

V Д, 25



Ю. Н. Девятко С. В. Рогожкин

032-89

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ
С ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИМ МЕЖАТОМНЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

МОСКВА 1989

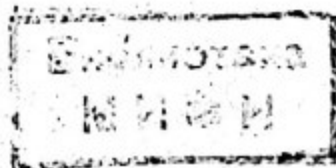
Госкомитет СССР по народному образованию
Московский ордена Трудового Красного Знамени
инженерно-физический институт

П
Л 25
→

Ю.Н.Девятко, С.В.Рогожкин

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ
БИНАРНЫХ СПЛАВОВ С ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИМ МЕЖАТОМНЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Препринт 032-89



Утверждено
редсоветом института

Москва 1989

Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В. Статистический расчет диаграмм состояния бинарных сплавов с дальнедействующим межатомным взаимодействием. - М.: препринт МИФИ, 032-89, 1989, - 24 с.

Предложен подход к фазовым переходам в бинарных сплавах, позволяющий учесть дальнедействующий характер межатомных взаимодействий и отказаться от обычно используемой модели жесткой решетки. Получены уравнения, определяющие характерные волновые вектора системы и линии фазовых переходов. Найден класс потенциалов, допускающих простое аналитическое решение для линий фазовых переходов. Расчитанные диаграммы сравниваются с экспериментальными.

I. Введение

Теоретическое построение фазовых диаграмм бинарных сплавов основано, как правило [1-5], на расчете статистической суммы Z (либо термодинамического потенциала) сплава:

$$Z = \sum \exp(-H/T), \quad (I.1)$$

где H - гамильтониан рассматриваемой системы, T - температура, а суммирование ведется по всем состояниям системы. Очевидно, что исследование особенностей статистической суммы сплава - неаналитичности поведения при изменении внешних параметров, таких как температура и концентрация компонент, позволяет определить точки фазовых переходов, т.е. построить фазовую диаграмму сплава. Расчет статистической суммы Z обычно проводится в предположении, что гамильтониан системы определяется потенциальной энергией U , зависящей от координат атомов сплава, т.е. H - конфигурационный потенциал [2, 3], определяемый потенциалами парного взаимодействия $\Phi_{ij}(\vec{r})$:

$$H = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum'_{l,m} \Phi_{ij}(\vec{r}_l^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}). \quad (I.2)$$

Здесь $(i, j) = 1, 2$ - номера компонент сплава, $\vec{r}_l^{(i)}$ - координата l -й частицы сорта i , а штрих в сумме означает, что $l \neq m$ при $i = j$. В таком случае статистическая сумма представляет собой конфигурационный интеграл [3, 6]

$$Z = \int \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}_l^{(i)}\})}{T}\right] \{d\vec{r}_l^{(i)}\}, \quad (I.3)$$

в котором интегрирование проводится по всем координатам атомов сплава.

Отметим, что введение потенциалов парного взаимодействия может быть осуществлено только в рамках последовательной микроскопической теории и является весьма сложной задачей. Максимальные успехи в этой области достигнуты методом псевдопотенциала, которым удалось показать, что в случае непереходных металлов и их сплавов полный гамильтониан, описывающий металл, может быть с хорошей точностью сведен к сумме парных межатомных потенциалов [7]. При этом расчет фазовых диаграмм сплавов, основанный на соотношении (I.3) является феноменологическим в том смысле, что потенциалы межатомного взаимодействия считают-

ся заданными.

Несмотря на то, что фазовые переходы в бинарных сплавах исследуются достаточно давно, точный расчет конфигурационного интеграла (I.3) удалось осуществить только для одно- и двумерных систем [1, 3, 8]. Для реалистических систем вычисление статистической суммы (I.3) осуществляется в сравнительно простых моделях [1, 2]. При этом остается невыясненным ряд вопросов.

Прежде всего - это приближение жесткой решетки, в рамках которого предполагается, что атомы сплава размещены только в узлах фиксированной решетки, остающейся неизменной при фазовых превращениях. Подобное предположение позволяет характеризовать положение атомов в узлах решетки числами заполнения $C_i(\vec{R}_\ell)$ (i - сорт атома, \vec{R}_ℓ - координата ℓ - узла) и переписать гамильтониан (I.2) сплава в виде суммы по узлам решетки

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'} \sum_{ij} \phi_{ij}(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}) C_i(\vec{R}_\ell) C_j(\vec{R}_{\ell'}). \quad (I.4)$$

Числа заполнения в модели жесткой решетки связаны между собой очевидным соотношением:

$$C_i(\vec{R}_\ell) + C_j(\vec{R}_\ell) = 1, \quad i \neq j. \quad (I.5)$$

Это соотношение отражает тот факт, что в модели жесткой решетки в растворе замещения каждый узел решетки обязательно занят и в нем находится только один атом. Последнее есть следствие короткодействующего отталкивания ионных остовов.

Непосредственная подстановка локальных соотношений (I.5) в гамильтониан парного взаимодействия (I.4) сводит его к виду:

$$H = H_c + \frac{1}{2} \sum_{\ell, \ell'} w(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}) C_i(\vec{R}_\ell) C_j(\vec{R}_{\ell'}), \quad (I.6)$$

где H_c - константа, не зависящая от расположения атомов, а $w(\vec{R})$ - так называемая энергия смещения:

$$w(\vec{R}) = \phi_{11}(\vec{R}) + \phi_{22}(\vec{R}) - 2\phi_{12}(\vec{R}). \quad (I.7)$$

Если предположить, что взаимодействуют только ближайшие атомы, то гамильтониан (I.6) является гамильтонианом Изинга, описывающим переходы порядок-беспорядок. Поэтому понятно, что модель жесткой решетки из всего многообразия фазовых переходов в бинарных сплавах хорошо описывает именно переходы порядок-беспорядок.

Задание вероятности присутствия атома в узле $C_i (R_2)$ требует введения понятия локализации атома, которое легко осуществимо, если атомы неподвижны, отсутствуют вакансии; а при фазовом переходе решетка не деформируется. Очевидно, что при реальных фазовых переходах в металлах все указанные условия нарушаются, поскольку фазовые превращения идут при конечной температуре (концентрация вакансий ненулевая) и, как правило, сопровождаются перестройкой решетки. Модель жесткой решетки в качестве движения атомов допускает только их малые колебания вблизи положений равновесия, причем эти колебания учитываются как поправка. Однако известно [9], что вблизи точек фазовых переходов возникает коррелированное движение атомов, связанное с возбуждением наиболее мягких мод системы. Амплитуда этих движений соизмерима с межатомными расстояниями. Наличие вакансий в металле резко увеличивает амплитуду колебаний ближайших к вакансии атомов, а также приводит к их движению (из-за блужданий вакансий). Особенно велика роль вакансий в фазовых превращениях в облучаемых металлах. Исследование этого влияния проводится, как правило, в модели жесткой решетки путем обобщения соотношения (I.5) на вакансии. Однако, можно показать, что проводимый при этом переход от чисел заполнения к концентрациям не корректен [10].

Другой нетривиальный вопрос теоретического построения фазовых диаграмм бинарных сплавов связан с корректным учетом дальнего действующего межатомного взаимодействия. При статистическом описании фазовых превращений и свойств бинарных сплавов дальнедействующая часть взаимодействия учитывается зачастую непоследовательно. Так, в теории Горского-Брегга-Вильямса учитывается взаимодействие ближайших соседей и одновременно используется приближение самосогласованного поля [I, II], которое применимо тем лучше, чем больше отношение радиуса взаимодействия R_{int} к среднему расстоянию между частицами a [12]: $R_{int} \gg a$. Естественно, что если учитывать только взаимодействие между ближайшими соседями, то область применимости метода самосогласованного поля отсутствует [12, 13]. Можно предположить, что применение метода самосогласованного поля в упомянутой теории [I], описывающей переходы типа порядок-беспорядок, эквивалентно введению дополнительного дальнедействующего взаимодействия. В модели жесткой решетки учет дальнедействующего межатомного

потенциала проводится, естественно, для гамильтониана (1.6) [2]. Но наиболее часто [1-3] при построении фазовых диаграмм бинарных сплавов используется короткодействующий потенциал, учитывающий межатомное взаимодействие в пределах одной - двух координационных сфер. В то же время расчеты, выполненные в рамках теории псевдопотенциала [7], показывают, что межатомное взаимодействие является существенно дальнедействующим (формально - действующим в пределах всего кристалла), и оно в принципе не сводится к взаимодействию ближайших соседей.

Цель настоящей работы - рассчитать в статистическом подходе значения параметров фазовых переходов с учетом дальнедействующих потенциалов.

2. Отталкивание на малых расстояниях

Ограничения, возникающие в модели жесткой решетки, связаны с локальным условием (1.5). Покажем, что короткодействующее отталкивание ионных остовов можно учесть с помощью нелокального интегрального условия, позволяющего снять значительную долю ограничений модели жесткой решетки. Выделим в явном виде часть потенциала, ответственного за отталкивание ионных остовов $\Phi_{ij}^{кор}$:

$$\Phi_{ij}(\vec{r}) = \Phi_{ij}^{кор} \varphi(R_{ij} - r) + \Phi_{ij}^{(0)}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

где R_{ij} - радиус короткодействующего отталкивания частиц сортов i, j ; $\varphi(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$; $\Phi_{ij}^{(0)}(\vec{r})$ - потенциал на расстояниях $r > R_{ij}$.

Оценим вклад в статистическую сумму, обязанный взаимодействию на малых расстояниях. Для этого рассмотрим поведение величины $\exp\{-N_{кор}/T\}$, где $N_{кор}$ - гамильтониан, соответствующий взаимодействию на малых расстояниях:

$$N_{кор} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\ell m} \Phi_{ij}^{кор}(\vec{r}_i^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}) \varphi(R_{ij} - |\vec{r}_i^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}|). \quad (2.2)$$

Величина $(\Phi_{ij}^{кор}/T) \gg 1$, что следует как из поведения потенциалов атом-атомных взаимодействий, так и из существования термодинамического предела для кристалла [14, 15]. Поэтому поведение величины $\exp\{-N_{кор}/T\}$ можно описать следующим способом:

$$e^{-H_{\text{кор}}/T} = \begin{cases} 1 & H_{\text{кор}} = 0 \\ 0 & H_{\text{кор}} \neq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

С учетом этого соотношения статистическую сумму Z можно переписать следующим образом:

$$Z = \int e^{-H/T} \{d\vec{r}_i^{(i)}\} = \int \exp\left[-\frac{H_{\text{кор}} + H_0}{T}\right] \{d\vec{r}_i^{(i)}\} = \int_{H_{\text{кор}}=0} e^{-H_0/T} \{d\vec{r}_i^{(i)}\}, \quad (2.4)$$

где интегрирование ведется по координатам частиц с учетом дополнительного условия

$$H_{\text{кор}} = 0, \quad (2.5)$$

фактически являющимся ограничением конфигурационного пространства.

Для определения точности соотношения (2.3) разобьем полную статистическую сумму Z на два слагаемых:

$$Z = Z_1 + Z_2 \equiv \int_{H_{\text{кор}}=0} \exp(-H_0/T) \{d\vec{r}_i^{(i)}\} + \int_{H_{\text{кор}} \neq 0} \exp(-H/T) \{d\vec{r}_i^{(i)}\}. \quad (2.6)$$

В случае пересечения коров двух частей:

$$Z_2/Z_1 \sim \frac{\int_{r < R} e^{-\Phi^{\text{кор}}(\vec{r})/T} d\vec{r}}{\int_{r > R} e^{-\Phi^{(i)}(\vec{r})/T} d\vec{r}} \sim \left(\frac{R}{R_{\text{int}}}\right)^3 \cdot e^{-\Phi^{\text{кор}}/T} = \delta \ll 1 \quad (2.7)$$

Здесь R_{int} — эффективный радиус действия потенциала $\Phi^{(i)}(\vec{r})$; $R = R_{ij}$

В случае пересечения коров двух пар частиц: $(Z_2/Z_1) \sim \delta^2$.

Таким образом, непосредственный вклад корового взаимодействия в статистическую сумму мал.

Покажем, что и вклад $E_{\text{кор}}$ в энергию системы, связанный с взаимодействием на малых расстояниях, пренебрежимо мал, т.е. сплав при расчете его статистических свойств можно описывать парным потенциалом $\Phi_{ij}^{(i)}$, в то время как наличие потенциала $\Phi_{ij}^{\text{кор}}$ только ограничивает объем конфигурационного пространства, запрещая атомам подходить на расстояние $l \leq R_{ij}$. Величина энергии $E_{\text{кор}}$ может быть выражена через парнокорреляционную функцию $G_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ [8]:

$$E_{\text{кор}} = \frac{1}{2V} \sum_{ij} N_i N_j \iint G_{ij}(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{ij}^{\text{кор}}(\vec{r} - \vec{r}') \chi(R_{ij} - |\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r} d\vec{r}'; \quad (2.8)$$

$$G_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Z^{-1} \int \exp\left\{-\frac{U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)}{T}\right\} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.9)$$

Здесь \vec{r}_1, \vec{r}_2 — координаты частиц сортов i и j ; V — объем системы; N_i — число частиц сорта i ; $N_1 + N_2 = N$.

По определению (2.1) потенциала $\Phi_{ij}^{кор}$ вклад в интеграл (2.8) дают только расстояния $L \leq R_{ij}$. Поэтому при вычислении энергии $E_{кор}$ достаточно знать поведение парнокорреляционной функции $G_{ij}(\vec{r})$ только на малых расстояниях $r \leq R_{ij}$. Поскольку реальные расстояния a , на которых располагаются частицы в сплаве, превышают R_{ij} ($a > R_{ij}$, a - величина порядка постоянной решетки), то при вычислении парнокорреляционной функции ограничимся первым вириальным коэффициентом [8]:

$$G_{ij}(\vec{r}) = \exp\left[-\Phi_{ij}^{кор}(\vec{r})/T\right]. \quad (2.10)$$

При вычислении G_{ij} разложение идет по параметру $(R_{ij}/a)^3 \ll 1$ [15].

Подставляя (2.10) в (2.8), получим для энергии

$$E_{кор} = \frac{1}{2V^2} \sum_{ij} N_i N_j \int_{U_{ij}} \Phi_{ij}^{кор} \exp\left[-\Phi_{ij}^{кор}(\vec{r})/T\right] d\vec{r}, \quad (2.11)$$

где $U_{ij} = \frac{4}{3}\pi R_{ij}^3$.

Оценим из (2.11) энергию $E_{кор}$, отнесенную к 1 частице, и сравним эту величину с температурой и энергией сублимации атома в кристалле $\varepsilon \sim 1$ эВ [16]. Величина энергии $E_{кор}$ как функция потенциала $\Phi_{ij}^{кор}$ имеет максимум при $\Phi_{ij}^{кор} \sim T$.

Реально $\Phi_{ij}^{кор} \gg T$. Поэтому

$$E_{кор}/N \ll (R/a)^3 T \ll T \ll \varepsilon. \quad (2.12)$$

Таким образом, вкладом короткого взаимодействия как в статсумму, так и в энергию можно пренебречь, т.е. всюду считать

$$H_{кор} = 0 \quad (2.5).$$

Преобразуем это соотношение, выведя из него условие ограничения конфигурационного пространства. Для этого выпишем условие (2.5) в явном виде:

$$\sum'_{l \neq m} \Phi_{ij}^{кор} \cdot \eta(R_{ij} - |\vec{r}_l^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}|) = 0. \quad (2.13)$$

Это соотношение эквивалентно условию $|\vec{r}_l^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}| > R_{ij}$ для любой пары частиц, что реально и означает сокращение конфигурационного объема. Поскольку на малых расстояниях имеет место отталкивание

$\Phi_{ij}^{кор} > 0$, то в итоге условия (2.5) и (2.13) можно записать в виде

$$\sum'_{l \neq m} \eta(R_{ij} - |\vec{r}_l^{(i)} - \vec{r}_m^{(j)}|) = 0 \quad i, j = 1, 2. \quad (2.14)$$

Для упрощения дальнейшего рассмотрения ограничимся случаем независимого от сорта частиц короткодействующего потенциала $\Phi_{ij}^{кор}$:

$R_{ij} = R$; $U_{ij} = U$. Тогда вместо трёх условий (2.14) может быть получено

одно. Вводя микроскопические плотности соответствующего сорта

$$n_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^M \delta(\vec{r} - \vec{r}_k^{(i)}) \quad (2.15)$$

окончательно приходим к условию, ограничивающему допустимый конфигурационный объем:

$$\sum_{ij} \iint \eta(R - |\vec{r} - \vec{r}'|) n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' - N = 0 \quad (2.16)$$

Последнее слагаемое $-N$ в этом выражении компенсирует "самодействие", возникшее при формальном переходе в (2.16) к микроскопическим плотностям.

Условие (2.17) может быть упрощено, поскольку расстояния на которых расположены частицы велики по сравнению с размером R . В этом случае (2.17) принимает вид:

$$v \sum_{ij} \int n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.17)$$

Отметим, что переход к микроскопическим плотностям позволяет исследовать статистические свойства сплава, не привязываясь к конкретной фиксированной решетке.

Перепишем через микроскопические плотности статистическую сумму Z , определяемую соотношением (2.4):

$$Z = \int_{H_{\text{conf}}=0} \exp[-H_0/T] \prod_{i=1}^M \prod_{k=1}^N d\vec{r}_k^{(i)} \quad (2.4)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \iint \Phi_{ij}^{(0)}(\vec{r} - \vec{r}') n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.18)$$

При вычислении статистической суммы (2.4) дополнительную связь с расположением частиц, диктуемую условием (2.17), легко учесть, используя интегральное представление δ -функции:

$$\delta(x) = (2\pi i)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(Sx) dS, \quad (2.19)$$

где

$$x = N - v \sum_{ij} \int n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

В итоге статистическая сумма бинарного сплава определяется соотношением:

$$Z = (2\pi i P_N)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dS \int \prod_{k=1}^N d\vec{r}_k^{(i)} \exp\left[-\frac{H'(S, n(\vec{r}))}{T}\right] \quad (2.21)$$

$$H' = -NST + \frac{1}{2} \sum_{ij} \iint [\Phi_{ij}^{(0)}(\vec{r} - \vec{r}') + 2TSv\delta(\vec{r} - \vec{r}')] n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.22)$$

здесь P_N - площадь N -мерной гиперсферы радиуса \sqrt{N} .

3. Дальнедействующее взаимодействие

Выше отмечалось, что межатомное взаимодействие является дальнедействующим [7]. Расчет статистической суммы с дальнедействующим межатомным взаимодействием можно корректно провести методом коллективных переменных, разработанным для многочастичных систем взаимодействующих частиц [17, 18]. Фактически этот метод позволяет точно отсуммировать все кольцевые диаграммы Майера [18].

Введем коллективные переменные: Фурье-компоненты микроскопической плотности

$$n_i(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \int n_i(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}_k} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_k^{(i)}) \quad (3.1)$$

Перепишем гамильтониан H' системы, определяемый соотношением (2.22), в новых переменных:

$$H' = -NST + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}^{(0)}(\vec{q}) + 2TSv \left[n_i(\vec{q}) n_j^*(\vec{q}) \right] \quad (3.2)$$

Здесь $\Phi_{ij}^{(0)}(\vec{q})$ - Фурье-образы соответствующих потенциалов парного взаимодействия. Перейдем от переменных $\vec{r}_k^{(i)}$ в выражении (2.21) для статистической суммы к коллективным переменным, для чего, введем в него соотношение (3.1), записанное в виде:

$$\int \delta \left[n_i(\vec{q}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum \exp(-i\vec{q}\vec{r}_k^{(i)}) \right] d n_i(\vec{q}). \quad \text{В итоге получим:}$$

$$Z = (2\pi i P_N)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dS \int \prod_i d n_i(\vec{q}) \mathcal{D}(\vec{r}_k^{(i)} \rightarrow n_i(\vec{q})) e^{-H'(S, n(\vec{q}))/T} \quad (3.3)$$

где $\mathcal{D}(\vec{r}_k^{(i)} \rightarrow n_i(\vec{q}))$ - якобиан перехода от переменных интегрирования $\vec{r}_k^{(i)}$ к переменным $n_i(\vec{q})$.

$$\mathcal{D}(\vec{r}_k^{(i)} \rightarrow n_i(\vec{q})) \equiv \int \prod_i \delta \left[n_i(\vec{q}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^{N_i} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_k^{(i)}) \right] \prod_m d\vec{r}_m^{(i)} \quad (3.4)$$

Для систем с дальнедействующими межатомными потенциалами якобиан перехода \mathcal{D} удается вычислить до конца в термодинамическом пределе (см. Приложение I). В двухкомпонентной системе он равен

$$\mathcal{D} = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \ln \frac{x N_1 N_2}{N^2} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \frac{N}{N_i} n_i(\vec{q}) n_i^*(\vec{q}) \right] \quad (3.5)$$

Проведем интегрирование по переменным $n_i(\vec{q})$ в выражении (3.3) для статистической суммы. В результате получим

$$Z = (2\pi i P_N)^{-1} \left(\frac{N^2}{N_1 N_2} \right)^N \int_{-i\infty}^{i\infty} dS \exp \left[Ns - \frac{1}{2} \ln \det \hat{A}(\bar{q}, S) \right], \quad (3.6)$$

где $\hat{A}(\bar{q}, S)$ - матрица, компоненты которой определены соотношениями

$$A_{ij}(\bar{q}, S) = vS + \frac{\tilde{\Phi}_{ij}(\bar{q})}{2T}; \quad \tilde{\Phi}_{ij}(\bar{q}) = \Phi_{ij}^{(0)}(\bar{q}) + T \frac{N}{N_i} \delta_{ij}. \quad (3.7)$$

Метод коллективных переменных, примененный к системе с дальнедействующим взаимодействием позволил получить коллективный вклад в парный потенциал $\Phi_{ij}^{(0)} \Rightarrow \tilde{\Phi}_{ij}$. Аналогично - за счет коллективных эффектов - перенормируется известная величина: энергия смещения

$$w(\bar{q}) \Rightarrow \tilde{w}(\bar{q}) = \tilde{\Phi}_{11}(\bar{q}) + \tilde{\Phi}_{22}(\bar{q}) - 2\Phi_{12}(\bar{q}) \equiv w(\bar{q}) + T \frac{N^2}{N_1 N_2}. \quad (3.8)$$

Выражение для энергии смещения $w(\bar{q})$, совпадающее с (3.8), было получено ранее [2] в приближении самосогласованного поля.

4. Точки фазового перехода

Перейдем к вычислению статистической суммы Z , для чего выпишем явный вид $\det \hat{A}(\bar{q}, S)$, входящего в выражение (3.9)

$$\det \hat{A}(\bar{q}, S) = \left[vS \tilde{w}(\bar{q}, T) - \frac{1}{2T} I(\bar{q}, T) \right] \frac{1}{2T}. \quad (4.1)$$

Здесь величина:

$$I(\bar{q}, T) = \Phi_{12}^2(\bar{q}) - \tilde{\Phi}_{11}(\bar{q}) \cdot \tilde{\Phi}_{22}(\bar{q}). \quad (4.2)$$

В термодинамическом пределе статистическую сумму Z (3.6) удобно переписать в виде:

$$Z = (2\pi i P_N)^{-1} \left(\frac{N^2}{N_1 N_2} \right)^N \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp[N\gamma(S)] dS, \quad (4.3)$$

где $\gamma(S) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ S - \frac{1}{2N} \sum_{\bar{q}} \ln \left[(vS \tilde{w}(\bar{q}, T) - \frac{1}{2T} I(\bar{q}, T)) / 2T \right] \right\} =$

$$= S - \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\bar{q} \ln \left[(vS \tilde{w} - I/2T) / 2T \right]. \quad (4.4)$$

Величина $\gamma(S)$ конечна, и переход $\sum \rightarrow \int d\bar{q}$ можно осуществить, если под знаком \sum стоит аналитическая функция \mathcal{F} , т.е.

$$vS \tilde{w} > I/2T. \quad (4.5)$$

Наиболее просто вычислить (с точностью $1/N$) интеграл

$$I_N = (2\pi i)^{-1} \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp[N\gamma(S)] dS \quad (4.6)$$

методом быстрого спуска. Для этого необходимо найти седловую точку S^* из обычного условия

$$\gamma'_s(S^*) = 0 \quad (4.7)$$

и провести через нее контур интегрирования в направлении, вдоль которого $\text{Re} \gamma(S) = \text{const}$ (Рис. 1а). Разлагая функцию $\gamma(S)$ вблизи перевальной точки с точностью до квадратичного слагаемого, получим для статистической суммы:

$$Z = (2\pi P_N)^{-1} \left(\frac{N^2}{N_1 N_2}\right)^N \int_{-i\infty}^{i\infty} dS \exp \left\{ N \left[\gamma(S^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial S^2}\right)_{S^*} (S-S^*)^2 \right] \right\} \quad (4.8)$$

И после проведения интегрирования

$$Z = P_N^{-1} \left(\frac{N^2}{N_1 N_2}\right)^N \left[N \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial S^2}\right)_{S^*} \right]^{-1/2} \exp \left[N \gamma(S^*) \right] \quad (4.9)$$

Из выражения (4.9) легко получить значение свободной энергии f , приходящейся на одну частицу (в пределе $N \rightarrow \infty$):

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{T}{N} \ln Z(N) = T \left[\ln \frac{N_1 N_2}{N^2} - \gamma(S^*) \right] \quad (4.10)$$

В термодинамическом пределе значение свободной энергии f (4.10) определяется перевальной точкой, т.к. подинтегральная функция (4.8) имеет резкий максимум вблизи перевальной точки, ширина которого $\sim \left[N \cdot \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial S^2}\right)_{S^*} \right]^{-1/2} \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$.

Непосредственное вычисление (4.7) приводит к уравнению для определения значения перевальной точки

$$1 = \frac{1}{2 \cdot (2\pi)^3} \int \frac{d\vec{q}}{S^* - J(\vec{q}, T)/2Tv} ; \quad J(\vec{q}, T) = \frac{I(\vec{q}, T)}{\tilde{w}(\vec{q}, T)} \quad (4.11)$$

Использованный выше для расчета статистической суммы метод перевала применим, если функция $\gamma(S)$ (4.4) аналитична в точке S^* . Это условие нарушается, когда аргумент логарифма в выражении (4.4) равен нулю:

$$S = S_n = J(\vec{q}, T)/2Tv \quad (4.12)$$

Исследуем условие (4.12) для случая

$$\tilde{w}(\vec{q}, T) > 0 \quad (4.13)$$

а особенности в поведении функции $\gamma(S)$, отвечающие другим случаям, рассмотрим ниже. Тогда при выполнении условия (4.13) метод перевала справедлив, если

$$S^* > J(\bar{q}^*, T) / 2Tv, \quad (4.14)$$

где \bar{q}^* - значения волновых векторов, отвечающих наибольшему значению функции $J(\bar{q}, T)$. Если это значение достигается внутри возможного интервала волновых векторов $q = (0 \div 1/2)$, то величина $\bar{q}^* \{q_i\} (-1/2)$ определяется из уравнений:

$$J'_{q_i}(\bar{q}^*, T) = 0; \quad \|J''_{q_i q_j}(\bar{q}^*, T)\| < 0, \quad (4.15)$$

где $\|J''_{q_i q_j}\|$ - главные миноры матрицы $J''_{q_i q_j}$.

Можно ожидать, что соотношение (4.14) выполняется при достаточно высоких температурах $T \rightarrow \infty$. Однако, по мере снижения температуры возможно нарушение условия (4.14), что приведет к попаданию значения перевальной точки S^* в область неаналитичности функции $\gamma(S)$ (условие (4.12)). Это в свою очередь приведет к неаналитическому поведению статистической суммы Z (4.3). Поскольку неаналитичность поведения статистической суммы, отвечает фазовому переходу [3], то можно написать уравнение для определения температуры фазового перехода в рассматриваемой системе. Это уравнение возникает из условия совпадения полюса и перевальной точки:

$$\frac{1}{T} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{d\bar{q}}{J(\bar{q}^*, T) - J(\bar{q}, T)}. \quad (4.16)$$

При температурах ниже температуры, отвечающей фазовому переходу, решение уравнения (4.16) для значения перевальной точки попадает в область неаналитичности функции $\gamma(S)$. В этом случае контур интегрирования должен обходить область неаналитичности (Рис. 1б), а не проходить через точку S^* .

Вблизи фазового перехода в выражении (4.4) для $\gamma(S)$ при переходе $\Sigma \rightarrow \int d\bar{q}$ необходимо явно выделить вклад, вносимый слагаемым $\bar{q} = \bar{q}^*$. Этот вклад оказывается различным для $\bar{q}^* = 0$ и $\bar{q}^* \neq 0$. Действительно, статистическую сумму после выделения слагаемого $\bar{q} = \bar{q}^*$ можно представить в виде:

$$Z \sim \int_{-i\infty}^{i\infty} ds \frac{\exp\{Ns - \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}, \bar{q}^*} \ln[(vS\tilde{\omega} - I/2T)/2T]\}}{[(vS\tilde{\omega}(\bar{q}^*, T) - I(\bar{q}^*, T)/2T)/2T]^\alpha}. \quad (4.17)$$

Случай $\bar{q}^* = 0$ отвечает значению $\alpha = 1/2$, что приводит к корневой особенности подинтегрального выражения (4.17). Иная ситуация складывается в случае $\bar{q}^* \neq 0$. Т.к., $\Phi_{ij}(\bar{r}) = \Phi_{ij}(-\bar{r})$, то $\Phi_{ij}(\bar{q}) = \Phi_{ij}(-\bar{q})$. Поэтому в статистической сумме вблизи

фазового перехода необходимо выделять слагаемые как с $\vec{q} = \vec{q}^*$, так и с $\vec{q} = -\vec{q}^*$, что приводит к значению $\alpha = 1$. Т.е. в статистической сумме возникает полюс первого порядка. Полюса более высокого порядка ($\alpha = 2, 3, \dots$) возникают, если потенциалы $\Phi_{ij}^{(0)}(\vec{q})$ обладают дополнительной симметрией. В случае $\alpha = 1, 2, 3 \dots$ основной вклад в статистическую сумму дает полюс $S = J(\vec{q}^*, T)/2Tv$. Запишем выражение для статистической суммы ниже точки фазового перехода в случае полюса первого порядка ($\alpha = 1$):

$$Z = P_N^{-1} \left(\frac{N^2}{N_1 N_2} \right)^N \frac{2T}{v \cdot \tilde{w}(\vec{q}^*, T)} \exp \left\{ \frac{NJ(\vec{q}^*, T)}{2Tv} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q} \neq \vec{q}^*} \ln \frac{v \tilde{w}}{(2T)^2} [J(\vec{q}^*) - J(\vec{q})] \right\}. \quad (4.18)$$

Свободная энергия f , приходящаяся на одну частицу, при $N \rightarrow \infty$ имеет вид:

$$f = T \ln \frac{N_1 N_2}{N^2} - \frac{1}{v} J(\vec{q}^*, T) + \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q} \neq \vec{q}^*} \ln \frac{v \tilde{w}(\vec{q}, T)}{(2T)^2} [J(\vec{q}^*) - J(\vec{q})]. \quad (4.19)$$

Последнее слагаемое в (4.19) реально представляет собой вклад в свободную энергию волновых векторов, близких к решеточному набору $\{\vec{q}^*\}$.

Все вышесказанное относилось к случаю, когда энергия смещения $\tilde{w}(\vec{q}, T) > 0$. Пусть $\tilde{w}(\vec{q}, T)$ имеет минимум в точке $\vec{q} = \vec{q}^{**}$. Тогда в статистической сумме (3.6) при выполнении условия

$$\tilde{w}(\vec{q}^{**}, T) = 0 \quad (4.20)$$

возникает еще одна особенность: функция $\gamma(S)$ при выполнении условия (4.20) становится неаналитической при $\text{Re } S \rightarrow \pm \infty$, поскольку точка неаналитичности $S = J(\vec{q}^{**}, T)/2Tv$ в выражении (3.6) переходит через бесконечность из одной полуплоскости комплексной переменной S в другую (Рис. 1в). С физической точки зрения подобная особенность соответствует фазовому переходу порядок-беспорядок, поскольку именно при таком переходе меняет знак энергия смещения $\tilde{w}(\vec{q}, T)$. Величина \vec{q}^{**} определяется из обычного условия

$$\tilde{w}'_{q_i}(\vec{q}^{**}, T) = 0; \quad \|\tilde{w}''_{q_i q_j}(\vec{q}^{**}, T)\| > 0, \quad (4.21)$$

если она лежит внутри допустимого интервала значений волновых векторов $(0 \div 1/2R)$; $\|\tilde{w}''_{q_i q_j}\|$ - главные миноры матрицы $\tilde{w}''_{q_i q_j}$.

Таким образом, для построения диаграммы состояния бинарного сплава необходимо определить волновые вектора \vec{q}^* (4.15)

и \bar{q}^{**} (4.21), отвечающие новым фазам, и найти решения уравнений (4.16) и (4.20), определяющие границы областей устойчивости фаз.

5. Построение диаграмм состояния

В общем случае уравнение (4.16) представляет собой интегральное уравнение относительно значений температур (или концентраций) фазовых переходов. Однако у него существует аналитическое решение, если потенциалы межатомного взаимодействия носят "зарядовый" характер:

$$\Phi_{ij}^{(0)}(\bar{r}) = a_i a_j \Psi(\bar{r}); \quad (i, j) = (1, 2). \quad (5.1)$$

Здесь a_i — эффективные заряды.

В этом случае уравнение (4.15) сводится к квадратному уравнению относительно температуры фазового перехода:

$$T^2 + T \Psi(\bar{q}^{**}) \left[\xi \left(1 + \frac{J_2}{J_1} \right) - \frac{\alpha_1}{J_1} \right] + \left[\xi \Psi(\bar{q}^{**}) \right]^2 \frac{J_2}{J_1} = 0, \quad (5.2)$$

где $\alpha_1 \equiv (a_1 c_1 + a_2 c_2)^2$; $\xi \equiv c_1 c_2 (a_1 - a_2)^2$; $c_i = N_i/N$;

$$J_1 = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{d\bar{q}}{\varphi_0(\bar{q}) - 1}; \quad J_2 = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{\varphi_0(\bar{q}) d\bar{q}}{\varphi_0(\bar{q}) - 1}; \quad \varphi_0(\bar{q}) = \frac{\Psi(\bar{q})}{\Psi(\bar{q}^{**})}, \quad (5.3)$$

а уравнение (4.20) преобразуется к виду:

$$C_1 C_2 (a_1 - a_2)^2 \Psi(\bar{q}^{**}) + T = 0 \quad (5.4)$$

Оказывается, что для построения фазовых диаграмм бинарного сплава задание потенциала вида (5.1) во всех точках пространства не является необходимым: диаграмма состояния (уравнения (5.2), (5.4) полностью определяется заданием 5 постоянных. Так линия фазового перехода порядок-беспорядок в случае потенциалов вида (5.1) полностью определяется заданием одной константы, например, температуры упорядочения T_0 в точке стехиометрического состава $C_1 = C_2$. Уравнение (5.4), определяющее этот переход сводится к виду:

$$T = \frac{1}{4} C_1 C_2 T_0. \quad (5.5)$$

Характерные типы фазовых диаграмм, отвечающих решениям уравнений (5.2) и (5.4), представлены на рис.2. Подобные диаграммы состояний известны для таких бинарных сплавов как $Cu-Au$, $Cd-Mg$, $Cu-Pt$, $Ni-Pt$, $Sn-Pb$, $Ag-Au$ [19]. Для совмещения расчетных и экспериментальных диаграмм удобно воспользоваться экспериментальными значениями температур плавления чистых компо-

нент сплава ($C_i = 1, C_{j \neq i} = 0$), которым отвечают следующие решения уравнения (5.2)

$$T_i = a_i^2 \varphi(\bar{q}^*) / J_1 = \Phi_{ii}^{(e)}(\bar{q}^*) / J_1; \quad (i=1,2), \quad (5.6)$$

а два оставшихся неопределенными параметра $w_i \in \tilde{w}(\bar{q}^*) = \frac{(a_i - a_2)^2 \varphi(\bar{q}^*)}{4}$ и $\alpha \equiv J_2 / J_1$ использовать как подгоночные. Введение указанных четырех параметров позволяет переписать уравнение (5.2) следующим образом

$$T^2 + T \left[\frac{C_1 C_2}{4} w_1 (1 + \alpha) - (\sqrt{T_1} C_1 + \sqrt{T_2} C_2)^2 \right] - \left(\frac{C_1 C_2 w_1}{2} \right)^2 \alpha = 0. \quad (5.7)$$

Расчетные значения параметров фазовых переходов, отвечающие решениям уравнений (5.5) и (5.7), изображены на рис. 3-6 пунктиром. Как видно из рисунков, линии фазовых переходов жидкость-твердое тело близки к экспериментально наблюдаемым во всем интервале концентраций. Линии переходов порядок-беспорядок близки к экспериментальным лишь вблизи точки стехиометрического состава, что является обычным в приближении самосогласованного поля [1, 2]. Хорошее согласие с экспериментальными диаграммами состояний для бинарных сплавов, таких как $Cu-Au, Cu-Pt, Ni-Pt$ указывает на то, что потенциалы межатомных взаимодействий в этих сплавах близки к зарядовым. То обстоятельство, что на рассчитанных диаграммах состояний не возникает экспериментально наблюдаемые упорядоченные фазы типа $Cu_3, Au_3, Cu_3Pt, Pt_3-Si$ свидетельствует о присутствии сил, не носящих зарядовый характер.

Отметим, что в диаграммы состояния дают вклад (через величины J_1, J_2) значения потенциалов во всем пространстве. Это легко увидеть на простейшем примере. В случае взаимодействия с ближайшими соседями температура фазового перехода T^* жидкость-твердое тело однокомпонентного металла определяется соотношением [20]:

$$T_i^* = \gamma \Phi_{ii} \quad (i=1,2), \quad (5.8)$$

где γ зависит от числа ближайших соседей, а Φ_{ii} - энергия их взаимодействия. В случае дальнедействующих потенциалов соответствующая температура определяется соотношением (5.6), в которое в отличие от (5.8) входит величина J_1 , определяемая согласно (5.3) всем дальнедействующим потенциалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод построения фазовых диаграмм бинарных сплавов, для чего сформулировано интегральное условие, учитывающее наличие короткодействующего отталкивания ионных остовов, путем ограничения объема фазового пространства. Это условие позволило отказаться от модели жесткой решетки и вычислить статистическую сумму бинарного сплава, парные потенциалы взаимодействия атомов которого могут иметь дальнедействующий характер. Развиваемый подход позволил аналитически исследовать особенности статистической суммы и сформулировать интегральное уравнение, решения которого определяют параметры фазовых переходов. В случае, когда межатомные потенциалы носят "зарядовый" характер, аналитически удалось описать линии фазовых переходов, наблюдаемые для широкого класса бинарных сплавов.

Известно, что фазовый переход, как правило, сопровождается деформацией решетки, т.е. волновые вектора, отвечающие новой фазе, не обязаны совпадать с волновыми векторами обратной решетки исходной фазы. Развиваемый подход позволяет сформулировать необходимое условие для перестройки решетки при фазовом переходе, как условие возникновения неаналитического поведения статистической суммы (3.6) на волновых векторах, отличающихся от волновых векторов исходной фазы.

Интересно отметить, что значения волновых векторов при которых происходят фазовые переходы, вообще говоря, не равны нулю, в отличие от результатов самосогласованного подхода [1, 2, II]. Нулевые значения фазовых векторов, соответствующие фазовым переходам второго рода, возникают, только когда потенциалы межатомного взаимодействия $\Phi_{ij}(r)$ спадают с расстоянием достаточно медленно. Так в случае $\Phi_{ij} \sim r^{-n}$ убывание должно быть не быстрее, чем r^{-5} . В противном случае возникают ненулевые значения волновых векторов, новой фазы, что в свою очередь приводит к изменению типа фазового перехода [21].

Вклад в свободную энергию колебаний атомов вблизи их положений равновесия может быть проведен стандартным способом [8] и в классическом пределе приводит к известному выражению

$$\Delta F_{ph} = T \sum_s \ln(\hbar \omega_s / T),$$

где суммирование ведется по всем возможным колебаниям.

Развиваемый подход к построению фазовых диаграмм допускает обобщение на более сложные - многокомпонентные системы. В частности, можно строить диаграммы состояний с учетом вакансий, рассматривая их как частицы особого сорта.

В заключение авторы выражают благодарность В.Н.Тронину и Д.Н.Воскресенскому за многочисленные плодотворные дискуссии.

Приложение I

Вычислим якобиан перехода (3.4) от переменных интегрирования $\vec{r}_k^{(i)}$ (координаты частиц) к коллективным переменным $n_i(\vec{q})$

$$\mathcal{D} = \int \prod_{i\vec{q}} \delta \left[n_i(\vec{q}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_k^{(i)}) \right] \prod_{e,j} d\vec{r}_e^{(j)} \quad (\text{П.1})$$

Используя интегральное представление δ -функции (2.19), получим

$$\mathcal{D} = \int \prod_{m\vec{q}} \frac{dS_m(\vec{q}')}{2\pi} \exp \sum_{e\vec{q}} i S_e(\vec{q}) n_e(\vec{q}) \prod_e \left\{ \int d\vec{r}_e^{(e)} \exp \left[-\frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} S_e(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_e^{(e)}} \right] \right\}^{N_e} \quad (\text{П.2})$$

Выражение в фигурных скобках разложим в ряд и проинтегрируем по $\vec{r}_e^{(e)}$:

$$\left\{ \int d\vec{r}_e^{(e)} \exp \left[-\frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} S_e(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_e^{(e)}} \right] \right\}^{N_e} \approx \left\{ 1 - \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} S_e(\vec{q}) \delta(\vec{q}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2N} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} S_e(\vec{q}) S_e(\vec{q}') \delta(\vec{q} + \vec{q}') + \frac{i}{3! N^{3/2}} \sum_{\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}''} S_e(\vec{q}) S_e(\vec{q}') S_e(\vec{q}'') \delta(\vec{q} + \vec{q}' + \vec{q}'') \right\}^{N_e} \quad (\text{П.3})$$

В термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ слагаемое выше второго порядка vanish. Воспользуемся предельным переходом при $N \rightarrow \infty$:

$$\left\{ \int d\vec{r}_e^{(e)} \exp \left[-\frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} S_e(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_e^{(e)}} \right] \right\}^{N_e} \rightarrow \exp \left[-\frac{N_e}{N} \sum_{\vec{q}} S_e(\vec{q}) S_e^*(\vec{q}) \right] \quad (\text{П.4})$$

Подставляя (П.4) в (П.2) и интегрируя по переменным $S_e(\vec{q})$, для якобиана получаем:

$$\mathcal{D} = \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \ln \frac{N_1 N_2}{N^2} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \frac{N}{N_i} n_i(\vec{q}) n_i^*(\vec{q}) \right] \quad (\text{П.5})$$

Литература

1. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов, - М.: Физматгиз, 1958.
2. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. - М.: Наука, 1974.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. - М.: Мир, 1982.
4. Reynaud F. Order - disorder transitions in substitutional solid solutions. *Phys.stat.solid. ser. a*, 1982, v.72, p. II - 59.
5. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в кристаллах. УФН, 1983, т.141, в.4, с.630-673.
6. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. - М.: Мир, 1980.
7. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. - М.: Мир, 1968.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1. - М.: Наука, 1976.
9. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка. - ЖЭТФ, 1985, т.89, в.1 (17), с.315-328.
10. Девятко Ю.Н., Тронин В.Н. О диффузии вакансий в кристаллах с примесями. - Известия вузов. Физика. 1988, № 10, с.117-118.
11. Кубо Р. Статистическая механика. - М.: Мир, 1967.
12. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. О методе самосогласованного поля при описании фазовых переходов. - ЖЭТФ, 1966, т.51, в.1(17), с.361-375.
13. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1980.
14. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965.
15. Балеску Р. Неравновесная статистическая механика. - М., Мир, 1980.
16. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. - М.: Атомиздат, 1976.

17. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л., Гостехиздат, 1946.
18. Кудрин Л.П. Статистическая физика плазмы. М.: Мир, 1976.
19. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. - М.: Metallurgizdat, 1962.
20. Свелин Р.А. Термодинамика твёрдого состояния. - М.: Metallurgiya, 1968.
21. Voskresensky D.N. The phase transitions to an inhomogeneous condensate state. Physica Scripta, 1984, v.29, p. 259-268.

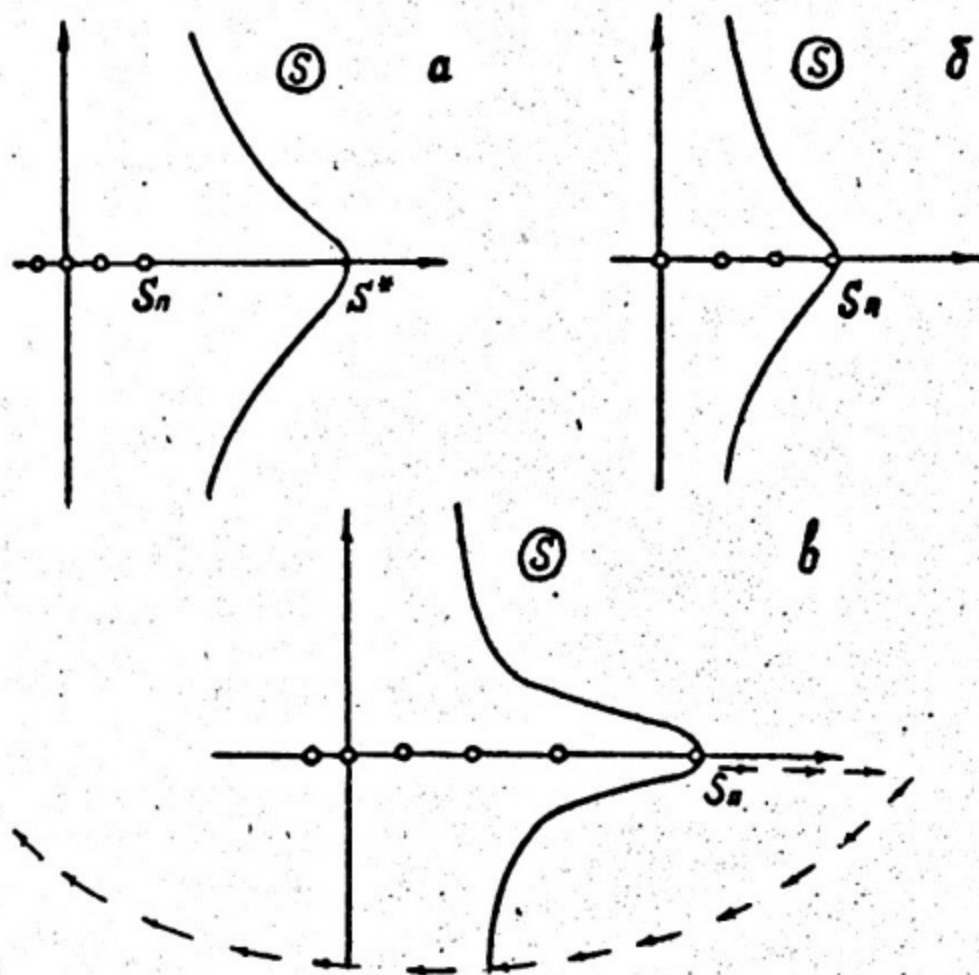


Рис. I Аналитические свойства функции $f(S)$ (4.4) в плоскости переменной S и контур интегрирования в (4.6)

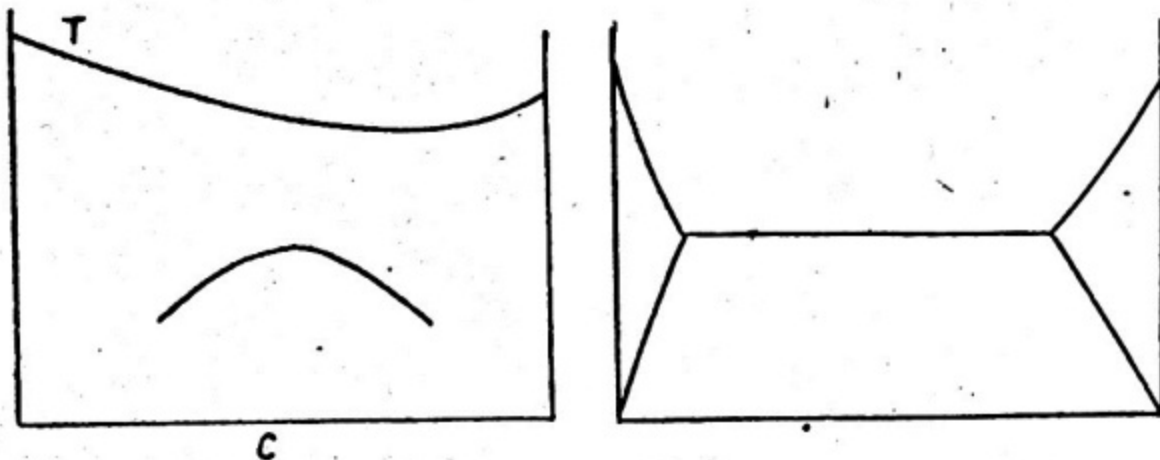


Рис. 2. Характерные типы фазовых диаграммы, отвечающих решениям уравнений (5.2) и (5.4).

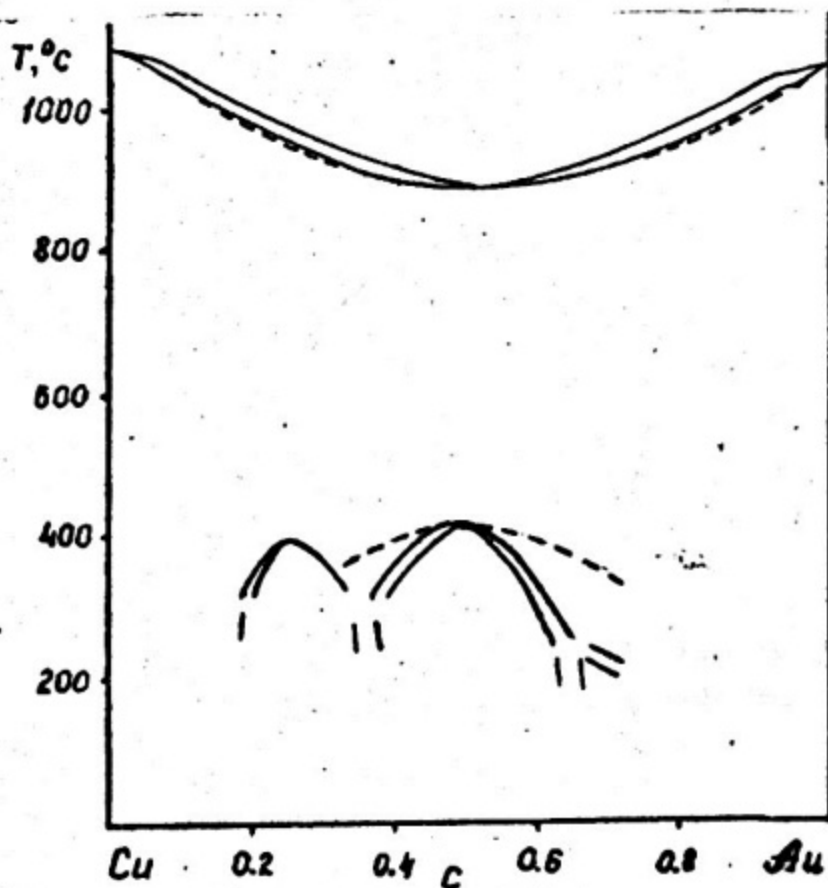


Рис. 3. Диаграмма состояний сплава $Cu-Au$ [19], пунктир - решение уравнений (5.5), (5.7)

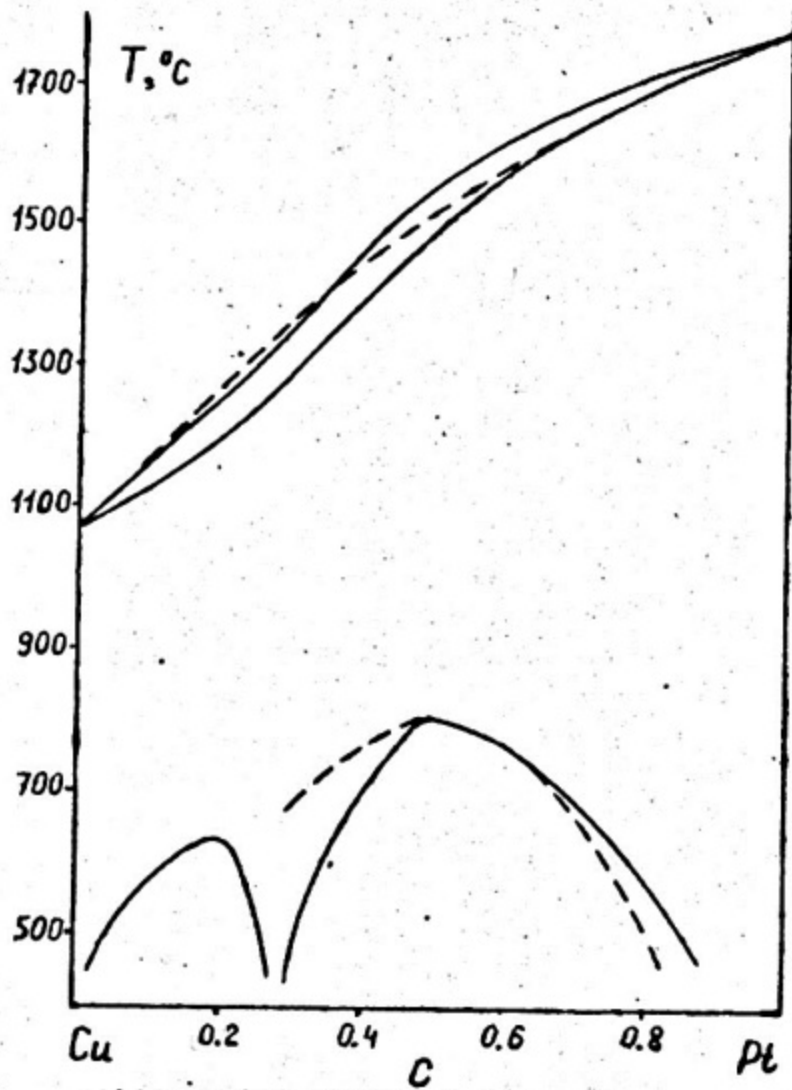


Рис. 4 Диаграмма состояний сплава Cu-Pt [19],
пунктир - решение уравнений (5.5), (5.7)

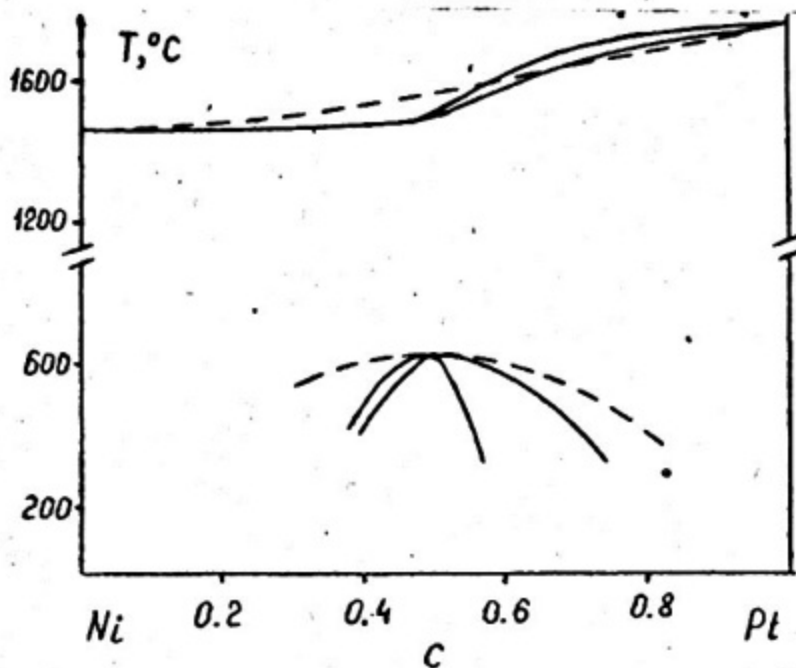


Рис. 5 Диаграмма состояний сплава $Ni-Pt$ [19]

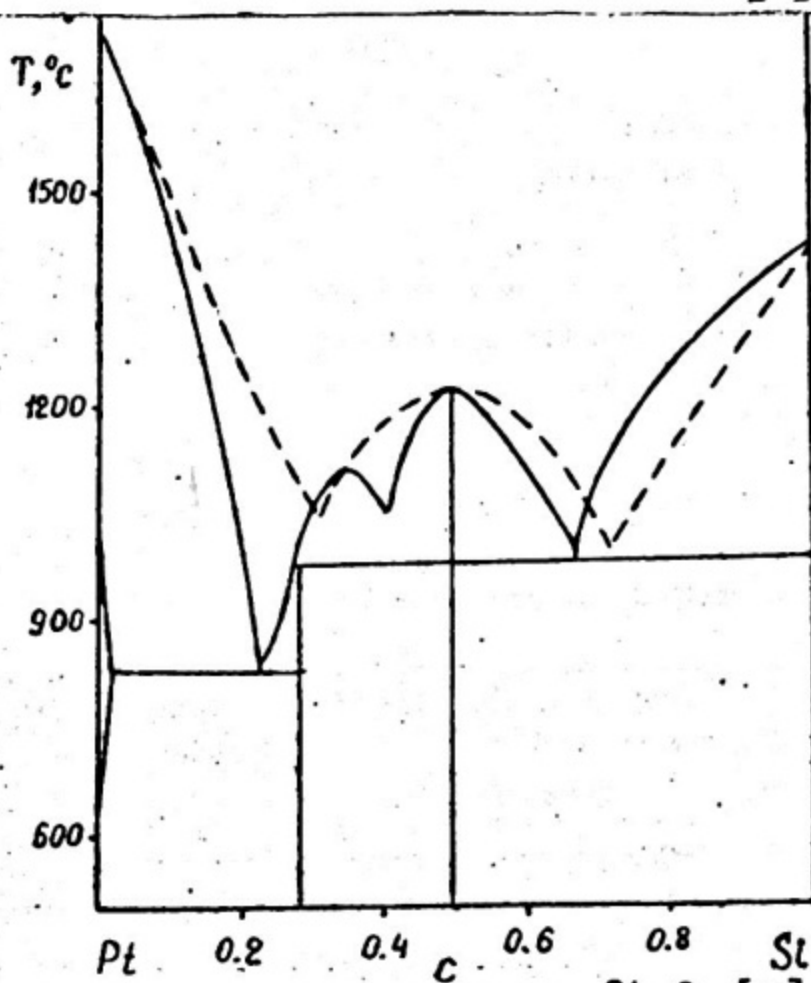


Рис. 6 Диаграмма состояний сплава $Pt-Sl$ [19],
пунктир - решение уравнений (5.5), (5.7)

Девятко Юрий Николаевич
Рогожкин Сергей Васильевич

Статистический расчет диаграмм состояния
бинарных сплавов с дальнодействующим
межатомным взаимодействием

Рукопись поступила в издательский отдел 30.05.89

Ответственный за выпуск С.В.Рогожкин

Л. - 26959	Подписано в печать 9/9-89г.	Формат 60x84 1/16
П.л. 1,5	Уч.-изд.л. 1,5	Тираж 120 экз.
Изд. № 032-89	Заказ 1753	Цена 10 коп.

Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ,
115409, Москва, Каширское шоссе, 31