

А. Н. МЕНЬ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, К. Ю. ШУНЯЕВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

УЧЕТ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА МЕТОДОМ КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В работах (1-4) развит метод кластерных компонентов для описания зависимости состав — структура — дефектность — свойство при учете параметров типа дальнего порядка. Однако, как известно, в ряде свойств существенную роль играет и ближний порядок. В данной работе обсуждается возможность учета ближнего порядка методом кластерных компонентов.

Рассмотрим неупорядоченный твердый раствор A_cB_{1-c} и ограничимся учетом парных взаимодействий ближайших соседей. Тогда, согласно (5-7), этот раствор может быть characterized следующей матрицей

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ 0 & P_{22} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где соответствующие вероятности P_{ij} имеют вид (8)

$$P_{12} = 2c(1-c)(1+x), \quad P_{11} = c[c-x(1-c)], \quad P_{22} = (1-c)(1-c-cx), \quad (2)$$

x — параметр корреляции.

Матрица (1) может быть однозначно разложена на элементарные матрицы кластерных компонентов

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ 0 & P_{22} \end{pmatrix} = P_{11} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + P_{12} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + P_{22} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Кластерные компоненты в (3) соответствуют чистым соединениям

$$A \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{и соединению } A_{1/2}B_{1/2} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

единица в этих матрицах указывает на то, что имеются только связи А—А, В—В или АВ соответственно.

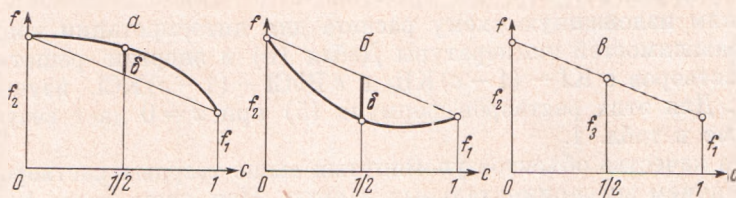


Рис. 1. Концентрационная зависимость $f(c)$ и применение к ней уравнения (6)

Согласно методу кластерных компонентов, любое свойство может быть представлено в виде

$$f = P_{11}f_1 + P_{22}f_2 + P_{12}f_3, \quad (4)$$

где f_1 , f_2 и f_3 — значение соответствующего свойства для соединений А; В; и $A_{1/2}B_{1/2}$ соответственно.

Подставляя (2) в (4) получим

$$f = f_1 c^2 + f_2 (1 - c)^2 + f_3 2c(1 - c) - xc(1 - c)(f_1 + f_2 - 2f_3). \quad (5)$$

Проанализируем простейший случай уравнения (5), когда параметр корреляции x равен нулю. Для определения f_3 используем одну экспериментальную точку $f(1/2)$, соответствующую значению функции при $c = 0,5$

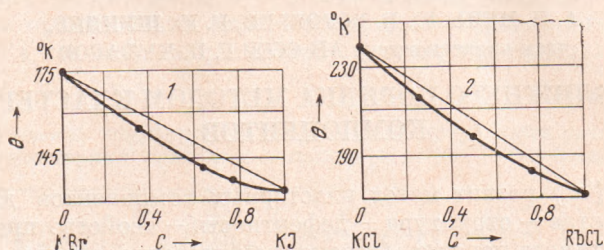


Рис. 2. Изменение температуры Дебая (θ) для твердых растворов $\text{KJ}_c\text{Br}_{1-c}$ (1) и $\text{Rb}_c\text{K}_{1-c}\text{Cl}$ (2)

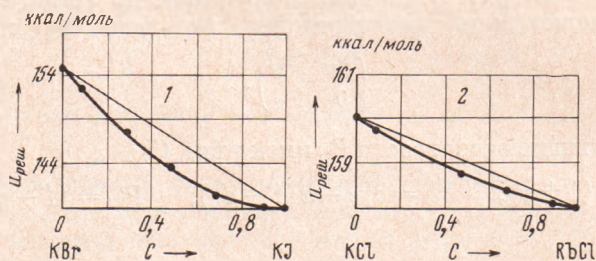


Рис. 3. Изменение энергии решетки (u) для твердых растворов $\text{KJ}_c\text{Br}_{1-c}$ (1) и $\text{Rb}_c\text{K}_{1-c}\text{Cl}$ (2)

и известные значения f_i для чистых компонентов. При этом f_3 запишем по виду экспериментальной кривой:

$$f_3 = \begin{cases} \frac{1}{2}(f_1 + f_2) + 2\delta, & \text{выпуклая кривая (рис. 1а)} \\ \frac{1}{2}(f_1 + f_2) - 2\delta, & \text{вогнутая кривая (рис. 1б)} \\ \frac{1}{2}(f_1 + f_2), & \text{прямая (рис. 1в),} \end{cases} \quad (6)$$

где δ характеризует отклонение функции f в точке $c = 0,5$ от значения $\frac{1}{2}(f_1 + f_2)$ (см. рис. 1).

Применим изложенную схему расчета для интерпретации концентрационных зависимостей температуры Дебая (θ) и энергии решетки (U) твердых растворов с $\text{KJ} - (1 - c)\text{KBr}$ и с $\text{RbCl} - (1 - c)\text{KCl}$, изученных в работе (9). Для этих растворов формула (5) при $x = 0$ дает результаты, приведенные в табл. 1.

Выбор в качестве объектов упомянутых выше твердых растворов обусловлен наличием экспериментальных данных. При этом роль А играют ионы J и Rb, а В — Br и К соответственно если параметр корреляции равен

Таблица 1

Тв. раствор	θ , °К	u , ккал/моль
$\text{KJ}_c\text{Br}_{1-c}$	$133c^2 + 175(1 - c)^2 + 142(1 - c)2c$	$139c^2 + 155(1 - c)^2 + 141(1 - c)2c$
$\text{Rb}_c\text{K}_{1-c}\text{Cl}$	$171,6c^2 + 238(1 - c)^2 + 192(1 - c)2c$	$158,4c^2 + 160(1 - c)^2 + 158,8(1 - c)2c$

нулю. При $x \neq 0$ одно из свойств, согласно формуле (5), может быть использовано для нахождения концентрационной зависимости параметра корреляции.

На рис. 2, 3 приведены теоретические кривые, рассчитанные по формулам (см. табл. 1), и соответствующие экспериментальные данные ⁽⁹⁾. Как видно, предложенный метод позволяет получить хорошее согласование с экспериментом в рамках статистического приближения при $x = 0$. В принципе изложенный метод может быть применен для любых бинарных твердых растворов подобного типа.

Применение этого метода к твердым растворам, в которых параметр корреляции существен, составит предмет отдельного исследования.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
17 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., ДАН, 188, № 1, 141 (1969). ² А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 135 (1970).
³ A. N. Men, M. P. Bogdanovitch et al., J. Phys. Chem. Solids, 31, 2117 (1970).
⁴ А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., ЖФХ, 45, № 3, 719 (1971). ⁵ А. Н. Мень, Физ. мет. и металловед., 9, № 6, 801 (1960). ⁶ А. Н. Мень, там же, 10, № 1, 145 (1960). ⁷ А. Н. Мень, там же, 11, № 3, 347 (1961). ⁸ А. Н. Мень, Ю. Н. Курушин и др., ЖФХ, 42, № 3, 738 (1968). ⁹ Е. К. Завадовская, К. С. Чолоков, В. А. Гришуков, Изв. высш. учебн. завед., Физика, № 10, 11 (1972).