура, концентрація сплаву.

Розвинуто спосіб обчислення із перших принципів амплітуд статичних зміщень атомів у сплаві.

Виконані розрахунки фазової діаграми порядок-безлад у системах калій-цезій та кальцій-барій у наближенні жорсткої ґратки та з врахуванням статичних зміщень атомів. Визначено внесок ефектів, зумовлених статичними зміщеннями у вільну енергію цих систем, та проаналізовано їх вплив на залежність рівноважного періоду ґратки сплаву від концентрації.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на:

- Українсько-французькому симпозіумі “Конденсована речовина: наука та індустрія” (Львів, 1993р.);
- Республіканській конференції “Структура та фізичні властивості не-впорядкованих систем”, (Львів, 1993р.);
- Міжнародній конференції “Фізика в Україні” (Київ, 1994р.);
- Міжнародній робочій нараді “Статистична фізика та теорія конденсованого стану” (Львів, 1995р.);
- Семінарі Інституту фізики Віденського технічного університету (Відень, Австрія, 1995р.);
- First International Alloy Conference (Athens, Greece, 1996).

а також на семінарах Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України та на семінарах відділу теорії металів та сплавів цього інституту.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 5 роботах, перелік яких подано в кінці реферату.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, трьох глав, висновків, списку цитованої літератури, що включає 136 найменувань, і двох додатків. Загальний об'єм дисертації складає 162 сторінки тексту, включаючи 39 рисунків і 3 таблиці.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета роботи, наукова новизна, наукова і практична цінність, перераховані основні положення, які виносяться на захист. Описана структура дисертації та викладено короткий зміст кожної глави.

У першій главі термодинаміка бінарних сплавів заміщення розглядається у наближенні жорсткої ґратки.

У розділі 1.1 проаналізовано сучасний стан мікроскопічної теорії термодинамічних властивостей сплавів. Можна окреслити, хоча і дещо умовно, три напрямки у вирішенні проблеми обчислення вільної енергії сплаву: 1) "конструкційний підхід"; 2) аналітична теорія; 3) методи комп'ютерного моделювання. Коротко охарактеризовано кожен із цих напрямків, їх позитивні якості та обмеження.

У розділі 1.2 сформульована проблема розрахунку статистичної суми бінарних сплавів заміщення. У великому канонічному ансамблі, у наближенні парних ефективних взаємодій

$$\tilde{Z} = \exp(-\beta N V_0) S_{P(\sigma_{\mathbf{R}})} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{\mathbf{R}} V_1(\mathbf{R}) \sigma_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \sigma_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}'} - \sum_{i=A,B} \mu_i N_i \right] \right\}. \quad (1)$$

У формулі (1) впроваджені наступні позначення: $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обернена температура, V_0 – та частина енергії сплаву, яка не залежить від способу розміщення атомів двох сортів (A, B) по N вузлах ґратки, $V_1(\mathbf{R})$ характеризує відмінність атомних властивостей компонентів сплаву, $V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ – потенціал впорядкування.

$$V_2(R) = V_{AA}(R) + V_{BB}(R) - 2V_{AB}(R), \quad (2)$$

який показує, наскільки взаємодія пар одноіменних іонів відрізняється від взаємодії різноіменних іонів, $V_{ij}(R)$ – потенціал ефективної парної взаємодії іонів i -го та j -го сортів ($i, j = A, B$). Явні аналітичні вирази для V_0 , V_1 , $V_2(R)$, $V_{ij}(R)$ подані у Додатку I дисертації. Рівняння

$$N_i = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu_i} \ln \tilde{Z}, \quad i = A, B \quad (3)$$

для заданого складу сплаву ($N_i/N = C_i$, $i = A, B$) визначають хімічні потенціали компонентів μ_i , C_i - концентрація атомів i -го сорту. Змінна $\sigma_{\mathbf{R}}$ набуває значення $+1$, якщо вузол \mathbf{R} зайнятий атомом сорту A , $i = -1$, коли у вузлі \mathbf{R} знаходиться атом сорту B . Набір N значень числа заповнення $\sigma_{\mathbf{R}}$ ($\{\sigma_{\mathbf{R}}\}$) задає конфігурацію розміщення атомів двох сортів на N вузлах ґратки. Операція $Sp_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}}$ у великому канонічному ансамблі виконується на кожному вузлі \mathbf{R} незалежно.

Розглядаються сплави кубічної симетрії, коли $V_1(R)$ є константою. Велика статистична сума сплаву, якщо в експоненті виразу (1) виконати фур'є-перетворення, набуває вигляду

$$\tilde{Z} = \exp(-\beta N V_0(\mu)) Sp_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \exp\left\{-\beta\left[\sqrt{N} V_1(\mu) \hat{\rho}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} V_2(\mathbf{k}) \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}\right]\right\}. \quad (4)$$

Тут

$$V_0(\mu) = V_0 - \frac{1}{2}(\mu_A + \mu_B), \quad V_1(\mu) = V_1 - \frac{1}{2}(\mu_A - \mu_B), \quad (5)$$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (6)$$

Символ $\sum_{\mathbf{k} \in BZ}$ означає, що хвильовий вектор \mathbf{k} набуває N значень у першій зоні Брілюєна. Розрахунок \tilde{Z} (4) пов'язаний із необхідністю перебору всіх можливих конфігурацій розміщення атомів двох сортів на N вузлах ґратки, що у випадку реальної тривимірної структури є практично нездійсненним завданням. Для розв'язання поставленої проблеми у роботі використовується метод колективних змінних (КЗ) [5], див. також [2].

Головна ідея методу КЗ полягає в переході від сумування в (4) за дискретними наборами значень $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$, кожне з яких є випадковою (залежною від конфігурації) величиною, до інтегрального представлення великої статистичної суми в просторі КЗ $\rho_{\mathbf{k}}$, які є вже звичайними змінними, що набувають всіх можливих значень від $-\infty$ до $+\infty$:

$$\tilde{Z} = \exp(-\beta N V_0(\mu)) \int \dots \int \exp\left[-\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} V_2(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}\right] I(\rho) \prod_{\mathbf{k} \in BZ} d\rho_{\mathbf{k}}, \quad (7)$$

де

$$I(\rho) = Sp_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \exp\left[-\beta V_1(\mu) \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}\right] \prod_{\mathbf{k} \in BZ} \delta\left(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})\right) \quad (8)$$

- якобіан переходу від конфігураційних змінних $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ (6) (вузельних змінних $\sigma_{\mathbf{R}}$) до КЗ $\rho_{\mathbf{k}}$.

Особливістю підходу, який розвивається у дисертації, є включення в якобіан переходу до колективних змінних потенціалу $V_1(\mu)$ (5), див. перший множник у (8), який є аналогом параметра діагонального безладу в задачі про електронну структуру сплавів [6].

Розділ 1.3 присвячений розрахунку якобіана переходу до колективних змінних $I(\rho)$ (8). Після виконання операції $Sp_{\{\sigma_{\mathbf{k}}\}}$ формула (8) переписується наступним чином:

$$I(\rho) = \tilde{Z}_0 Q^N \exp \left\{ -\sqrt{N} a_1 \rho_0 - \frac{a_2}{2!} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{3!} \frac{a_3}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3) - \dots \right\}, \quad (9)$$

де δ - символ Кронекера,

$$\tilde{Z}_0 = 2^N \exp(N M_0), \quad (10)$$

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[2\pi i M_1 \omega + \frac{(2\pi i)^2}{2!} M_2 \omega^2 + \frac{(2\pi i)^3}{3!} M_3 \omega^3 + \dots \right] d\omega. \quad (11)$$

Величина \tilde{Z}_0 (10) має сенс статистичної суми системи відліку. Кумулянти M_n ($n = 0, 1, 2, \dots$); див. (10), (11)

$$M_n = \frac{\partial^n}{\partial x^n} \ln \text{ch } x \Big|_{x=\beta V_1(\mu)} \quad (12)$$

функціонально залежать від параметрів сплаву, температури і хімічних потенціалів компонент. У розділі 1.3 подані вирази, які визначають коефіцієнти a_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) якобіана переходу до КЗ. Проаналізовано відмінності підходу, запропонованого в дисертації, від задачі Ізінга, яка розв'язувалась в [3] методом КЗ. У випадку моделі Ізінга в якобіані переходу до КЗ фігурують лише парні коефіцієнти a_2, a_4, a_6, \dots , які є постійними числами [5]. Коефіцієнти a_n в (9) складним чином (через кумулянти M_i) залежать від V_1, T та $(\mu_A - \mu_B)$. Конкретні значення коефіцієнтів a_n можна знайти після обчислення великої статистичної суми (7) і розв'язання рівнянь на хімічні потенціали (3). Впровадження потенціалу $V_1(\mu)$ (5) в якобіан переходу до КЗ дає змогу адекватно описати термодинамічні властивості сплавів у широких межах значень концентрації компонент та температури вже у найпростішому гаусовому наближенні

методу КЗ. У подальшому це буде проілюстровано дослідженнями фазової діаграми порядок-безлад для сплавів полівалентних металів, коли відомий метод статичних концентраційних хвиль [1] є неефективним, а інші неемпіричні підходи виявляються також малодієвими [7].

У розділі 1.4 розраховані велика статистична сума, вільна енергія сплаву та одержано рівняння, яке визначає хімічні потенціали компонент сплаву. Щоб обчислити \bar{Z} (7), необхідно в яacobіані переходу до КЗ $I(\rho)$ (9) обмежитися певним коефіцієнтом a_{2n} , $n = 1, 2, 3, \dots$. Число n фіксує порядок базисної густини міри. Говорять, відповідно, про гаусову ($n = 1$), четвірну, шестірну і т.д. густини мір або про моделі $\rho^2, \rho^4, \rho^6, \dots$ тощо [2,5]. У розділі 1.4 обговорюється питання вибору міри та визначення області зміни параметра $x = \beta V_1(\mu)$, у якій коефіцієнт a_{2n} є додатнім. Це забезпечує збіжність інтегралів у (7).

Термодинамічні властивості сплавів в області високих температур $T > T_c$, де T_c – температура фазового переходу порядок-безлад, можна описати, вивабравши в якості базисної гаусову густину міри [2,5]. Тоді всі коефіцієнти, які фігурують в (9), отримуються в аналітичному вигляді, а термодинамічний потенціал Ξ в розрахунку на один атом дорівнює:

$$\Xi = -k_B T N^{-1} \ln \bar{Z} = V_0(\mu) - \beta^{-1} \ln 2 - \quad (13)$$

$$-\beta^{-1} \left\{ M_0 - \frac{a_1^2}{2a_2 a_2 + \beta V_2(0)} - \frac{1}{2N} \sum_{k \in \beta Z} \ln \left[1 + \frac{\beta V_2(k)}{a_2} \right] \right\}.$$

Щоб перейти від змінних температура, хімічні потенціали компонентів сплаву до змінних температура, концентрації компонент, виконується перетворення Лежандра $F(T, C) = \Xi(T, \mu) + \sum_{i=1,2} \mu_i C_i$, де $F(T, C)$ – вільна енергія сплаву. Рівняння, яке визначає різницю хімічних потенціалів компонентів сплаву, має вигляд

$$C_1 - C_2 = \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_2} - \frac{\partial \Xi}{\partial \mu_1} = -M_1 + \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{\beta V_2(0)}{a_2 + \beta V_2(0)} \frac{\partial a_1}{\partial x} - \left\{ \frac{a_1^2}{2a_2^2} \cdot \frac{\beta V_2(0) (2a_2 + \beta V_2(0))}{(a_2 + \beta V_2(0))^2} + \frac{1}{2N} \cdot \frac{1}{a_2} \sum_{k \in \beta Z} \frac{\beta V_2(k)}{a_2 + \beta V_2(k)} \right\} \frac{\partial a_2}{\partial x}, \quad (14)$$

де $x = \beta V_1(\mu)$, див. (5). Завершує розділ (1.4) аналіз виразів для внутрішньої енергії та ентропії сплаву. Показано, які наближення необхідно зробити, щоб одержані формули переходили у вирази, отримані раніше в [1,2].

Завершує главу I розділ 1.5, в якому досліджуються кореляційні функції не-впорядкованого бінарного сплаву. У гаусовому наближенні методу КЗ фур'є-компоненти двочастинкової кореляційної функції описуються такою формулою:

$$\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle = \frac{1}{a_2 + \beta V_2(k)}, \quad k \neq 0. \quad (15)$$

Символ $\langle \dots \rangle$ означає термодинамічне середнє. У наближенні дуже високих температур, коли

$$\beta V_1 \ll 1, \quad \beta V_2(k) \ll 1 \quad (16)$$

формула (15) співпадає із виразом, отриманим раніше Кривоглазом [3]. Температура фазового переходу порядок-безлад шукається з умови, що $\langle \rho_k \cdot \rho_{-k^*} \rangle \rightarrow \infty$ при $T = T_c$, тобто, див. (15):

$$a_2 + \beta_c V_2(k^*) = 0, \quad T_c = -\frac{V_2(k^*)}{a_2 k_B}, \quad (17)$$

де k^* – ті точки в першій зоні Бріллюена, де фур'є-зображення потенціалу впорядкування $V_2(k)$ має абсолютний мінімум.

На перший погляд формула (17) дуже подібна до виразу для T_c , отриманого методом статичних концентраційних хвиль [1]:

$$T_c = -k_B^{-1} V_2(k^*) 4C_A C_B. \quad (18)$$

Насправді вираз (17) значно складніший від (18), бо a_2 залежить від температури, концентрацій компонентів сплаву та потенціалів $V_1, V_2(k)$. Отже, (17) є складним нелінійним рівнянням відносно T_c , яке переходить у (18) лише у високотемпературному наближенні (16), коли $a_2 \rightarrow [4C_A C_B]^{-1}$.

Таким чином, умови (16) фактично визначають межі застосовності виразу (18) для розрахунку T_c . Стає зрозумілим, чому метод статичних концентраційних хвиль [1] та його модифікації, див. [4,7,8] "погано працюють" при дослідженні фазових діаграм порядок-безлад у сплавах полівалентних металів. Річ у тім, що в цих системах нерівності (16) не виконуються в області температур T_c .

У главі II розвинена мікроскопічна теорія статичних змійень атомів у бінарних сплавах заміщення. У розділі 2.1 проаналізовано сучасний стан теорії СЗ атомів у неупорядкованих системах, вказано, що переважна частина робіт присвячена вивченню впливу вакансій або міжвузельних атомів на властивості

сплавів втілення. Теоретичні дослідження на мікроскопічному рівні впливу СЗ атомів на термодинамічні властивості сплавів заміщення відсутні. У розділі 2.2 розглядається гамільтоніан бінарного сплаву заміщення із врахуванням СЗ. Координати атомів сплаву характеризуються векторами $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \delta\mathbf{R}$, де \mathbf{R}^0 - вектори ідеальної ґратки, а

$$\delta\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} [\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}^0) + \delta\mathbf{R}_{-\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}^0)] \quad (19)$$

- локальні СЗ атомів відносно вузлів \mathbf{R}^0 . У неупорядкованих сплавах $\delta\mathbf{R}$ та $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ є випадковими величинами. Гамільтоніан бінарного сплаву набуває вигляду

$$H = H_0(\hat{\rho}) + \sum_{\mathbf{k} \in BZ} [H_1(\mathbf{k}, \delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}, \hat{\rho}_{\mathbf{k}}) + H_2(\mathbf{k}, \delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}, \hat{\rho}_{\mathbf{k}})], \quad (20)$$

де $H_0(\hat{\rho})$ - гамільтоніан сплаву без зміщень, доданки H_1 та H_2 , відповідно, лінійні та квадратичні за $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$. Явний аналітичний вигляд всіх складових (20) подано у Додатку II дисертації.

Варто зазначити, що явні вирази для H_1, H_2 в (20) отримані у рамках мікроскопічної теорії вперше. Функціональна залежність випадкової величини $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ від конфігураційних змінних $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ (6), $\mathbf{k} \in BZ$ записується у вигляді

$$\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}} = i \left[\frac{\mathbf{A}_{\mathbf{k}}}{2} (\hat{\rho}_{\mathbf{k}} - \sqrt{N} \delta_{0,\mathbf{k}}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_1 \in BZ} \mathbf{B}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1} \hat{\rho}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} \right], \quad (21)$$

де невідомі функції $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}, \mathbf{B}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_1}$, вже не залежать від конфігурацій і характеризують, відповідно, внесок флуктуацій концентрації та просторових парних кореляцій у $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$. У дисертації явно враховувалась залежність $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ від флуктуацій концентрації сплаву (перший член розкладу в (21)). Проаналізовано, для сплавів яких систем така функціональна залежність є адекватною.

У розділі 2.3 розрахована велика статистична сума сплаву із врахуванням СЗ атомів компонент \tilde{Z}_{ASD} . Вона приведена до форми, зручної для інтегрування у гаусовому наближенні методу КЗ:

$$\tilde{Z}_{ASD} = \exp(-N\beta\tilde{V}_0(\mu)) Sp_{(\sigma_R)} \exp \left[-\beta\sqrt{N}\tilde{V}_1(\mu)\hat{\rho}_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \beta\tilde{V}_2(\mathbf{k}, \mathbf{A}_{\mathbf{k}})\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \right]. \quad (22)$$

Перенормовані за рахунок СЗ гратки сплаву коефіцієнти $\tilde{V}_0(\mu)$, $\tilde{V}_1(\mu)$ і $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, \mathbf{A}_\mathbf{k})$ рівні:

$$\tilde{V}_0(\mu) = V_0(\mu) + \frac{1}{4} \mathbf{A}_0 \Phi^0 \mathbf{A}_0, \quad \tilde{V}_1(\mu) = V_1(\mu) + \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 \mathbf{A}_0 - \frac{1}{2} \mathbf{A}_0 \Phi^0 \mathbf{A}_0, \quad (23)$$

$$\tilde{V}_2(\mathbf{k}, \mathbf{A}_\mathbf{k}) = V_2(\mathbf{k}) - \mathbf{P}_\mathbf{k} \mathbf{A}_\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{A}_\mathbf{k} \Phi^0 \mathbf{A}_\mathbf{k}. \quad (24)$$

Тут Φ^0 - матриця силових постійних "середнього корельованого сплаву" [2]. Явний вигляд Φ^0 та коефіцієнта $\mathbf{P}_\mathbf{k}$ подано у Додатку II дисертації. Далі \tilde{Z}_{ASD} (22) розраховується за схемою, описаною у главі I, і для вільної енергії \tilde{F}_{ASD} сплаву отримується формула, подібна до формули для F сплаву без СЗ, у якій потенціали $V_0(\mu)$ та $V_2(\mathbf{k})$ потрібно замінити їхніми перенормованими значеннями, відповідно, $\tilde{V}_0(\mu)$ (23) та $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, \mathbf{A}_\mathbf{k})$ (24).

Рівноважні значення амплітуд СЗ атомів $\mathbf{A}_\mathbf{k}$ шукаємо із умови екстремуму вільної енергії \tilde{F}_{ASD} відносно $\mathbf{A}_\mathbf{k}$

$$\frac{\partial \tilde{F}_{ASD}}{\partial \mathbf{A}_\mathbf{k}} = 0. \quad (25)$$

Розв'язок рівняння (25) має такий вигляд

$$\mathbf{A}_\mathbf{k} = \sum_{\lambda} \frac{\mathbf{P}_\mathbf{k} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}}{M \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2} \epsilon_{\mathbf{k}\lambda}, \quad (26)$$

де $\bar{M} = M_A C_A + M_B C_B$ - середня маса, $\bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2$, $\epsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ - відповідно, власні значення та власні вектори матриці силових постійних середнього корельованого сплаву [2], $\lambda = 1, 2, 3$ - індекс поляризації. Всі величини, які фігурують у (26), можуть бути обчислені із перших принципів, без використання феноменологічних даних. Аналіз виразу (26) дає змогу сформулювати умови, коли у сплаві СЗ гратки є малі, а також знайти асимптотичну поведінку $\mathbf{A}_\mathbf{k}$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Підтверджено аналітично висновок, який був зроблений у [3] на підставі якісних міркувань, про те, що у високосиметричних напрямках [100], [110], [111] хвилі СЗ атомів є чисто поздовжніми. Обговорюються і інші переваги мікроскопічного підходу, розвиненого у главі II, порівняно з попередніми роботами інших авторів. Зокрема, можна дослідити опосередкований, через $\bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2$, вплив ефектів близького порядку на СЗ атомів сплаву, див. (26).

У розділі 2.4 задемонстровані можливості запропонованої методики обчислення амплітуд СЗ атомів $\mathbf{A}_\mathbf{k}$ із перших принципів. Розраховані $\mathbf{A}_\mathbf{k}$ для $\mathbf{k} \in BZ$ у сплавах систем $K-Cz$ та $Ca-Va$. Обидві системи характеризуються великою

взаємною розчинністю компонент і утворюють в широкій області температур і концентрацій тверді розчини. Для сплавів $K-Cs$ та $Ca-Ba$ експериментально визначені діаграми стану, сплави $Ca-Ba$ цікаві ще тим, що для них сучасна теорія не дає задовільного опису фазової діаграми. Статичні зміщення вивчалися лише у сплавах системи $K-Cs$ методом комп'ютерного моделювання.

У розділі 2.4 описані деталі розрахунку амплітуд A_k . Розраховані залежності компонент вектора A_k від хвильового вектора k вздовж високосиметричних напрямів зони Бриллюена у сплавах систем $K-Cs$ і $Ca-Ba$ для різних температур і концентрацій компонент. СЗ у сплавах $Ca-Ba$ є більшими і залежать від температури сильніше, ніж у сплавах системи $K-Cs$. На рис.1 зображена залежність A_k від k вздовж напрямку [111] у системі $Ca-Ba$, обчислена при $T = 750 K$. В обох вивчених системах на кривих A_k у напрямі [111] спостерігається локальний максимум, координати якого корелюють із положенням мінімуму у спектрі фононних збуджень. Дослідження СЗ атомів у сплавах обох систем дають підстави стверджувати, що поведінка амплітуд СЗ A_k усюди в зоні Бриллюена, за винятком малої області в околі точки $k = 0$ визначається особливостями спектру фононних збуджень сплаву.

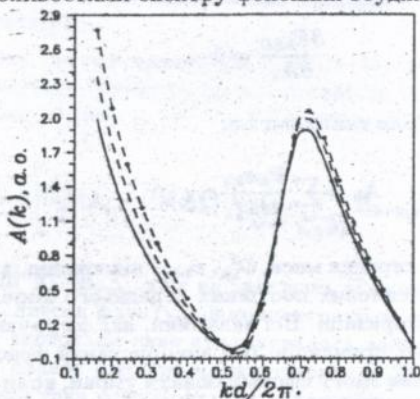


Рис.1. Залежність компонент вектора $A(k)$ від хвильового вектора k вздовж напрямку [111] для сплавів $Ca_{0.2}Ba_{0.8}$ (—), $Ca_{0.5}Ba_{0.5}$ (- - -), $Ca_{0.8}Ba_{0.2}$ (- · - · -) при температурі $T = 750 K$.

У роботі вперше вивчено опосередкований (через коливання ґратки) вплив ефектів близького порядку на СЗ атомів сплаву: при обчисленні власних значень $\tilde{\omega}_{k\lambda}^2$ динамічної матриці середнього корельованого сплаву враховувались члени, пропорційні $(\rho_k \rho_{-k})$, див. (26) та (20), а також [2]. На рис.2 порівнюються амплітуди A_k (26), при обчисленні яких для $\tilde{\omega}_{k\lambda}^2$ використовувались набли-

ження віртуального кристалу та середнього корельованого сплаву. Із рисунка видно, що врахування ефектів близького порядку при обчисленні A_k (26) не приводить до суттєвих якісних змін одержаних результатів.

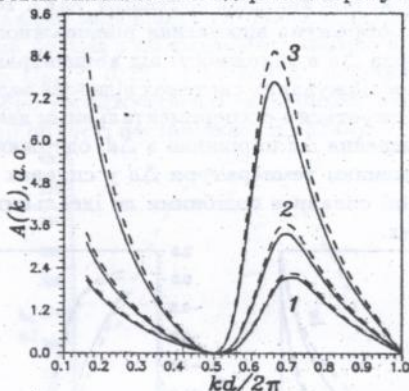


Рис.2. Вплив ефектів близького порядку на амплітуди статичних зміщень атомів у системі $Ca - Ba$. Суцільна крива - наближення середнього корельованого сплаву, штрихова - наближення віртуального кристалу. Крива 1 відповідає сплаву $Ca_{0.2}Ba_{0.8}$, крива 2 - сплаву $Ca_{0.5}Ba_{0.5}$, а крива 3 - $Ca_{0.8}Ba_{0.2}$. Напрямок $[111]$ зони Бріллюена, $T = 650$ К.

Глава 3 присвячена вивченню впливу локальних СЗ атомів на термодинамічні властивості неупорядкованих бінарних сплавів.

У розділі 3.1 зроблено якісний аналіз впливу статичних спотворень ґратки на перенормування потенціалів V_0 та $V_2(k)$ та вигляд фазової діаграми "порядок-безлад". Зроблено висновок, що в тих сплавах, де СЗ атомів є великими, можлива ситуація, коли положення абсолютного мінімуму перенормованого потенціалу $\tilde{V}_2(k^*)$ (24) зміщується з іншої точки зони Бриллюена порівняно з $V_2(k)$. Якщо k^* - довільна точка низької симетрії, то це означає, що СЗ атомів можуть бути причиною появи у сплаві неспіввимірних структур. Проаналізовані умови, коли це має місце. Показано, що в межах запропонованого у дисертації підходу вільна енергія сплаву, СЗ атомів, рівноважний об'єм та різниця хімічних потенціалів компонент сплаву шукаються самоузгоджено, в рамках одного і того ж наближення.

У розділі 3.2 подані результати розрахунків вільної енергії та рівноважного періоду ґратки сплаву як функції температури та концентрації у системах $K - Cs$ та $Ca - Ba$. Порівнюються результати обчислень, виконаних у наближенні жорсткої ґратки та із врахуванням СЗ атомів. Вирисувачі залеж-

ності від хвильового вектора k перенормованого за рахунок СЗ атомів фур'є-зображення потенціалу впорядкування $\tilde{V}_2(k)$ (24). Показано, що потенціал $\tilde{V}_2(k)$ (24) слабше залежить від k , ніж вихідний потенціал $V_2(k)$, тобто зменшується його дисперсія. На рис.3 зображено відхилення рівноважного періоду ґратки сплаву від правила Vegarda Δd в залежності від концентрації компонент для системи $Ca-Ba$. В обох досліджуваних системах відносна величина відхилення є мала і від'ємна, що узгоджується з експериментальними даними. Врахування СЗ атомів зумовлює зменшення Δd порівняно з Δd , одержаним у наближенні жорсткої ґратки. Зі зниженням температури Δd у сплавах обох систем зростає, тобто неупорядковані сплави є подібними до ідеальних розчинів тільки при високих температурах.

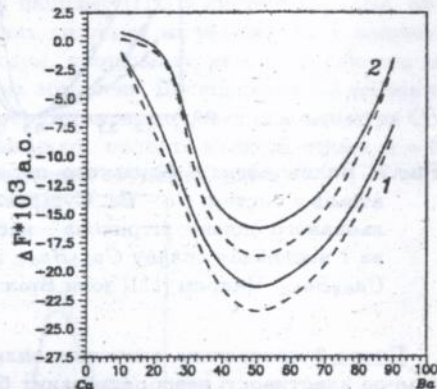
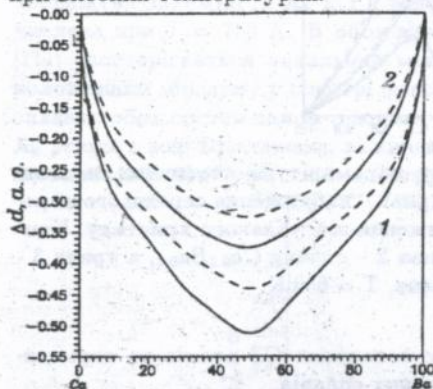


Рис.3. Відхилення від правила Vegarda залежності рівноважного періоду ґратки сплаву від концентрації у системі $Ca - Ba$, обчислене при $T = 750$ K (крива 1) і $T = 850$ K (крива 2): суцільна крива - без врахування СЗ, пунктирна - з врахуванням СЗ атомів.

Рис.4. Тепло утворення сплавів у системі $Ca - Ba$ при температурі $T = 850$ K (криві 1) і $T = 650$ K (криві 2). Суцільна крива - обрахунки, виконані у наближенні жорсткої ґратки, штрихова - із врахуванням СЗ атомів.

У розділі 3.3 досліджується енергія пружних деформацій $E_{def} = F - F_{ASD}$, де F і F_{ASD} , відповідно, вільна енергія сплаву без СЗ атомів (жорстка ґратка) та з врахуванням поля СЗ. В обох системах $E_{def} > 0$ і зростає зі зниженням температури, криві залежності E_{def} від концентрації компонент мають несиметричний характер відносно еквіатомного сплаву $C_A = C_B = 0,5$. Іншою важливою характеристикою, яка аналізується в розділі 3.3, є енергія утворення сплаву $\Delta F(T, C) = F(T, C) - C_A F_A - C_B F_B$, де F_i ($i = A, B$) - вільна енергія чистих

металів-компонент. У сплавах обох систем значення $\Delta F(T, C) < 0$ зменшується зі зростанням температури. Подібний вплив на стабілізацію сплавів справляє і поява в них СЗ атомів: $\Delta F_{ASD} < \Delta F$.

На рис.4 зображена залежність ΔF від складу сплаву для системи $Ca - Ba$. Видно, що твердий розчин з об'ємно-центрованою кубичною структурою стає нестабільним при $C_{Ba} \leq 0,22$ і $T = 650$ K, оскільки в цій області $\Delta F > 0$. Цей висновок добре узгоджується з експериментальними даними. СЗ атомів зменшують розмір області нестабільності сплаву.

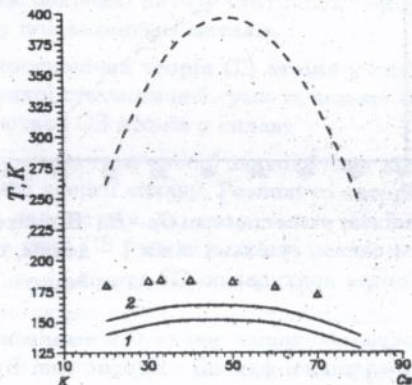


Рис.5. Вплив статичних спотворень ґратки на вигляд фазової діаграми порядок-безлад системи $K - Cs$. Трикутниками позначені експериментальні дані [9], штриховою лінією – діаграма, розрахована за виразом (18). Суцільною лінією 1 позначена діаграма, розрахована згідно з (17), суцільною лінією 2 – діаграма, обчислена із врахуванням СЗ.

Завершує главу III розділ 3.4, в якому досліджуються кореляційні функції та параметр ближнього порядку у сплавах $K - Cs$, $Ca - Ba$, та побудовані діаграми стану порядок-безлад. На рис.5 зображена фазова діаграма порядок-безлад для системи $K - Cs$, розрахована без врахування та з врахуванням СЗ атомів. Досягнуто доброго якісного та кількісного співпадіння теоретичних розрахунків з експериментальними даними [9]. Врахування СЗ атомів поліпшує узгодження з експериментальними даними. З рис. 5 видно, що метод статичних концентраційних хвиль незадовільно описує фазову діаграму.

У дисертації також аналізуються результати побудови діаграми стану для системи $K - Cs$, виконані іншими методами. Всі вони, проте, і якісно і кількісно гірше за метод КЗ описують експериментальну ситуацію. Для системи $Ca - Ba$ співпадіння особливостей поведінки теоретично розрахованої фазової діаграми

та експериментальної є дещо гіршим, див. рис.6, а врахування СЗ атомів його не поліпшує.

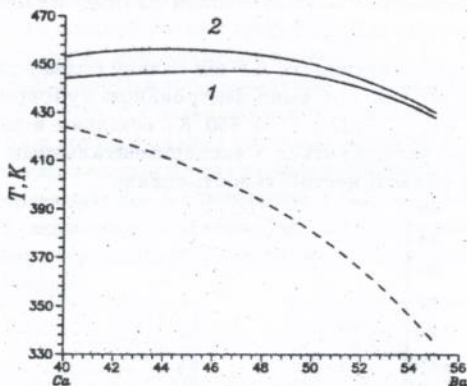


Рис.6. Фрагмент фазової діаграми системи $Ca-Va$. Штрихова лінія відповідає експериментальним даним, суцільна лінія 1 - даним, отриманим згідно з (17), а лінія 2 відповідає врахуванню СЗ атомів.

У розділі 3.4 досліджувався також вплив СЗ атомів на поведінку фур'є-зображення бінарної кореляційної функції у першій зоні Бриллюєна. Показано, що СЗ атомів зумовлюють значне згладжування дисперсії $\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle$. Зі зниженням температури дисперсія $\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle$ зростає. Зміна концентрації компонент спричиняє сильнішу зміну поведінки $\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle$ у зоні Бриллюєна, ніж зміна температури. Подібний ефект спостерігається у сплавах обох систем.

У розділі представлені результати досліджень впливу локальних СЗ ґратки на значення параметра близького порядку на першій координаційній сфері α_1 . У системі $Ca-Va$ параметр α_1 значно сильніше змінюється зі зміною концентрацій компонент сплаву порівняно з системою $K-Cs$; зате врахування СЗ атомів викликає набагато більше перенормування величини α_1 у системі $K-Cs$, ніж у системі $Ca-Va$. Від'ємне значення α_1 вказує на тенденцію до впорядкування у сплавах обох систем: найближчими сусідами виділеного іона переважно стають іони іншого сорту. Присутність у твердому розчині СЗ атомів посилює цю закономірність.

Основні результати та висновки.

1. Модифіковано метод колективних змінних для розв'язання проблеми дослідження термодинамічних властивостей бінарних сплавів заміщення полівалентних металів. Модифікація полягає у впровадженні в якобіан переходу до КЗ різниці потенціалів взаємодій пар одноимених іонів компонентів сплаву. Це

дало змогу досягнути узгодженості рівнянь, які визначають різницю хімічних потенціалів компонентів сплаву та одночастинкову функцію розподілу. Проаналізовано відмінності запропонованого у дисертації підходу від методів, які використовувалися раніше.

2. Методом КЗ розраховані велика статистична сума та вільна енергія сплаву у наближенні жорсткої ґратки. Встановлено межі застосовності відомих у літературі методів, зокрема, методу статичних концентраційних хвиль, для опису діаграм стану полівалентних металів.

3. Розвинена мікроскопічна теорія СЗ атомів у сплавах заміщення. Отримані вирази для великої статистичної суми та вільної енергії сплаву, коли явним чином враховуються СЗ атомів у сплаві.

4. Запропоновано коректний спосіб знаходження амплітуд СЗ атомів шляхом мінімізації вільної енергії сплаву. Розвинуто алгоритм розрахунку із перших принципів усіх параметрів, які визначають амплітуди СЗ атомів. Сформульовано умови, за яких СЗ будуть у сплаві малими.

5. Отримано аналітично висновки про те, що у високосиметричних напрямках першої зони Бриллюена хвилі СЗ є тільки поздовжніми, а їх амплітуди в області малих значень хвильового вектора змінюються як k^{-1} . Подібні твердження були зроблені раніше М.Кривоглазом на підставі якісних міркувань.

6. Вперше проблему дослідження впливу локальних СЗ атомів на термодинамічні властивості неупорядкованих сплавів заміщення розв'язано на мікроскопічному рівні без використання феноменологічних даних. Результати теорії проілюстровані конкретними чисельними розрахунками, виконаними для сплавів систем калій-цезій та кальцій-барій. Особливістю запропонованого у роботі підходу є те, що СЗ атомів і термодинамічні характеристики досліджуються самоузгоджено в межах одного й того ж наближення.

7. Числові розрахунки залежностей теплоти утворення сплаву від концентрації та температури вказують на те, що СЗ атомів стабілізують сплави систем калій-цезій та кальцій-барій, сприяють розширенню меж утворення твердих розчинів у системі $Ca - Ba$ при $T = 650 \text{ K}$. Подібний ефект спричиняє і підвищення температури. Побудовані без використання феноменологічних даних фазові діаграми порядок-безлад для систем $K - Cs$ та $Ca - Ba$ узгоджуються з експериментальними результатами, що свідчить на користь запропонованого у дисертації підходу.

8. Статичні зміщення атомів у сплавах систем $K - Cs$ та $Ca - Ba$ зменшують дисперсію залежності фур'є-компонент бінарної кореляційної функції від хвильового вектора k і збільшують (за модулем) значення параметра близького порядку α_1 на першій координаційній сфері. Від'ємний знак α_1 вказує на

тенденцію до впорядкування у сплавах обох систем.

9. Врахування СЗ атомів при дослідженні термодинамічних властивостей сплавів систем $K-Cs$ та $Ca-Ba$ не зумовлює значних кількісних змін, але у всіх випадках покращує якісне узгодження теорії з експериментальними даними.

Цитована література.

1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.-М.: Наука, 1974.- 384 с.
2. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем.- К.: Наукова думка, 1991.- 287 с.
3. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.- М.: Наука, 1976.- 336 с.
4. Силов В.М. Межатомные корреляции в твердых растворах металлов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.- М., 1989.
5. Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных.-К.: Наукова думка, 1985.- 223 с.
6. Лось В.Ф., Релецкий С.П. Методы теории неупорядоченных систем.- К.: Наукова думка, 1995.- 176 с.
7. Теория фаз в сплавах. Ред. А.А.Кацнельсон.- Новосибирск: Наука, 1984.- 223 с.
8. Ястребов Л.И., Кацнельсон А.А. Основы одноэлектронной теории твердого тела.- М.: Наука, 1981.- 320 с.
9. Steinberg V., Sverbilova T., Voronel A. Investigations of the phase diagram for $K-Cs$ alloys. New crystalline phase// J. Phys. Chem. Solids. - 1981. - 42. - N 1. - P.23-27.

Результати дисертації опубліковані в таких роботах:

- [1] Гурський З.О., Хохлов Ю.М. Обчислення із перших принципів статичних зміщень атомів у бінарних сплавах// Укр. фіз. журнал. - 1994. - 39, No 4. - С.468-472.
- [2] Gurskii Z., Khokhlov Yu. Microscopic theory of atomic static displacements in substitutional binary alloys// J. Phys.: Condens. Matter. - 1994. - 6.- P.8711-8724.
- [3] Khokhlov Yu., Gurskii Z. A new approach for thermodynamic property investigations of binary alloys// Металлофізика и новейшие технологии. -1996. - 18, No 5. - С.3-12.
- [4] Gurskii Z., Khokhlov Yu. Ab initio investigations of the atomic static displacements in substitutional binary alloys//Preprint ICMP-93-21E, Lviv, 1993, 21 p.
- [5] Z. Gurskii, O. Girnyak, Yu. Khokhlov. Construction of order-disorder phase diagrams by collective variables method. In: Abstracts of International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory, Lviv, 1995, p.37.

Khokhlov Yu.M. Theory of Binary Alloys with Atomic Static Displacements Taken Into Account.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics. Institute for Condensed Matter Physics of the Ukrainian National Academy of Sciences, Lviv, 1996.

5 scientific papers are defended. They contain the following main results. A new way to calculate the alloy thermodynamical properties within the rigid lattice approximation has been advanced. The collective variables method is modified for this purpose. The explicit expression for the grand potential and equation determining the alloy component chemical potentials are obtained. It is an important feature of the approach proposed that the alloy free energy and the atomic correlation functions are consistent in terms of the same order in approximation. Besides, one can explain within a new approach why the well-known method of the static concentration waves does not work on description of polyvalent metal phase diagrams. A microscopic theory of atomic static displacements (ASD) in substitutional binary alloys has been developed. A procedure that permits the calculation of ASD amplitudes from the first principles is proposed. The theoretical results are illustrated by numerical calculations, performed for alloys of the $K-Cs$ and $Ca-Ba$ systems. The ASD influence on the heat of alloy formation, equilibrium atomic volume, phase diagram and other properties is investigated. The ASD is shown to stabilize the alloys of the systems considered. A good agreement with the experimental data is achieved.

Хохлов Ю.М. Микроскопическая теория бинарных сплавов с учетом статических смещений атомов.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 1996.

Защищаются 5 научных работ, содержащих следующие основные результаты. Предложен новый способ вычисления термодинамических свойств сплавов. С этой целью применен и модифицирован метод коллективных переменных. Получено явное выражение для термодинамического потенциала и уравнение, определяющее химические потенциалы компонентов сплава. Важная особенность предложенного подхода заключается в том, что свободная энергия сплава и атомные корреляционные функции являются согласованными в смысле одинакового порядка приближения. В рамках нового подхода удается объяснить, почему известный метод статических концентрационных волн неудовлетворительно описывает фазовые диаграммы polyvalentных металлов. Развита микроскопическая теория статических смещений атомов (СЗ) в бинарных сплавах замещения. Результаты теории иллюстрируются численными расчетами, выполненными для сплавов систем $K-Cs$ и $Ca-Ba$. Изучено влияние СЗ атомов на теплоту образования сплавов, равновесный атомный объем, фазовую диаграмму и другие свойства. Показано, что СЗ атомов стабилизируют сплавы изученных систем. Достигнуто хорошего согласования теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Ключові слова: вільна енергія, бінарний сплав, фазова діаграма, метод колективних змінних, статичні зміщення атомів.

440352

AB 36.757

Handwritten text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side. The text is faint and difficult to decipher but appears to contain several lines of information.

Handwritten text in the bottom left corner, possibly a date or initials.