

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.Dd, 61.72.Hh, 65.40.Gr, 66.30.Dn

## **Прямі й непрямі методи аналізу міжатомної взаємодії та кінетики релаксації близького порядку в щільноупакованих твердих розчинах заміщення (втілення)**

В. А. Татаренко, Т. М. Радченко

*Институт металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульвар Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Оглянуто деякі методи для прямого (дифракція та розсіяння випромінювань) й непрямого (вимірювання залишкового електроопору, комп'ютерне моделювання, наближені аналітичні розрахунки) дослідження статистичних параметрів кореляції у взаємному розташуванні атомів, енергій «змішання» їх, термодинамічних характеристик і будови близького порядку, а також кінетики його релаксації в твердих розчинах заміщення (втілення). Проілюстровано властивості параметрів взаємодії та близького порядку атомів (далекосяжний, анізотропний і осцилюючий характери їх залежностей від міжатомної відстані, а також неаналітичність параметрів відповідного опису в оберненому просторі) для розчинів обох типів. Обговорено сучасні статистико-термодинамічні методи розрахунку рівноважних значень параметрів близького порядку для таких бінарних розчинів. З використанням мікроскопічної теорії, справедливої з точністю до апроксимації, що відповідає розчіплюванню тричастинкових кореляційних функцій, проаналізовано зв'язок часової еволюції близького порядку і дифузного розсіяння випромінювань з дифузією атомів на великі міжвузлові відстані в багатокомпонентних твердих розчинах заміщення. Зіставлено існуючі напівфеноменологічні моделі релаксації питомого залишкового електроопору твердих розчинів заміщення (втілення) в застосуванні до опису результатів експериментальних вимірювань його часової залежності.

Some methods for direct (diffraction and scattering of radiations) and indirect (measurement of a residual resistance, computer simulation, approximated analytical calculations) study of statistical parameters of a correlation in a positional relationship of atoms, their 'mixing' energies, thermodynamic characteristics and structure of the short-range order, and also kinetics of its relaxation in substitutional (interstitial) solid solutions are reviewed. The properties of parameters of interaction and short-range order of atoms (long-range, anisotropic, and oscillating natures of their dependences on interatomic distance, and also nonanalyticity of parameters of the corresponding description in reciprocal space) for solutions

of both types are illustrated. The state-of-the-art statistical-thermodynamic computational methods for equilibrium values of the short-range order parameters for such binary solutions are considered. With usage of the microscopical theory valid within the framework of the approximation corresponding to the decoupling of the three-particle correlation functions (three-site probabilities), the relationship of time evolution of the short-range order and diffuse scattering of radiations with diffusion of atoms on large intersite spacing interval in substitutional multicomponent solid solutions is analysed. The existing semiphenomenological models of relaxation of the specific residual resistance of substitutional (interstitial) solid solutions in application to the description of data of experimental measurements of its dependence on time are compared.

Обозреваются некоторые методы для прямого (дифракция и рассеяние излучений) и косвенного (измерение остаточного электросопротивления, компьютерное моделирование, приближенные аналитические расчеты) исследования статистических параметров корреляции во взаимном расположении атомов, энергий «смещения» их, термодинамических характеристик и строения ближнего порядка, а также кинетики его релаксации в твердых растворах замещения (внедрения). Иллюстрируются свойства параметров взаимодействия и ближнего порядка атомов (дальнодействующий, анизотропный и осциллирующий характеры их зависимостей от межатомного расстояния, а также неаналитичность параметров соответствующего описания в обратном пространстве) для растворов обоих типов. Обсуждаются современные статистико-термодинамические методы расчета равновесных значений параметров ближнего порядка для таких бинарных растворов. С использованием микроскопической теории, справедливой с точностью до аппроксимации, отвечающей расцеплению трехчастичных корреляционных функций, анализируется связь временной эволюции ближнего порядка и диффузного рассеяния излучений с диффузией атомов на большие межзельные расстояния в многокомпонентных твердых растворах замещения. Сопоставляются существующие полуфеноменологические модели релаксации удельного остаточного электросопротивления твердых растворов замещения (внедрения) в применении к описанию результатов экспериментальных измерений его временной зависимости.

**Ключові слова:** твердий розчин заміщення (втілення), взаємодія атомів, енергія «змішання», близький порядок, дифузне розсіяння випромінювання, залишковий електроопір, кінетика релаксації, розчіплювання кореляції, «кільцеве» наближення, моделювання методом Монте-Карло.

*(Отримано 31.12.2001; остаточний варіант — 31.05.2002)*

## ЗМІСТ

1. Вступ
2. Параметри кореляції
3. Енергія «змішання» (впорядкування)
4. Статистико-термодинамічний аналіз близького порядку
- 4.1. Приклади комп'ютерного моделювання близького порядку

- 4.2. Сучасні методи розрахунку рівноважних параметрів близького порядку в бінарних твердих розчинах
- 5. Кінетика релаксації близького порядку
- 5.1. Часова еволюція дифузного розсіяння випромінювань
  - 5.1.1. Мікроскопічна теорія часової залежності одночасних двочастинкових кореляційних функцій
  - 5.1.2. Застосування теорії для бінарних твердих розчинів
  - 5.1.3. Порівняння з макроскопічними теоріями
- 5.2. Часова залежність залишкового електричного опору
  - 5.2.1. Напівфеноменологічні моделі релаксації електроопору
  - 5.2.2. Застосування моделей до експериментальних результатів
- 6. Висновки
- Додаток А. Неаналітичність близького порядку в твердих розчинах
- Додаток Б. Міжатомна кореляція і дифузне розсіяння в розчинах втілення на кількох підрешітках
- Додаток В. Про релаксацію близького порядку і електроопору в сплавах втілення
- Додаток Г. Дифузійна релаксація бінарних розчинів заміщення
- Література

## 1. ВСТУП

Задача розробки і дослідження нестехіометричних фаз твердих розчинів (або сплавів) з особливими властивостями (електричними, магнітними, механічними і т. д.), які суттєво залежать від характеру просторового розподілу структурних одиниць компонентів, є актуальною проблемою сучасного фізичного матеріалознавства та фізики твердого тіла. Ця проблема є спільною для дослідників, що працюють у галузі фізичного металознавства і в галузі матеріалознавства сплавів напівпровідникових та органічних сполук. Вже було опубліковано велику кількість праць, присвячених експериментальному і теоретичному дослідженню фізичних властивостей таких систем і передбаченню їх поведінки при різних зовнішніх умовах (при різних температурах, тисках, складах). Проте, будь-яка нова здобута теоретично інформація про властивості твердих розчинів (сплавів), яка не може бути отримана традиційними експериментальними методами дослідження, набуває надзвичайно важливого значення.

Відомо, що основними характеристиками твердих розчинів (сплавів), що побудовані з атомів різних сортів, являються атомні близький та далекий порядки у їх просторовому розподілі.

Мета даного огляду — обговорення прямих (дифракція та розсіяння випромінювань) й непрямих (вимірювання залишкового електроопору, комп'ютерне моделювання, наближені аналітичні розрахунки) методів дослідження для аналізу деяких термодинамічних і дифузійних характеристик та кінетики релаксації близького порядку в неупо-

рядкованих твердих розчинах (сплавах) заміщення (втілення). Мова йде про визначення параметрів міжатомної взаємодії, близького порядку, з одного боку, та кінетики дифузійних процесів (пов'язаної з часовою залежністю близького порядку), з іншого боку.

Серед дифракційних методів дослідження неідеальних кристалів найбільш інформативними є методи, що ґрунтуються на вивченні дифузного розсіяння рентгенівських променів або пружного розсіяння теплових нейтронів [1, 2]. В основі використання цих методів для розгляду термодинаміки твердих розчинів лежить, в сутності, проста ідея про те, що близький порядок навіть в неупорядкованому сплаві (тобто без далекого атомного порядку) безпосередньо обумовлений міжатомними взаємодіями, оскільки у відсутності останніх розміщення атомів по вузлах (міжвузловинах) решітки стає повністю випадковим. Таким чином, розподіл інтенсивності дифузного розсіяння, пов'язаного з близьким порядком, містить в собі інформацію про параметри міжатомної взаємодії — енергії впорядкування (або «змішання») атомів в усіх координаційних сферах. Саме енергії «змішання» визначають значення, які приймає вільна енергія сплаву при різних температурах та концентраціях. Знаючи вільну енергію, можна знайти будь-яку термодинамічну характеристику сплавів і побудувати їх діаграму рівноважних фаз.

Дифракційні дослідження дифузного розсіяння також являються прямим методом визначення параметрів кореляції в розподілі пар атомів. Однак ці статистичні параметри, визначені експериментально, не дають повну картину близького порядку в розчині. Кількісний опис будови близького порядку, необхідний для розуміння властивостей сплавів, повинен вказувати ступінь його просторової неоднорідності (наприклад, розмір, форму, склад, структуру і взаємне розташування невеликих частково впорядкованих областей, якщо вони наявні) та задавати кореляційні функції не лише для пар, але й для великих груп вузлів. Такі параметри кореляції для груп вузлів не визначаються безпосередньо із дифракційних даних [2]. Тож для детального аналізу близького (локального «коміркового») порядку заміщення широко використовується комп'ютерне моделювання твердого розчину. Крім того, цей метод має неабияку перевагу у візуалізації картини близького порядку.

Друга частина проблеми, що розглядається тут, пов'язана з дифузійною кінетикою встановлення рівноважного близького порядку.

Традиційно дифузійні вимірювання проводяться на системах, де концентраційні неоднорідності носять макроскопічний характер і мають розміри набагато більші, ніж міжатомні відстані. Тому результати цих вимірювань дозволяють знайти лише ефективні («макроскопічні») значення коефіцієнтів дифузії, фігуруючих в континуальних рівняннях дифузії. Крім того, дифузійні процеси, пов'язані з «розсмоктуванням» макроскопічних неоднорідностей, потребують порівняно великого ча-

су. Для забезпечення «розумної» тривалості проведення експерименту, необхідно здійснювати такі вимірювання при порівняно високій температурі. В цьому випадку вивчати кінетику процесів релаксації можна за розширенням мессбауерівських ліній резонансного поглинання  $\gamma$ -квантів [3]. Мессбауерівські експерименти використовують, як правило, у випадку «швидкої» дифузії, коли час осідлого життя атому хоча б якогось одного з мігруючих компонентів менший, ніж час життя збудженого стану ядра цього компонента.

У випадку «повільної» дифузії релаксацію мікронеоднорідностей можна контролювати, вивчаючи кінетику зміни інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів чи пружного некогерентного розсіяння теплових нейтронів. Інтенсивність дифузного розсіяння випромінювань кристалічними твердими розчинами (сплавами) визначається величинами одночасних двочастинкових кореляційних функцій (параметрами близького порядку). Це означає, що залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу буде визначатись часовою залежністю параметрів близького порядку.

Тому близький порядок в твердих розчинах (сплавах) представляє собою унікальну, приготовлену самою природою концентраційну неоднорідність, лінійні масштаби якої співрозмірні з міжатомними відстанями. Кінетика встановлення рівноважного близького порядку контролюється дифузєю атомів на відстані порядку міжатомних, і вона відбувається за порівняно малі часи (тобто не потребує високих температур для вимірювання). Таким чином, дослідження кінетики релаксації близького порядку дозволяє віднайти мікроскопічні характеристики об'ємної дифузії, а саме — ймовірності міжатомних стрибків в елементарних актах дифузії, та встановити тип дифузійного механізму. Отримані при цьому результати можуть бути використані для визначення коефіцієнтів дифузії й самодифузії компонентів твердого розчину, а також енергії активації процесу дифузії.

Дослідження кінетики релаксації близького порядку в твердих розчинах можна також проводити, використовуючи дані, отримані з вимірювань залишкового електричного опору. Хоча, цілком зрозуміло, що в зв'язку з макроскопічним (інтегральним) характером електроопору, відповідно отримана інформація не є настільки ж детальною, як при застосуванні дифузного розсіяння. Однак, значна чутливість залишкового електроопору до будь-яких змін в атомному розподілі поряд з відносною простотою експерименту перетворюють резистометричний метод в корисний засіб для вивчення кінетики близького (та й далекого) порядку.

Таким чином, ми намагатимемося розглянути прямі й непрямі методи дослідження (в їх гармонійному поєднанні) параметрів кореляції, енергій міжатомної взаємодії, термодинамічних властивостей, будови й кінетики релаксації близького порядку в твердих розчинах заміщення (втілення).

## 2. ПАРАМЕТРИ КОРЕЛЯЦІЇ

Відомо, що розсіяння випромінювань твердими розчинами (сплавами) складається із правильних (лауевських) відбивань, розташованих у вузлах оберненої решітки, і дифузного розсіяння, розподіленого по всьому оберненому простору. Дифузне розсіяння зобов'язане своїм походженням трьома типам недосконалості кристалічної решітки розчину: тепловим та статичним зміщенням атомів із правильних положень вузлів у геометрично ідеальній («середній») решітці, а також (бодай частковому) «комірковому» безладу в розміщенні атомів різного сорту по вузлах решітки.

Внутрішні параметри, що характеризують кореляцію в твердому розчині, можна вводити різним чином. Але це визначається лише відповідними множниками у виразах [2]. Розглянемо параметри кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r}) \equiv \langle (c_{\mathbf{R}} - c)(c_{\mathbf{R}'} - c) \rangle$  в *макроскопічно однорідному* неупорядкованому (без далекого атомного порядку) бінарному твердому розчині  $A-B$ , які характеризують кореляцію в заміщенні атомами пари вузлів  $(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ , розділених вектором решітки  $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$  (параметри кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  мають не змінюватися при трансляційному перетворенні  $\{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{T}, \mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}' + \mathbf{T}\}$ , де  $\mathbf{T}$  — довільний вектор трансляції). Для  $\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$  їх зручно визначити як різницю фактичної ймовірності  $P_{AA}(\mathbf{r})$  одночасного заміщення цієї пари вузлів атомами компонента  $A$  в даному розчині і ймовірності її заміщення при незалежному випадковому розподілі атомів у вузлах решітки, тобто  $c^2$ , де  $c$  — концентрація атомів  $A$ :

$$\varepsilon(\mathbf{r}) \equiv \langle (c_{\mathbf{R}} - c)(c_{\mathbf{R}'} - c) \rangle = P_{AA}(\mathbf{r}) - c^2, \quad (2.1)$$

За своїм означенням величина  $c_{\mathbf{R}}$  приймає два значення:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{R}} &= 1, \text{ якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом сорту } A, \\ c_{\mathbf{R}} &= 0, \text{ якщо у вузлі } \mathbf{R} \text{ знаходиться атом сорту } B, \end{aligned} \quad (2.2)$$

і, очевидно,  $c_{\mathbf{R}}^2 = c_{\mathbf{R}}$ . Символ  $\langle \dots \rangle$  в (2.1) означає процедуру усереднення (при фіксованому  $\mathbf{r}$ ) по ансамблю, який складається з квазінескінченної кількості копій системи, що розглядається. Якщо скористатися якою-небудь з ергодичних теорем і прирівняти результат усереднення по ансамблю середньому за часом або по простору для даного макроскопічного зразка, можна отримати зручний апарат, який можна застосувати, зокрема, до випадку *неупорядкованого* бінарного сплаву, для якого «априорна» ймовірність знаходження атому  $A$  у вузлі  $\mathbf{R}$   $\langle c_{\mathbf{R}} \rangle = c$  — атомній долі компонента  $A$ .

Від'ємне значення  $\varepsilon(\mathbf{r})$  відповідає надміру атомів  $B$  у вузлах на відстані  $|\mathbf{r}| \neq 0$  в околі («центрального») атома  $A$ ; в протилежному випадку переважають атоми того ж самого типу  $A$ . Очевидно, що для  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$   $\varepsilon(\mathbf{0}) = c(1 - c)$ .

За сутністю кумулянтне середнє у правій частині (2.1) автоматично перетворюється в нуль для величини  $(c_R - c)(c_R - c)$ , коли вона являє собою добуток двох незалежних випадкових змінних. Проте, більшість важливих фізичних явищ навіть у невпорядкованих сплавах пов'язана як раз саме з міжатомними кореляціями («статистичною взаємодією»), які в указаному смислі *не зникають*: близький порядок виникає навіть за рахунок короткосяжної силової взаємодії між атомами.

Кореляційні функції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  пов'язані з параметрами кореляції (або близького порядку)  $\alpha(\mathbf{r})$  за Каулі–Уорреном [4, 5] співвідношенням

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = c(1 - c)\alpha(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r} \neq \mathbf{0}); \quad (2.3)$$

$$\alpha(\mathbf{r}) = 1 - P_{B|A}(\mathbf{r})/(1 - c)$$

тому, що

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = cP_{A|A}(\mathbf{r}) - c^2,$$

причому функції

$$P_{A|A}(\mathbf{r}) \text{ й } P_{B|A}(\mathbf{r}) = 1 - P_{A|A}(\mathbf{r})$$

представляють собою «апостеріорні» (умовні) ймовірності заміщення вузла  $\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$  атомом сорту  $A$  та  $B$  відповідно, якщо в «нульовому» вузлі з достовірністю знаходиться атом сорту  $A$ ;  $(1 - c)$  — атомна доля компонента  $B$ .

Параметри близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$  часто використовуються в кінематичній теорії розсіяння випромінювань. Інтенсивність дифузного розсіяння монокристаллами невпорядкованих бінарних твердих розчинів заміщення з одним вузлом у елементарній комірці і близькими атомними (іонними) радіусами компонентів (коли розсіяння на статичних зміщеннях іонів незначне), визначається формулами:

$$\begin{aligned} I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) &= (f_A - f_B)^2 \langle |\mathcal{C}(\mathbf{k})|^2 \rangle = \\ &= N_{\text{uc}} (f_A - f_B)^2 \left( c(1 - c) + \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \varepsilon(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right) = \\ &= N_{\text{uc}} (f_A - f_B)^2 c(1 - c) \left( 1 + \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \alpha(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right), \end{aligned} \quad (2.4)$$

тому, що для таких решіток  $\varepsilon(-\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})$ , а  $\alpha(\mathbf{0}) = 1$  [1, 2, 8, 50, 128, 145, 252]. Тут  $\mathbf{q}$  — дифракційний вектор, що дорівнює різниці хвильових векторів розсіяної ( $\mathbf{k}_2$ ) та падаючої ( $\mathbf{k}_1$ ) хвиль ( $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ ),  $N_{\text{uc}}$  — число примітивних елементарних комірок (що дорівнює сумарним числам вузлів й атомів) в кристалічній решітці без базису (що співпадає з однією з 14 решіток Браве),  $f_A$  і  $f_B$  — атомні фактори розсіяння відповідних компо-

нентів,  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, що визначає відстань в оберненому просторі від точки вимірювання ( $\mathbf{q}$ ) до найближчого до неї вузлової точки  $2\pi\mathbf{B}$  ( $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{B} + \mathbf{k}$ ) з вектором оберненої решітки  $\mathbf{B}$ . Фур'є-компонента  $\zeta(\mathbf{k})$  визначається тут так:

$$\zeta(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} (c_{\mathbf{R}} - c) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (2.5)$$

Сумування в (2.5) проводиться по всіх вузлах решітки Ізінга.

Однак, оскільки атомні (іонні) радіуси компонентів, як правило, істотно відрізняються один від одного, то різним атомним розподілам по вузлах в неупорядкованому сплаві відповідають різні статичні зміщення атомів (іонів) із положень геометрично ідеальної решітки. Тому поряд з флуктуаційними ефектами близького порядку маємо враховувати ефекти статичних зміщень («розмірні» ефекти). М. О. Кривоглазом [6] було показано, що у випадку невеликих зміщень (порівняно з параметром кристалічної решітки) вираз для розподілу інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань в оберненому просторі останньої можна отримати із (2.4) заміною

$$(f_A - f_B)^2 \rightarrow \left| i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B \right|^2,$$

якщо  $\forall \mathbf{r} |(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_0(\mathbf{r}))| < 1/2$ . Тоді формула для інтенсивності (2.4) матиме вигляд [6, 7]:

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) = \left| i\bar{f}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B \right|^2 \langle |\zeta(\mathbf{k})|^2 \rangle e^{-2M-L}, \quad (2.6)$$

де

$$\bar{f} = f_A c + f_B (1 - c), \quad (2.7)$$

$\mathbf{u}_0(\mathbf{k})$  — фур'є-компонента статичного зміщення  $\mathbf{u}_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  атома із вузла  $\mathbf{R}$  під впливом домішкового атома, розташованого у вузлі  $\mathbf{R}'$  ( $\mathbf{u}_0(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$ ). Вираз (2.6) отримано в суперпозиційному наближенні, у якому приймається, що зміщення атома із вузла  $\mathbf{R}$  дорівнює векторній сумі зміщень цього атома під дією всіх домішкових атомів, що розташовані у вузлах  $\{\mathbf{R}'\}$  у відповідності до одиничних значень функції  $(1 - c_{\mathbf{R}'})$ . Величина  $e^{-(2M+L)}$  — фактор Дебая–Валлера, що описує повне послаблення інтерференційних максимумів інтенсивності внаслідок теплових ( $e^{-2M}$ ) та статичних ( $e^{-L}$ ) зміщень атомів [7]. Формули для величин  $2M$  і  $L$  наведено в [1, 2, 8, 128].

Таким чином, найбільш пряма інформація, що отримується з експериментальних даних про інтенсивність дифузного розсіяння випромінювань твердими розчинами [1, 2, 8], стосується саме парних параметрів кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (і однозначно пов'язаних з ними параметрів близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$ ; див. (2.3)). Для неспотворених (геометрично ідеальних) розчинів параметри кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  є коефіцієнтами Фур'є безпосеред-



ньо зведеної інтенсивності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})N_{\text{u.c.}}^{-1}(f_A - f_B)^{-2}$ , а для кристалів (з домішками), спотворених статичними зміщеннями, — тієї складової зведеної інтенсивності розсіяння, а саме функції

$$\tilde{H}_0(\mathbf{k}) = c(1 - c) + \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} \varepsilon(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.8)$$

яка отримується після «виключення» розсіяння на статичних зміщеннях безпосередніми методами, описаними в [2].

Такі процедури Борі–Спаркса [9] й Георгіопулоса–Коена [10–12] мають основою дослідження розподілу дифузного розсіяння монокристалом розчину у великій кількості точок ( $\sim 10^3$ – $10^4$ ) певних областей в декількох комірках оберненої решітки (вибраних умовами симетрії) і послідовне зворотне перетворення Фур'є функції (2.8); вони являються одними з найбільш точних із використовуваних методів визначення набору значень параметрів кореляції для великої кількості координаційних сфер [2, 128].

Характеристикою точності таких процедур слугує ступінь виконання співвідношень

$$\varepsilon(\mathbf{0}) = c(1 - c) \quad \text{або} \quad \alpha(\mathbf{0}) = 1, \quad (2.9)$$

як умов нормування для  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ . Аналіз можливих похибок міститься в роботах [12, 13]. По мірі вдосконалення методики значення  $\alpha(\mathbf{0})$  наближаються до 1 [2, 128].

Наприклад, при дослідженні сплаву Cu–Al (див. табл. 1 та рис. 1) відмінність  $\alpha(\mathbf{0})$  від 1 не перевищувала 10% [14]. При дослідженні розсіяння нейтронів сплавом  $^{62}\text{Ni}_{0,235}\text{Fe}_{0,765}$  [15] саме вибір ізотопу  $^{62}\text{Ni}$  і використання аналізатора по енергіям, що розділяв теплове та дифузне розсіяння, дозволили досягти достатньо високої точності ( $\alpha(\mathbf{0}) \approx 0,946$ ).

Досить незначна похибка була також отримана при визначенні параметрів близького порядку в сплавах Au–25 ат.% Ag [16] та Ni–11,8 ат.% Mo [17] з використанням методів розділення складових дифузного розсіяння рентгенівських променів (зокрема, пов'язаних з локальними статичними зміщеннями атомів компонентів із вузлів геометрично ідеальної «середньої» решітки) за Георгіопулосом–Коеном (ГК) та Борі–Спарксом (БС). Так, для сплаву Au–Ag [16]  $\alpha_{\text{ГК}}(\mathbf{0}) \approx 1,0822$  і  $\alpha_{\text{БС}}(\mathbf{0}) \approx 1,0904$ , а для сплаву Ni–Mo [17]  $\alpha_{\text{ГК}}(\mathbf{0}) \approx 1,0058$ .

Слід зазначити, що при застосуванні методів БС й найменших квадратів в [17] та [38] автори також врахували принципову можливість «анізотропії» значень  $\alpha(\mathbf{r})$  (тобто їх залежності від орієнтації  $\mathbf{r}$  відносно кристалографічних осей) на 9-ій, 13-ій, 16–18-ій, 24-ій, 26-ій, 29-ій, 31-ій, 32-ій, 34-ій, 35-ій, 39-ій, 41-ій, 43-ій, 44-ій, 46–50-ій, ... вузлових координаційних сферах.

**ТАБЛИЦЯ 1.** «Рівноважні» значення параметрів близького порядку  $\alpha(r)$  для типових решіткових вузлів  $\{r\}$  (на координаційних сферах з номерами  $l$ ) в деяких неупорядкованих ГЦК-сплавах для різних температур відпалу.

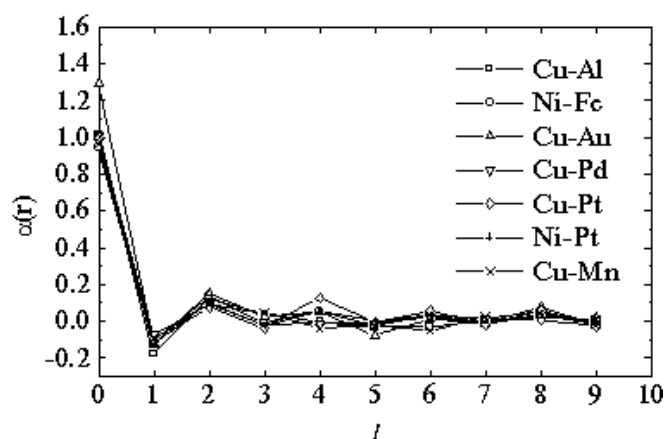
$l$	$r$	$\alpha(r)$											
		Cu–Al (14,76 ат.% Al)		Ni–Fe (23,5 ат.% Fe)		Cu–Au (25,0 ат.% Au)		Cu–Pd (13,0 ат.% Pd) 1173 K [22]		Cu–Pt (24,5 ат.% Pt) 1323 K [23]		Ni–Pt (50,0 ат.% Pt)	Cu–Mn (17,2 ат.% Mn)
		423 K [14]	808 K [15]	693 K [21]	експе- римент	моде- лю- вання	експе- римент	моде- лю- вання	1273 K [24]	1123 K [26]			
1	000	1,015	0,946000	1,290	1,009	1,000	1,001	1,000	1,038	0,96302			
1	110	-0,171	-0,110000	-0,125	-0,073	-0,072	-0,108	-0,107	-0,126	-0,09696			
2	200	0,125	0,138000	0,154	0,091	0,090	0,075	0,075	0,101	0,08698			
3	211	0,042	-0,010400	0,023	-0,024	-0,024	-0,038	-0,038	-0,026	0,04408			
4	220	-0,004	0,055000	0,049	-0,010	-0,010	0,124	0,123	0,049	-0,03907			
5	310	-0,034	-0,024700	-0,078	-0,016	-0,016	-0,005	-0,005	0,003	-0,02195			
6	222	-0,032	0,033100	0,010	0,025	0,025	0,056	0,055	0,026	-0,05427			
7	321	0,003	-0,011300	-0,012	0,014	0,014	-0,019	-0,019	-0,002	0,02013			
8	400	0,021	0,032800	0,071	0,007	0,006	0,056	0,056	0,036	0,04328			
9	330	0,005	-0,006000	-0,022	-0,025	-0,025	-0,021	-0,021	-0,020	-0,02016			
	411	-0,008	0,000400	0,018	0,006	0,006	-0,029	-0,028	-0,004	-0,00609			
10	420	0,007	0,021600	0,024	0,018	0,017	0,043	0,043	0,020	0,00456			
11	332		-0,006700	0,000	-0,006	-0,006	-0,009	-0,009	-0,009	0,00253			
12	422		0,013500		0,007	0,007	0,035	0,034	0,019	-0,00859			
13	431		-0,001860		-0,007	-0,007	-0,022	-0,022	-0,006	0,00181			
	510		-0,110000		0,005	0,004	-0,006	-0,006	-0,013	-0,00469			
14	521		-0,004400		-0,011	-0,011	-0,004	-0,004	-0,005	0,00508			
15	440		0,006500		0,005	0,005	0,019	0,019	0,002	0,00151			
16	433		-0,000600		-0,003	-0,003	-0,006	-0,006	-0,004	-0,00009			
	530		-0,001400		0,023	0,023	0,009	0,009	0,002	-0,00347			
17	442		0,004430		-0,003	-0,003	0,020	0,020	0,009	-0,00209			
	600		0,006980		-0,021	-0,021	0,021	0,021	-0,005	0,01060			
18	532		-0,002670		0,005	0,005	-0,001	-0,001	-0,002	0,00128			
	611		0,003050		0,009	0,009	-0,029	-0,028	-0,007	-0,00118			
19	620		0,003450		0,019	0,018	0,016	0,016	-0,004	0,00235			
20	541		-0,002300		-0,005	-0,005	-0,005	-0,005	0,000	0,00042			
21	622		0,002850		-0,003	-0,003	0,019	0,019	0,004	-0,00155			
22	631		-0,001070		-0,012	-0,013	-0,011	-0,011	0,001	-0,00035			
23	444		0,000800		0,001	0,001	0,013	0,013	0,000	0,00000			
24	543		-0,001780		0,002	0,002	-0,006	-0,006	-0,001	-0,00022			
	550		-0,000685		-0,016	-0,016	-0,003	-0,003	-0,003	-0,00178			
	710		-0,002750		-0,008	-0,008	0,006	0,006	0,007	-0,00163			
25	640		0,001700		0,009	0,009	0,016	0,016	0,010	0,00178			
26	552		-0,001000		0,001	0,001	0,001	0,001	-0,001	0,00000			
	633		0,000595		-0,002	-0,002	-0,014	-0,014	-0,001	0,00006			
	721		-0,001510		-0,003	-0,003	0,001	0,001	0,002	0,00147			
27	642		0,000080		0,003	0,003	0,008	0,008	0,003	0,00033			
28	730		-0,000830		0,007	0,007	-0,001	-0,001	-0,004	-0,00030			
29	651		-0,000080		-0,002	-0,002	-0,006	-0,006	-0,004	0,00011			
	732		0,001240		-0,001	-0,001	0,001	0,001	-0,002	0,00046			
30	800		0,004300		-0,011	-0,011	0,012	0,011	0,014	0,00240			
31	554		-0,001300		0,000	0,000	0,000	0,000	-0,001				
	741		-0,001900		0,003	0,003	-0,002	-0,002	0,000				
	811		-0,000750		-0,002	-0,002	-0,013	-0,013	-0,002				
32	644		0,000330		0,002	0,002	0,008	0,008	0,000				
	820		0,003000		0,005	0,005	0,018	0,018	0,010				

ТАБЛИЦЯ 1 (продовження).

33	653		0,000480		-0,003	-0,003	-0,002	-0,002	0,001
34	660		0,002980		-0,003	-0,003	-0,001	-0,001	-0,003
	822		0,004050		0,006	0,006	0,007	0,007	0,005
35	743				0,002	0,002	0,001	0,001	0,000
	750				0,001	0,001	0,002	0,002	0,000
	831				-0,004	-0,004	-0,016	-0,016	-0,004
36	662				0,002	0,002	0,006	0,006	0,003
37	752				0,003	0,003	0,000	0,000	-0,001
38	840				0,000	0,000	0,000	0,000	-0,003
39	833				-0,004	-0,004	-0,002	-0,002	0,001
	910				-0,002	-0,002	0,002	0,002	-0,001
40	842				0,001	0,001	0,007	0,007	0,000
41	655				0,000	0,000	-0,004	-0,004	0,000
	761				0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
	921				0,003	0,003	0,001	0,001	-0,001
42	664				-0,001	-0,001	0,005	0,005	0,002
43	754				-0,002	-0,002	-0,002	-0,002	0,000
	930				-0,002	-0,002	0,006	0,006	0,000
	851				-0,002	-0,002	-0,001	-0,001	0,002
44	763				0,000	0,000	-0,002	-0,002	-0,002
	932				0,001	0,001	0,001	0,001	-0,001
45	844				0,002	0,000	0,005	0,005	0,000
46	770				0,005	-0,003	0,001	0,001	0,001
	853				0,000	0,004	-0,005	-0,005	-0,002
	941				-0,003	0,000	0,001	0,001	0,000
47	860				0,004	0,001	0,000	0,000	0,004
	10				0,000	-0,004	0,000	0,000	-0,004
	00								
48	772				0,001	0,001	-0,002	-0,002	0,002
	10				-0,004	-0,001	-0,019	-0,019	-0,009
	11								
49	862				0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
	10				-0,001	0,000	-0,001	-0,001	-0,002
	20								
50	943				0,000	0,000	-0,001	-0,001	0,002
	950				0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Зазначимо, що, якщо похибка вказаних процедур пов'язана з тим внеском в  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ , що повільно змінюється з  $\mathbf{q}$ , то, навіть припускаючи до значної відмінності  $\alpha(\mathbf{0})$  від 1, цей внесок значно менше впливає на параметри кореляції [2, 128].

Близький порядок було детально вивчено для сплавів Cu–Au, починаючи з першого дифракційного дослідження близького порядку на полікристалі Вільчинським [18] та перших досліджень монокристалів Каулі [4] і Моссом [19], що дозволили за допомогою оберненого фур'є-перетворення визначити  $\varepsilon(\mathbf{r}) = c(1 - c)\alpha(\mathbf{r})$  для великої кількості координаційних сфер. Вдосконалення експериментальної техніки і методу виділення розсіяння на зміщеннях атомів [9] в послідовних роботах призвело до дещо відмінних й більш точних значень  $\alpha(\mathbf{r})$  (що усе-таки мають аналогічні закономірності [2, 128]). Наприклад, в табл. 1 наведено значення  $\alpha(\mathbf{r})$  для невпорядкованого (при температурі  $T = 693$  K)



**Рисунок 1.** Залежність «рівноважних» параметрів близького порядку  $\alpha(r)$  від номера координаційної сфери  $l$  для ГЦК-сплавів Cu–14,76 ат.% Al, Ni–23,5 ат.% Fe, Cu–25,0 ат.% Au, Cu–13,0 ат.% Pd, Cu–24,5 ат.% Pt, Ni–50,0 ат.% Pt та Cu–17,2 ат.% Mn. Значення параметрів близького порядку цих сплавів для більш далеких координаційних сфер наведено у табл. 1.

сплаву  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , температура Курнакова якого становить  $T_K = 667$  K (компоненти  $r$  подано в одиницях  $a_0/2$ , де  $a_0$  — параметр ГЦК-кристалічної решітки); ці значення отримано на основі аналізу даних Бардхена і Коена [20] (поліпшених в [21] завдяки використанню більш точних значень  $f_A$ ,  $f_B$  та більш точної екстраполяції поблизу бреггівських піків; в [21] наведено також параметри  $\alpha(r)$  для інших температур).

У відповідності з (2.1), (2.3) параметр  $\alpha(r) = 1 - P_{B|A}(r)/(1 - c)$  характеризує відмінність апостеріорної ймовірності заміщення вузла  $r$  атомом  $B$ , при умові, що в «нульовому» вузлі знаходиться атом  $A$ , від апріорної ймовірності  $(1 - c)$ . Від’ємні значення  $\alpha(110)$  є характерними для сплавів, що впорядковуються, і вказують на те, що в сусідніх вузлах знаходяться переважно пари атомів різних сортів. Абсолютне значення  $\alpha(110)$  для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (див. табл. 1) достатньо велике і порівняне з максимально можливим —  $\max|\alpha(110)| = 1/3$  — в повністю впорядкованому сплаві типу  $L1_2$  (де  $\max\{\alpha(200)\} = 1$ ) [2, 128].

З ростом відстані  $|r|$  значення  $|\alpha(r)|$  спадають (швидше при більш високих температурах [21]), але зберігають значну величину навіть в далеких координаційних сферах (див. табл. 1) [2, 128].

Аналогічні залежності  $\alpha(r)$  від  $r$  спостерігалися для інших ГЦК-сплавів, наприклад, для сплаву Cu–Pd, що містить 8,0, 9,5, 13,0, 21,8, 28,5 і 42,0 ат.% Pd [22], для сплаву Cu–Pt з 7,0, 10,0, 16,0, 24,5, 32,0 і 75,0 ат.% Pt [23] та для сплаву  $\text{Ni}_c\text{Pt}_{1-c}$  ( $c = 0,76, 0,65, 0,56$  і  $0,5$ ) [24] (див. табл. 1 та рис. 1). Ці сплави було загартовано в крижану воду після «східчастих» відпалів, що починалися з температур 1173 K, 1323 K та 1273 K, відповідно. Дослідження сплаву Cu–Pd (з 10, 20,

30, 40 та 50 ат.% Pd), загартованого від температури, дещо вищої ніж температура атомного впорядкування  $T_K$ , за допомогою дифракції електронів та електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю показали, що утворення мікродоменів структурного типу  $L1_2$  інтенсивніше відбувається при вмісті Pd від 20 до 30 ат.% [25]. Опромінення сплавів Cu–Pd електронами з енергією 1,5 MeV при температурах 200–400 K спричиняє появу атомної рухливості за міжвузловинним механізмом дифузії завдяки виникненню точкових дефектів, що, в свою чергу, спричиняє встановлення близького порядку, але зберігає сплав у неупорядкованому стані, навіть незважаючи на те, що вищевказаний інтервал температур відповідає рівноважній упорядкованій фазі неопроміненого сплаву [123]. Таке явище має місце і для опроміненого сплаву  $Ni_4Mo$ , де, за даними [124], близький порядок формується навіть при низьких температурах, коли можливість руху вакансій виключається [123].

Знакозмінні й відносно повільно спадаючі (з ростом  $|r|$ ) значення  $\alpha(r)$  [2, 128] отримано також при досить точному нейтронографічному дослідженні неупорядкованого сплаву  $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$ , загартованого від 808 K [15] (див. табл. 1). Знайдених значень параметрів близького порядку  $\alpha(r)$  для 22-х координаційних сфер виявилось недостатньо для синтезування експериментальної кривої  $I_{diff}(q)$ ; тому необхідно було врахувати всі дані, отримані для 34-х сфер [15]. Відпалювання сплаву  $^{62}Ni_{0,765}Fe_{0,235}$  при температурах (780 K, 808 K і 958 K), вищих за критичну температуру впорядкування  $T_K \approx 773$  K, сприяють встановленню рівноважного близького порядку, а короточасні відпалювання при  $T < T_K$  (1800 с при  $T = 745$  K і 3600 с при  $T = 658$  K) сприяють утворенню перехідного близького порядку перед безпосереднім встановленням далекого порядку [15, 60, 61].

Параметри близького порядку (для 30-и координаційних сфер) в монокристалічному сплаві Cu–17,2 ат.% Mn визначалися за допомогою пружного дифузного розсіяння нейтронів, виміряного при кімнатній температурі [26] (див. табл. 1 і рис. 1). При цьому сплав гомогенізували при 1123 K, загартовували в воду, а потім відбувався процес старіння протягом 14 днів при температурі 483 K для досягнення рівноважного близького порядку.

Інварний сплав Fe–Ni нейтронографічно досліджувався в роботі [97]. Автори отримали наступні значення параметрів близького порядку для перших двох координаційних сфер:  $\alpha_1 = -0,006$ ,  $\alpha_2 = 0,006$  для сплаву Fe–30 ат.% Ni з температурою відпалу  $T_a = 773$  K протягом 4380 хв;  $\alpha_1 = -0,010$ ,  $\alpha_2 = 0,012$  для Fe–32 ат.% Ni, відпаленого при  $T_a = 753$  K протягом 6480 хв;  $\alpha_1 = -0,018$ ,  $\alpha_2 = 0,018$  для Fe–35 ат.% Ni ( $T_a = 723$  K, протягом 22200 хв);  $\alpha_1 = -0,022$ ,  $\alpha_2 = 0,024$  для Fe–40 ат.% Ni ( $T_a = 683$  K, протягом 34800 хв).

Від'ємне значення  $\alpha_1 = \alpha(110)$  (табл. 2) для твердого розчину ГЦК-Ni–Fe свідчить, що такий сплав є системою з близьким впорядкуванням, в якій найближчими сусідами переважно зустрічаються атоми різних

**ТАБЛИЦЯ 2.** Значення параметрів близького порядку  $\alpha(r)$  для різних координаційних сфер  $\{l\}$  у повністю впорядкованому сплаві ГЦК-Ni<sub>3</sub>Fe зі структурою типу L1<sub>2</sub> та деяких невпорядкованих (без далекого порядку) сплавах ГЦК-Ni-Fe, досліджених із застосуванням дифузного розсіяння рентгенівських променів [98, 99].

l	r	$\alpha(r)$			
		Впорядкований Ni <sub>3</sub> Fe [98, 15]	Ni <sub>0,775</sub> Fe <sub>0,225</sub> 1273 K [98]	Ni <sub>0,535</sub> Fe <sub>0,465</sub> 1273 K [98]	Ni <sub>0,368</sub> Fe <sub>0,632</sub> 753 K [99]
	000	1	1,0012	1,0000	1,0020
1	110	-1/3	-0,1082	-0,0766	-0,0580
2	200	1	0,1194	0,0646	0,0520
3	211	-1/3	-0,0047	-0,0022	-0,0030
4	220	1	0,0307	0,0037	0,0000
5	310	-1/3	-0,0179	-0,0100	-0,0060
6	222	1	0,0130	0,0037	
7	321	-1/3	-0,0075	-0,0030	
8	400	1	0,0173	0,0071	
9	330	-1/3	0,0005	-0,0021	
	411	-1/3	0,0046	0,0007	
10	420	1	0,0048	0,0012	
11	332	-1/3	-0,0032	-0,0007	
12	422	1	0,0030	-0,0003	
13	510	-1/3	-0,0025	0,0002	
	431	-1/3	-0,0023	-0,0008	
14	521	-1/3	-0,0025	-0,0011	
15	440	1	0,0023	0,0007	
16	530	-1/3	-0,0042	-0,0002	
	433	-1/3	-0,0017	0,0003	
17	600	1	0,0087	-0,0037	

компонентів. Однак ця тенденція не є значною. Ймовірність того, що атом Ni є найближчим сусідом атома Fe,  $-P_{Ni|Fe}(110)$ , — визначається формулою  $P_{Ni|Fe}(r) = c_{Ni}\{1 - \alpha(r)\}$ ; при цьому  $\alpha(110) = 0$ , якщо ймовірність  $P_{Ni|Fe}(110)$  рівна концентрації Ni —  $c_{Ni}$ . А оскільки  $\alpha(110) \approx -0,1$ , як видно з табл. 2, то ймовірність того, що атом Ni є найближчим сусідом атома Fe, приблизно на 10% більша, ніж у невпорядкованому сплаві (без далекого порядку). При збільшенні концентрації Fe від 22,5 ат.% до 46,5 ат.% близьке атомне впорядкування знижується у відсутності далекого порядку (див. табл. 2): для монокристалу Ni<sub>0,775</sub>Fe<sub>0,225</sub>  $T_K \approx 773$  K [98], для <sup>62</sup>Ni<sub>0,765</sub>Fe<sub>0,235</sub>  $T_K \approx 771 \pm 2$  K [215], для Ni<sub>3</sub>Fe  $T_K \approx 789$  K (808 ± 2 K) [100] ([173]), а для Ni<sub>0,535</sub>Fe<sub>0,465</sub>  $T_K \approx 573$  K [98]. Така тенденція є очікуваною [98], оскільки температура фазового переходу безлад–лад є максимальною для сплаву Ni<sub>3</sub>Fe, а при збільшенні концентрації Fe вона зменшується.

Після відпалу при  $T_a = 753$  K невпорядкований сплав ГЦК-

$\text{Ni}_{0,368}\text{Fe}_{0,632}$  (принаймні його  $T_K$  має бути менше 683–693 K [340] в попередньо неопромінену нейтронами або електронами стані; див. бібліографію в [98, 341]) було загартовано до кімнатної температури [99]; тому дифузія атомів в ньому стала досить повільною, а це означає, що твердий розчин мав знаходитись в метастабільному гомогенному однофазному інварному стані [99]. Вимірювання було виконано при 293 K, 60 K і при трьох значеннях енергій рентгенівських променів, вибраних для підсилення контрасту розсіяння від Fe і Ni, щоб, в свою чергу, збільшити чутливість вимірювань до локальної атомної структури [98, 99].

Значення перших шести параметрів близького порядку неупорядкованого ГЦК-сплаву  $\text{Ni}_{0,368}\text{Fe}_{0,632}$  [99] приведені в табл. 2. Той факт, що  $\alpha(000) \approx 1,0$ , означає, що дані, отримані при трьох енергіях рентгенівських променів, є внутрішньо самоузгодженими — виконується умова нормування при  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  (2.9). Обидва значення  $\alpha(110)$  і  $\alpha(200)$  показують значну відмінність стану сплаву від неупорядкованого, в той час, як інші значення  $\alpha(\mathbf{r})$  прямують до нуля (табл. 2). Спостерігається незначне намагання атомів до перерозподілу, в результаті якого найближчими сусідами є атоми різних компонентів, а послідовними за найближчими — одного компонента, що вказує на впорядкування типу  $L1_0$  (CuAu) і/або  $L1_2$  (Cu<sub>3</sub>Au) [99]. Ця тенденція, щодо найближчих сусідів різних компонентів, проявляється в більшій мірі в сплаві Ni–Fe з більшим вмістом Ni [98].

Значення параметрів близького порядку,  $\alpha(\mathbf{r})$ , отримані під час вимірювань при 60 K, співпадають з тими, що були отримані під час вимірювань при 297 K в зв'язку з повільною дифузією при таких низьких температурах.

Детальне вивчення сплаву  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , приготовленого механічним сплавленням (високоенергетичним пресуванням), було проведено в роботі [110]. В результаті було встановлено, що дифузійно керований процес атомного впорядкування відбувається швидше в нанокристалічній формі  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  [110]. Це обумовлено високою дифузійною швидкістю атомів в нанокристалічних матеріалах.

Досить повільне спадання параметрів кореляції спостерігалось вздовж напрямків  $\langle 100 \rangle$  в сплавах Au–Mn з  $\approx 20$  ат.% Mn [27, 28]; згідно [28] параметри  $\alpha(\mathbf{r})$  при  $c = 0,203$  мають значення 0,222, 0,163, 0,096, 0,042, 0,061 для вузлів (200), (400), (600), (800), (10 00), тобто виникаюча кореляція ланцюжкового типу має місце навіть на відстані 5-и міжвузлових проміжків у виділених напрямках, а в інших напрямках кореляція в сплаві спадає значно швидше [2, 128].

Близький порядок того ж знаку, що й в Cu–Mn, Cu–Au, виявлено в проведеному Епперсоном, Фюрнрором і Ортіцом [14] ретельному рентгенографічному дослідженні сплаву Cu–Al з 14,76 ат.% Al, відпаленому при 423 K протягом 94800 хв. Приведене в табл. 1 значення  $\alpha(110) = -0,171$  є достатньо близьким до отриманого в припущенні, що сусідні пари Al–Al взагалі відсутні ( $P_{\text{AlCu}} = 1$ ), значення  $-0,173$  [2,

128].

В сплавах, що розпадаються, максимуми  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  лежать в області бреггівських піків, що збільшує похибку при аналізі розподілу  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ . Однак, при дослідженні ядерного розсіяння теплових нейтронів можна підібрати ізотопічний склад сплаву таким чином, щоб для атомів  $A$  і  $B$  амплітуди розсіяння  $b_A$  і  $b_B$  мали різні знаки і середня амплітуда розсіяння перетворювалась в нуль (тобто, щоб бреггівські піки зникли, а інтенсивність  $I_{\text{diff}} \sim (b_A - b_B)$  збільшилась) [2, 128]. Цей метод «нульової матриці» було застосовано для дослідження розпадаючогося сплаву Cu–Ni [29–31] з ізотопами  $^{62}\text{Cu}$  і  $^{62}\text{Ni}$ , що дозволило отримати достатньо точні і узгоджені результати (для однакових рівноважних станів), навіть при використанні дебаєвської методики розсіяння на полікристалічних зразках (спотворення в Cu–Ni незначні і могли не враховуватися). Для складу, відповідного «нульовій матриці» (з 43,5 ат.% та 41,4 ат.% Cu), отримані результати приведено в табл. 3. В цьому випадку  $\alpha(110) > 0$ , і параметри кореляції малі, вже починаючи з 2-ї координаційної сфери.

Перші чотири параметри близького порядку Каулі–Уоррена у різних рівноважних станах сплаву Ni–32 ат.% Cu між температурами 648 K та 973 K було визначено за дифузним розсіянням нейтронів у роботі [32] (табл. 3). Крім того, можливе існування близького розшарування в сплаві Cu–Ni [33], що відповідає нейтронографічним даним, які містяться в літературі.

За допомогою резонансного (аномального) рентгенівського розсіяння контрастність,  $f_A - f_B$ , рентгенівського розсіяння між компонентами може контролюватись за підсвічуванням (через локальні кореляції в твердих сплавах) [325]. Для виявлення цього в деяких бінарних

**ТАБЛИЦЯ 3.** Значення «рівноважних» параметрів близького порядку,  $\alpha_j = \alpha(\mathbf{r}_j)$ , для перших чотирьох координаційних сфер у невпорядкованому ГЦК-сплаві Ni–Cu.

Сплав	Час відпалу $t$ , год	Температура $T$ , K	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
Ni–43,5 ат.% Cu [30]	500	613	0,142	–0,012	0,019	0,007
Ni–43,5 ат.% Cu [30]	8	698	0,115	0,008	0,021	0,018
Ni–43,5 ат.% Cu [30]	1	773	0,107	0,005	0,018	0,015
Ni–43,5 ат.% Cu [30]	0,5	973	0,082	–0,005	0,012	0,006
Ni–41,4 ат.% Cu [31]	66	640	0,147	0,019	0,033	0,037
Ni–41,4 ат.% Cu [31]	66	690	0,139	0,017	0,027	0,028
Ni–41,4 ат.% Cu [31]	22	739	0,132	0,014	0,024	0,024
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	1495	648	0,158	0,010	0,028	0,110
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	260	673	0,144	0,017	0,018	0,100
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	85	723	0,137	–0,023	0,026	0,070
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	5	798	0,114	–0,033	0,024	0,027
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	4	873	0,106	–0,050	0,025	0,011
Ni–32,0 ат.% Cu [32]	2	973	0,095	–0,034	0,016	0,005



твердих розчинів достатньо трьох відображень дифузного розсіяння, що допускається ближніми «хімічними» кореляціями, і три відображення статичних атомних зміщень індивідуальних пар необхідно відділити від теплового дифузного розсіяння. Для компонентів  $A$  і  $B$ , які є близькими в періодичній таблиці, контрастність розсіяння  $f_A - f_B$  можна зробити позитивною, негативною або майже нульовою настроюванням за рентгенівською енергією. Це допускає надзвичайну чутливість до статичних атомних зміщень. Може бути досягнута невизначеність в статичних зміщеннях, менша за 0,0001 нм (або краща) за 10-ю координаційною сферою [325]. Вимірювання на бінарних сплавах системи Fe–Ni–Cr [325] та інших свідчать про систематичні тенденції, не передбачені попередніми вимірюваннями або теоріями.

Методом дифузного розсіяння рентгенівських променів виявлено існування сильного близького порядку в ГЦК-твердих розчинах Mn–Ga в роботах [34–36]. Виявлені експериментально чергування знаків параметрів близького порядку та їх величина свідчать про існування в ГЦК-фазі малих впорядкованих областей.

Близький порядок в сплаві Ni<sub>3</sub>Mn аналізувався методом вимірювання залишкового питомого електроопору [37]. Вимірювання проводились при охолодженні від 1300 К до кімнатної температури зі швидкостями охолодження 0,1–0,5 К/хв. Впорядкування описували параметрами близького порядку Каулі–Уоррена. Зв'язок між залишковим питомим електроопором і параметрами близького порядку дає модель Россітера [284], а із теорії Клеппа і Мосса встановлюється залежність параметрів близького порядку від температури у відповідності до енергії взаємодії атомів. Значення параметрів близького порядку вказують на більш сильне прагнення атомів до впорядкування, ніж до утворення кластерів.

На відміну від якісної («знакової») поведінки параметрів близького порядку зі зростанням радіуса координаційної сфери, нажаль, їх *рівноважні* значення не можливо досконало встановити експериментально (за розумний час). Проте їх можна оцінити теоретично за допомогою статистичної термодинаміки (коли з незалежних джерел відомі її параметри міжатомної взаємодії). Сучасні методи розрахунку рівноважних параметрів близького порядку в бінарних твердих розчинах детально розглянуто в розд. 4. Тут лише зазначимо, що в роботах [125, 134] були розроблені аналітичні наближення для обчислення параметрів близького порядку та їхніх фур'є-перетворень для невпорядкованих бінарних сплавів заміщення на основі кристалічних решіток Браве і з багатоатомними взаємодіями довільних порядків та довільних ефективних радіусів дії. При цьому було використано ідею М. О. Кривоглаза [2, 8, 48, 53, 126–128] про прийнятність застосування методу термодинамічних флуктуацій для оцінювання параметрів кореляції навіть в рамках середньопольового усереднення [143, 314]. З усіх отриманих й відомих наближень найвищу чисельну точність результатів дає узагальнена, так звана «сферична» модель [112, 125, 143, 182, 201, 314]. Однак, навіть в

рамках «сферичної» моделі неможливо описати явище температурної залежності положення максимуму фур'є-компонент параметрів близького порядку в оберненому просторі (наприклад, для Cu–Au, Cu–Pd) у випадку незалежності енергії взаємодії атомів в сплаві від температури (тобто у такому сплаві, для якого можна знехтувати внесками у міжатомну взаємодію ефектів розмірної невідповідності й магнетизму компонентів та теплового розширення кристалічної решітки). Тож Р. В. Чепульський провів узагальнення «кільцевого» наближення [125, 129–134, 327], що базується на об'єднанні методу термодинамічних флуктуацій [2, 128] та термодинамічної теорії збурень [50, 143, 145, 173, 174, 314, 334], і застосував його у випадках наявності не лише короткосяжної та парної, але й далекосяжної [310, 326] і багатоатомної [137, 138] взаємодії довільного порядку. Таке наближення дозволяє обчислювати термодинамічний потенціал в межах моделі решіткового газу й досліджувати кристалічні сплави у рамках моделі Ізінга [134]. Його застосування для з'ясування поведінки фур'є-компонент *рівноважних* параметрів близького порядку в неупорядкованому сплаві Ni–V (25 і 50 ат. % V) та порівняння з відповідними даними, отриманими моделюванням за методом Монте-Карло [176, 177] й експериментально дифузним розсіянням нейтронів [200], свідчать про гідну подиву якість «кільцевого» наближення [137, 138].

В ГЦК-сплавах заміщення  $A_3B$  з переважно найближчими сусідніми взаємодіями близький порядок може відрізнятися від значення для низькотемпературної впорядкованої фази. Це відповідає квазивиродженню системи і фазовому переходу першого роду. Такий ефект спостерігався в сплаві  $Pd_3V$  [117], а електронно-мікроскопічні експерименти засвідчили, що він має місце і в подібних системах, таких, як, наприклад,  $Pt_3V$  [118]. Хоча в інших вироджених системах, що представляють собою довгоперіодні структури, такі, як  $Au_3Cu$ ,  $Cu_3Pd$ ,  $Ag_3Mg$ , ... [119–122], цей ефект не спостерігався.

В потрібному сплаві  $Fe_{0,56}Cr_{0,21}Ni_{0,23}$  (нержавіюча сталь) [102, 103] парні параметри близького порядку  $\alpha_{A-B}(r)$  було визначено за допомогою дифузного розсіяння теплових нейтронів двома еквівалентними методами [102]: розділенням інтенсивності розсіяння на близькому порядку для кожної пари атомів, розв'язуючи при цьому систему лінійних рівнянь в кожній точці оберненого простору, використовуючи перетворення Фур'є (табл. 4); фур'є-перетворенням інтенсивності розсіяння на близькому порядку в кожному досліджуваному зразку ( $Fe, {}^{62}Ni, {}^{52}Cr; {}^{54}Fe, {}^{62}Ni, {}^{52}Cr; Fe, {}^{58}Ni, {}^{52}Cr$ ), розв'язуючи систему лінійних рівнянь. Для цього потрібного сплаву є характерним існування взаємного близького порядку між атомами Ni та Cr. За винятком відносно великих значень параметрів  $\alpha_{Ni-Cr}(110)$  і  $\alpha_{Ni-Cr}(200)$ , кореляція досить слабка, і легко бачити (табл. 4), що інші парні параметри для Ni–Cr близькі до нуля. Існує слабка кореляція між атомами Fe та Cr, що говорить про можливість існування в сплаві кластерів, збагачених Fe. Але зовсім не спостерігається тенденція до близького впорядку-

**ТАБЛИЦЯ 4.** Значення парних параметрів близького порядку  $\alpha_{A-B}(\mathbf{r})$  в нержавіючій сталі  $\text{Fe}_{0,56}\text{Cr}_{0,21}\text{Ni}_{0,23}$  [102].

l	r	Члени другого порядку за статичними зміщеннями дорівнюють нулю			Члени першого та другого порядків за статичними зміщеннями дорівнюють нулю		
		Fe–Ni	Fe–Cr	Ni–Cr	Fe–Ni	Fe–Cr	Ni–Cr
1	000	0,975	1,075	0,938	0,959	0,959	0,973
1	110	0,025	0,027	–0,148	0,017	–0,009	–0,113
2	200	0,002	0,096	0,119	–0,002	0,043	0,148
3	211	–0,002	0,044	0,012	–0,002	0,029	0,012
4	220	0,002	0,007	0,002	0,001	–0,017	0,007
5	310	0,001	0,018	–0,006	0,003	–0,024	–0,003
6	222	0,006	–0,025	0,001	0,003	–0,033	0,012
7	321	0,004	–0,004	–0,004	0,002	0,005	–0,004
8	400	–0,002	0,045	0,013	–0,002	–0,009	0,026

вання між атомами Fe та Ni (на відміну від відомого близького впорядкування в ГЦК-сплавах Ni–Fe [60, 104–106]). Це може бути спричинено сильним падінням температури впорядкування в сплаві  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  при додаванні хрому — 13 К на 1% Cr [107]. Близьке впорядкування атомів Cr і Ni призводить до послаблення взаємодії між атомами Fe і Ni. Результати, отримані в роботі [102], свідчать про те, що пояснення аномальної поведінки питомої теплоємності при 873 К з точки зору кінетики [108] є неможливим без врахування локального атомного оточення.

Крім того, дані про близький порядок в сплаві  $\text{Fe}_{0,56}\text{Cr}_{0,21}\text{Ni}_{0,23}$  можна отримати із вимірювань залишкового питомого електроопору в цьому сплаві, оскільки електроопір, на відміну від інтенсивності дифузного розсіяння, змінюється, головним чином, завдяки «модифікаціям» в першій та другій координаційних сферах.

Докладний перелік більш ранніх експериментальних досліджень близького порядку у великій кількості бінарних твердих розчинів наведено Івероновою та Кацнельсоном [43] і Кривоглазом [2, 128]. Розвиток методики дифузного розсіяння дозволяє дослідити також тверді розчини втілення (див. бібліографію в [128, 156, 164, 166, 224, 225, 238–248]) та більш складні системи, що містять декілька нееквівалентних вузлів в елементарній комірці [44–46], і навіть розчини органічних сполук [47, 93].

Зокрема, при дослідженні дифузного розсіяння органічними розчинами толан–дифенілртуть було виявлено «неаналітичну» поведінку  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) = I_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  ( $2\pi\mathbf{B} = \mathbf{0}$ ) при малих  $|\mathbf{k}|$ , — утворення дифузного тягу на фоні майже ізотропного розподілу [93] і залежність граничного значення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  від напрямку прямування  $\mathbf{k}$  до нуля-вектора (й взагалі-то відмінність його від  $I_{\text{diff}}(\mathbf{0})$  для скінченних кристалів з домі-

шками), — що пов'язано з близьким порядком й обумовлено анізотропними далекосяжними взаємодіями [47]. Слід відмітити, що принципова можливість існування такого ж роду ефектів у розподілі інтенсивності дифузного розсіяння відмічалась раніше М. О. Кривоглазом в [8, 127]. Саме він стверджував, що неаналітичність  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  в околі  $\mathbf{k}^{\Gamma} = \mathbf{0}$  виникає при наявності анізотропних далекодіючих сил. Для кристалічних розчинів такими взаємодіями є «пружна» міждефектна взаємодія в пружно-анізотропних кристалах та диполь–дипольна взаємодія [2, 128].

Про неаналітичність довгохвильового дифузного розсіяння, обумовлену статичними зміщеннями атомів, також йдеться в додатку А.

### 3. ЕНЕРГІЯ «ЗМІШАННЯ» (ВПОРЯДКУВАННЯ)

Взаємодія атомів різного сорту в твердих розчинах призводить до появи близького порядку в розміщенні атомів. Це означає, що навіть в неупорядкованому твердому розчині (що знаходиться при температурі вище точки Курнакова  $T_K$  переходу безлад–лад) розподіл атомів на вузлах відрізняється від повністю хаотичного. Таким чином, інформація про потенціали міжатомної взаємодії в сплаві виявляється «закодованою» в параметрах близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$ . Звідси слідує важливий практичний висновок про те, що аналіз близького порядку дозволяє отримати інформацію про енергії міжатомних взаємодій і тоді розрахувати термодинамічні функції сплаву.

В статистико-термодинамічній теорії твердих розчинів [48–51, 144, 145, 146, 252] часто використовувалась спрощена модель парної міжатомної взаємодії. В цій моделі припускається, що енергія розчину  $A-B$  може бути представлена у вигляді суми енергій взаємодії окремих пар атомів. Тож, використовується гамільтоніан [146, 252]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'}, \quad (\text{іноді з припущенням } w(\mathbf{r})|_{r=0} = 0), \quad (3.1)$$

де  $c_{\mathbf{R}}$  визначається у (2.2) [2, 128]. Величина  $w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = w(\mathbf{r})$  — енергія «змішання» (впорядкування) для координаційної сфери радіуса  $|\mathbf{r}|$ , яка визначається формулою

$$w(\mathbf{r}) = W^{AA}(\mathbf{r}) + W^{BB}(\mathbf{r}) - 2W^{AB}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

де  $W^{AA}(\mathbf{r})$ ,  $W^{BB}(\mathbf{r})$  та  $W^{AB}(\mathbf{r})$  — відповідно енергії взаємодії двох атомів сорту  $A$ , двох атомів сорту  $B$  та двох атомів сорту  $A$  і  $B$ , що знаходяться у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ , розділених вектором  $\mathbf{r}$  один від одного ( $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ). Сумування по  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  в (3.1) проводиться по всіх вузлах. Тоді конфігураційна внутрішня енергія сплаву має вигляд

$$U_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle, \quad (3.3)$$

де  $\langle \dots \rangle$  означає усереднення (при фіксованому для кожного доданка  $\mathbf{r}$ ) по термодинамічному ансамблю з гамільтоніаном (3.1). У наближенні середнього самоузгодженого поля (ССУП) [143, 145, 314]

$$\langle c_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}'} \rangle = \langle c_{\mathbf{R}} \rangle \langle c_{\mathbf{R}'} \rangle + O(N_{\text{uc}}^{-1}) \cong P(\mathbf{R})P(\mathbf{R}') \quad (\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

і не враховується кореляція у взаємному розташуванні атомів. Величина  $P(\mathbf{R}) \equiv \langle c_{\mathbf{R}} \rangle$  в (3.4) визначає ймовірність виявити атом сорту  $A$  у вузлі  $\mathbf{R}$ . Модель (3.1) бінарного розчину заміщення (з калібруючим припущенням навіть для сумарних взаємодій пар атомів у  $w(\mathbf{r})$ ) є аналогом узагальненої моделі Ізінга в теорії впорядкування спінів.

У наближенні ССУП вся статистична термодинаміка визначається декількома енергетичними параметрами міжатомної взаємодії [50, 144, 145, 252]. Цими параметрами є величини  $w(\mathbf{0})$ ,  $w(\mathbf{k}_1)$ , ...,  $w(\mathbf{k}_s)$ , ...,  $w(\mathbf{k}_M)$  — фур'є-компоненти енергії «змішання»,

$$w(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.5)$$

в точці  $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$  (в структурному вузлі оберненої решітки) і в точках  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ , ...,  $\mathbf{k}_s$ , ...,  $\mathbf{k}_M$  (в надструктурних вузлах оберненої решітки, що знаходяться в першій зоні Брилюена і належать до різних зірок  $s$ ). Число цих параметрів дорівнює  $M$ , де  $M$  — число підрешіток, на які розбивається решітка сплаву при впорядкуванні. Як правило, енергії «змішання»  $w(\mathbf{r})$  і їх фур'є-компоненти  $w(\mathbf{k})$  вважаються незалежними від температури і складу сплаву. Хоча, розмірні ефекти, розглянуті вже в роботі [52] в рамках наближення ССУП, повинні приводити до залежності енергії «змішання» від температури та концентрації сплаву. Але в тих випадках, коли параметр решітки слабо залежить від складу сплаву й ступеня його порядку, величина цих ефектів буде незначною.

Ці енергетичні параметри можна визначити експериментально за допомогою формули, отриманої у наближенні ССУП (3.4) для достатньо високих температур (порівняно з температурою впорядкування  $T_K$  або розпаду  $T_0$ ) [2, 50, 53, 54, 128, 143, 145]:

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) \approx (f_A - f_B)^2 \langle |c(\mathbf{k})|^2 \rangle e^{-2M-L} \approx \frac{N_{\text{uc}} (f_A - f_B)^2 \mathcal{D}c(1-c)}{1 + c(1-c) \frac{w(\mathbf{k})}{k_B T}} e^{-2M-L}, \quad (3.6)$$

де  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  — інтенсивність дифузного розсіяння кристалом неупорядкованого твердого розчину заміщення, пов'язана з рівноважним близьким порядком і виміряна в точці  $\mathbf{q}$  оберненого простору, розташованій

на відстані  $\mathbf{k}$  від найближчого до неї структурного вузла  $2\pi\mathbf{V}$  оберненої решітки;  $\mathcal{D} = \mathcal{D}(T, c) (\approx 1 [50])$  — нормуюча «константа»:

$$\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{1}{N_{\text{uc}}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \frac{1}{1 + c(1-c) \frac{\varpi(\mathbf{k})}{k_B T}}. \quad (3.7)$$

Саме в такому разі вираз (3.6) задовольняє тотожності нормування:

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \langle |\mathcal{C}(\mathbf{k})|^2 \rangle \equiv c(1-c). \quad (3.8)$$

Величина  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  пов'язана з параметрами близького порядку згідно з (2.4). Формулу типу (3.6) вперше було отримано М. О. Кривоглазом [53], а потім — Клеппом і Моссом [54] (див. також [143]).

Вираз (3.6) не враховує розсіяння на статичних спотвореннях решітки, обумовлених відмінністю іонних «радіусів» компонентів розчину заміщення. Для того, щоб їх врахувати, необхідно (у відповідності до (2.6), (2.7)) зробити заміну:

$$(f_A - f_B)^2 \rightarrow \left| \bar{f}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B \right|^2.$$

Формула (3.6) лежить в основі експериментального методу визначення фур'є-компонент  $\varpi(\mathbf{k})$ . Цей факт особливо важливий у зв'язку з тим, що, відповідно до теорії Хачатуряна [50, 144, 145, 252], в наближенні ССУП (3.4) всі термодинамічні властивості неідеальних твердих розчинів визначаються всього декількома фур'є-компонентами  $\varpi(\mathbf{k})$  (для нееквівалентних надструктурних хвильових векторів  $\{\mathbf{k}_s\}$  та вектора  $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$ , відповідаючого структурному відбиттю). Маючи ці енергетичні параметри  $\{\varpi(\mathbf{k}_s)\}$  і  $\varpi(\mathbf{0})$ , можна в наближенні ССУП обчислити конфігураційну вільну енергію  $F_{\text{conf}} = U_{\text{conf}} - TS_{\text{conf}}$  сплаву. При цьому слід користуватись виразом (3.3) для конфігураційної внутрішньої енергії (з урахуванням (3.4)), виразом

$$S_{\text{conf}} = -k_B \sum_{\mathbf{R}} \{P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + [1 - P(\mathbf{R})] \ln [1 - P(\mathbf{R})]\} \quad (3.9)$$

— для конфігураційної ентропії й рівнянням

$$P(\mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[ -\frac{\mu}{k_B T} + \sum_{\mathbf{R}'} \frac{w(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{k_B T} P(\mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.10)$$

де  $\mu$  — «невизначений» множник Лагранжа, що зв'язаний з різницею хімічних потенціалів компонентів  $A$  і  $B$ , — для *рівноважної* (унарної) ймовірності розподілу атомів сорту  $A$  на вузлах решітки Ізінга [50, 144, 145, 252]. За наявності далекого порядку в цьому розподілі серед розв'язків (3.10) є  $P(\mathbf{R}) \neq c$ . Знайшовши вільну енергію, можна визна-

чити основні термодинамічні характеристики сплаву: теплоємність, температурну залежність параметрів далекого порядку, температури фазових перетворень лад–безлад, діаграму фазової рівноваги твердого розчину і т. д. Якщо відома явна залежність вільної енергії від температури й складу, то можна описати поведінку рівноважних конфігураційних властивостей сплавів зі зміною зовнішніх термодинамічних параметрів  $T$  й  $c$ .

Вирази для вільної енергії бінарних сплавів заміщення, елементарна решітка яких містить один або декілька вузлів були отримані методом колективних змінних (детально про цей підхід опису в оберненому просторі див. в [111–115, 201, 314]). Якщо ж записати вільну енергію у традиційному підході, тобто у вигляді суми двох доданків — вільної енергії «середнього» кристалу та доданку, обумовленого близьким порядком [116], і мінімізувати  $F_{\text{conf}}$  по  $\alpha(\mathbf{r})$ , то можна знайти рівноважні значення параметра близького порядку. Таку процедуру можна реалізувати, припустивши, що значення  $\alpha(\mathbf{r})$  на різних координаційних сферах є незалежними і що визначальний внесок в енергію близького порядку дають лише декілька перших координаційних сфер [116]. Подібні неузгодженості не виникають в методі колективних змінних [112–115, 201].

Таким чином, якщо розчин описується в моделі парної взаємодії (3.1), то зведена інтенсивність  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})(f_A - f_B)^{-2} N_{\text{u.c.}}^{-1}$  (а для кристалів, спотворених статичними зміщеннями атомів, — функція  $H_0(\mathbf{k})$ ) може бути вираженою через (ефективні) енергії «змішування»  $w(\mathbf{r})$  в різних координаційних сферах [1, 2, 127, 128].

Також врахуємо, що параметри кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (й  $\alpha(\mathbf{r})$ ) однозначно виражаються через енергії «змішування» атомів  $w(\mathbf{r})$ , наприклад, при високих температурах — за формулами типу [2, 50, 112, 128, 145]:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \frac{v}{N_{\text{u.c.}}(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} \langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k}, \quad (3.11)$$

$$\langle |\tilde{c}(\mathbf{k})|^2 \rangle \approx \frac{N_{\text{u.c.}} \mathcal{D}\alpha(1-c)}{1 + \alpha(1-c) \frac{w(\mathbf{k})}{k_B T}}, \quad (3.12)$$

$$w(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (|w(\mathbf{r})| \ll k_B T); \quad (3.13)$$

тут  $v$  — об'єм примітивної елементарної комірки решітки Браве (де  $\varepsilon(-\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})$ ,  $w(-\mathbf{r}) = w(\mathbf{r})$ ). Тоді можна підібрати  $w(\mathbf{r})$  так, щоб найкращим чином описати всю сукупність знайдених експериментальних параметрів  $\alpha(\mathbf{r})$  для різних координаційних сфер [55, 56]. Ця процедура зводиться до визначення мінімуму функціоналу [2, 128]

$$\sum_l \Xi_l (\alpha_l^{\text{exp}} - \alpha_l^{\text{th}})^2 \quad (3.14)$$

за значеннями величин  $w(\mathbf{r}_l)$ , що (за припущенням [55, 56]) відрізняються від нуля лише для певного числа найближчих координаційних сфер. Тут  $\alpha_l^{\text{th}} \propto \varepsilon(\mathbf{r}_l)$  задається формулами (3.11)–(3.13), а  $\Xi_l$  — вагові фактори, що визначаються оцінювальною похибкою експериментальних значень параметрів близького порядку  $\alpha_l^{\text{exp}}$ .

Для однорідних твердих розчинів заміщення можна знайти сукупність енергій  $w(\mathbf{r})$  в принципі для всіх координаційних сфер. Для сплавів в гетерогенному стані визначені вищевказаним методом значення  $w_1 = w(\mathbf{r}_1)$ ,  $w_2 = w(\mathbf{r}_2)$ ,  $w_3 = w(\mathbf{r}_3)$ , ... можуть розглядатися як корисні напівфеноменологічні параметри, принаймні, для перших координаційних сфер (1-ї, 2-ї, 3-ї, ...), що наближено описують сплав. В системах зі значними багаточастинковими взаємодіями визначені таким чином значення  $\{w(\mathbf{r}_l)\}$  також можуть розглядатися як напівфеноменологічні параметри, істотно залежні в цьому випадку від складу й параметрів порядку [2, 128].

Визначення енергій  $w(\mathbf{r})$  як методом погодження обчислених і вимірних значень  $\alpha(\mathbf{r})$ , так і за допомогою перетворення Фур'є проводилось для ряду сплавів у великій кількості робіт, починаючи ще з перших досліджень Каулі [4], Лашко [57], Мосса і Клеппа [55]. Більш точно визначаються відношення  $w_2/w_1$ ,  $w_3/w_1$ , ... , ніж самі  $w(\mathbf{r}_l)$ , і часто приводяться дані лише для цих відношень [2, 128].

**ТАБЛИЦЯ 5.** Значення енергії «змішання»  $w(\mathbf{r})$  (за умови припущення калібровки (3.1) і нехтування розмірними ефектами) для різних температур відпалювання  $T_a$  ГЦК-сплава Ni–Fe.

l	r	w(r)/2, меВ						
		<sup>62</sup> Ni <sub>0,765</sub> Fe <sub>0,235</sub>						Fe <sub>0,698</sub> Ni <sub>0,302</sub>
		658 K [60]	745 K [60]	780 K [60]	808 K [60]	873 K [61]	958 K [60]	743 K [62]
1	000	-0,134	0,200	0,217	0,156	0,63	0,263	0,038
2	110	18,600	22,000	21,300	20,500	17,00	24,500	2,810
2	200	-9,700	-8,400	-9,700	-9,720	-9,00	-6,680	-6,430
3	211	0,500	1,650	1,470	0,820	0,98	2,400	-0,770
4	220	0,360	0,490	0,900	0,270	1,20	1,660	-0,010
5	310	0,000	-0,810	-0,750	0,170	0,27	-0,430	-0,320
6	222	-0,220	-0,850	-0,630	-0,880	-2,62	0,320	-0,550
7	321	0,820	0,060	0,520	0,420	-0,40	0,170	-0,080
8	400	0,540	-0,686	-0,310	-0,100	0,09	0,670	-0,230
9	330	0,430	-0,250	0,280	-0,410		-0,307	
	411	0,850	-0,180	-0,240	0,138		0,400	

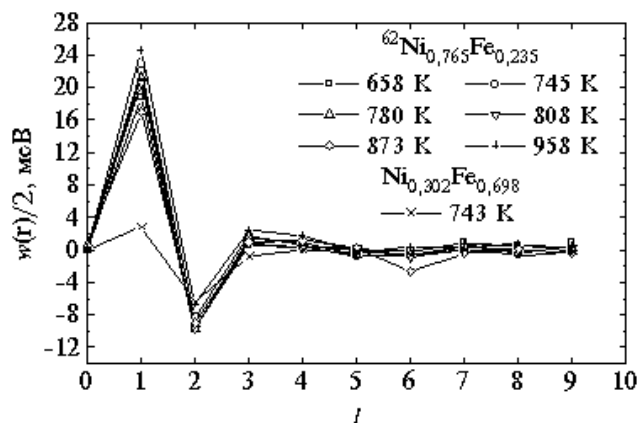


При поступовому підвищенні точності експерименту знайдені значення  $w_1$ ,  $w_2/w_1$ , ... дещо змінюються, але зазвичай не набагато. Вкажемо, наприклад, отримані величини лише для ряду сплавів, обмежуючись  $w_1$  для невеликих номерів координаційних сфер  $l$ .

У сплаві  $\text{Cu}_3\text{Au}$  згідно роботи [20] при температурі 693 K  $w_1=73$  меВ,  $w_2/w_1=-0,22$ ,  $w_3/w_1=0,06$ , а при 1023 K  $w_1=60$  меВ,  $w_2/w_1=-0,21$ ,  $w_3/w_1=0,03$ . Величина  $w_1$  суттєво та немонотонно залежить від температури (наприклад, при 698 K  $w_1=48$  меВ), що може бути пов'язано, зокрема, з перебудовою гетерогенної структури [2, 128]. Для сплаву  $\text{CuAu}$  при 800 K отримано відношення  $w_2/w_1=-0,40$ ,  $w_3/w_1=0,20$  [58]. В сплаві  $\text{Cu}-29,8$  ат. % Pd за допомогою фур'є-перетворення виявлено, що  $w_2/w_1=-1,68$ ,  $w_3/w_1=0,15$ ,  $w_4/w_1=-0,43$  [59], тобто модель взаємодії лише найближчих сусідів навіть приблизно не описує цей сплав [2, 128].

В сплаві  $\text{Ni}-\text{Fe}$  (див. табл. 5 або рис. 2, а також [15]) спостерігається сильна залежність енергії «змішання» (впорядкування) від міжатомної відстані (номера координаційної сфери): вже  $w_3/w_1 < 0,1$  (як і в  $\text{CuAu}$  [58]). (Така залежність  $w(r)$  суттєво відрізняється від тієї, що спостерігалась для сплавів  $\text{Cu}-\text{Pd}$  [59],  $\text{Cu}-\text{Pt}$  [63] і  $\text{Au}_4\text{Mn}$  [64].)

При збільшенні температури відпалювання  $T_a$  сплаву ГЦК- ${}^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  ( $T_K \approx 771 \pm 2$  K [61, 215]) енергія «змішання» (впорядкування) для першої координаційної сфери повільно і немонотонно зростає, а для другої координаційної сфери — аналогічно спадає (табл. 5 та рис. 2). Ця зміна не є настільки ж очевидною, як в кластеризуючомуся сплаві  $\text{Cu}-\text{Ni}$ ; наприклад, в  $\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$   $w_1$  змінюється від  $-9,7$  меВ при 673 K до  $-12,2$  меВ при 973 K, а  $w_2$  — від 6,6 меВ до 9,3 меВ при тих же значеннях температури відпалювання [65].



**Рисунок 2.** Залежність енергії «змішання»  $w(r)$  від номера координаційної сфери  $l$  при різних температурах відпалювання ГЦК-сплаву  $\text{Ni}-\text{Fe}$  (за умови припущення калібровки (3.1) і нехтування розмірними ефектами).

В ГЦК- $\text{Fe}_{0,698}\text{Ni}_{0,302}$  [62] енергія  $w_2$  є того ж порядку величини, що і в  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  при високій температурі, а  $w_1$  — менша на порядок величини (табл. 5 та рис. 2).

Дані в табл. 3 для розпадаючогося сплаву Cu–Ni з 43,5 ат. % Cu при 773 K [30] описуються значеннями  $w_1 \approx -19$  меВ,  $w_2 \approx 9$  меВ. Величини  $|w_1|$  і  $w_2$  спадають при зменшенні температури і суттєво залежать від складу, що вказує на істотну роль багаточастинкової взаємодії [2, 128].

Сильну залежність ефективно парних енергій  $w(\mathbf{r})$  від концентрації виявлено і для ряду інших сплавів, наприклад, для Cu–Au [55, 78], Mg–In [79], Ni–V (на відміну від Pt–V) [200], Cu–Pd [326]. (Величина багаточастинкової взаємодії для ряду сплавів оцінювалась також за допомогою аналізу фазових діаграм [80, 81]; теоретично її розглянуто в роботах [80, 82–85, 125, 134, 137, 138, 334] та ін.) Ці величини  $w(\mathbf{r})$  включають всі види міжатомної взаємодії, в тому числі осцилюючі непрямі взаємодії: обумовлену електронами провідності [15, 59, 250, 334] та деформаційну («пружну») [2, 50, 128, 145, 156, 160–166, 252, 310, 311, 313, 329, 330]. Енергія останньої, наприклад,

$$V^{AA}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\text{u.c}}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} (-\tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) + Q) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (3.15)$$

спадає за законом  $\propto 1/|\mathbf{r}|^3$  при  $|\mathbf{r}| \gg a_0$ . У формулі (3.15) з «пружної» енергії  $-\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$   $\mathbf{k}$ -ї флуктуаційної концентраційної хвилі виділено її середнє значення по комірці оберненої решітки таким чином, що

$$Q = \frac{1}{N_{\text{u.c}}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \tilde{\epsilon}(\mathbf{k}) \quad (3.16)$$

(див. додаток А), для того щоб у виразі для ефективно парної енергії взаємодії атомів виключити внесок деформаційної («пружної») «самодії» атомів (тобто член з  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ ) [50, 145, 252, 311]. Завдяки цьому сумарна енергія деформаційної («пружної») взаємодії всіх атомів приймає звичайний вигляд, подібний до (3.1); тобто до енергій  $w(\mathbf{r})$ , визначених без врахування статичних зміщень, має додаватися внесок, що враховує релаксаційне зниження енергії за рахунок зміщень атомів з вузлів (геометрично ідеальної) «середньої» решітки.

Оскільки наближення ССУП (3.4) є найбільше неточним при  $T$  в околі  $T_K$ , то приведені вище значення  $w(\mathbf{r})$  через порушення формул типу (3.6), (3.12) саме у цій області температур можуть мати значну похибку (що зменшується з ростом  $T > T_K$ ) [2, 128].

Суттєво, що залежність енергії «змішання» від міжатомної відстані для всіх сплавів, у яких цю залежність вдалося дослідити, виявилась немонотонною (див., наприклад, рис. 2). Це явище може бути пов'язане зі значним внеском в енергію «змішання» (впорядкування) енергії електронів провідності [2, 43, 128, 173, 250, 334], а також розмірних й магнітних ефектів. До речі, саме першим внеском виявилось

можливим пояснити і особливості структури дифузного фону, виявлені для  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{Cu-Al}$  і деяких інших сплавів. Ці особливості (порівняно різкі зміни інтенсивності дифузного фону в оберненому просторі і відмінності поблизу (100) і (110)) не вдається пояснити, якщо в  $\mathcal{W}(\mathbf{k})$  враховувати внесок енергії «змішання» (впорядкування) атомів лише в перших трьох координаційних сферах. Грунтуючись на роботі [328], Каулі показав [4], що розподіл інтенсивності дифузного розсіяння для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і  $\text{Cu-Al}$  (11–16 ат. % Al) можна пояснити, якщо врахувати існування у фермі-поверхні цих сплавів плоских ділянок, перпендикулярних векторам  $\mathbf{k}_F$ , що проведені до фермі-поверхні із вузлів оберненої решітки в напрямку типу  $\langle 100 \rangle$ . В цьому випадку при  $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}_F$  має виникнути достатньо різкий мінімум функції  $\mathcal{W}(\mathbf{k})$ , якому і буде відповідати особливість у  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ . Оскільки  $2\mathbf{k}_F$  для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  і  $\text{Cu-Al}$  є близьким до відстані між структурним вузлом і надструктурним (100), особливості в структурі дифузного фону повинні в цьому випадку виникати поблизу рефлексу (100), що і спостерігається. Цим особливостям відповідає існування далекосяжних неізотропних міжатомних взаємодій, сильно осцилюючих у просторі з ростом  $|r|$ .

Крім того, мабуть певний внесок у взаємодію здійснюють й більш глибокі електронні рівні, можливо, за рахунок  $s-d$ -гібридизації [43].

Ряд авторів надають суттєве значення у встановленні близького порядку лише «пружним» взаємодіям, обумовленим відмінністю в розмірах атомів, нехтуючи додатковими факторами. Однак, експериментальні дані, певно, не підтверджують ці категоричні уявлення. Так, при суттєво різних розмірах атомів компонентів в  $\text{Cu-Au}$  спостерігається сильний близький порядок, а в  $\text{Ni-Au}$  не спостерігається. В той же час при слабких відмінностях в розмірах атомів в  $\text{Au-Ag}$  і  $\text{Pd-Pt}$  було виявлено досить істотний близький порядок [43].

В роботах [66, 67] для визначення енергії «змішання» в сплаві  $\text{Ni-Al}$  були застосовані два наближення методу варіації кластерів (МВК) (див. [66] та бібліографію в ній), що базуються на подвійному тетрае-

**ТАБЛИЦЯ 6.** Значення енергії «змішання» (впорядкування)  $w_l$  для сплаву  $\text{Ni-Al}$ , отримані при різних температурах відпалювання  $T_a$  двома наближеннями МВК — подвійних тетраедрон-октаедронних (ПТО) кластерів та квадрупольно-тетраедронних (КТ) кластерів.

Сплав	$T_a, \text{K}$	$w_1/4, \text{meV}$		$w_2/4, \text{meV}$		$w_3/4, \text{meV}$		$w_4/4, \text{meV}$
		ПТО	КТ	ПТО	КТ	ПТО	КТ	КТ
$\text{Ni-7,30 ат. \% Al}$ [66]	673	35,81	36,25	-5,55	-4,53	1,47	0,75	-4,47
$\text{Ni-10,5 ат. \% Al}$ [66]	673	33,24	34,43	-5,98	-4,18	-0,09	-1,44	-6,10
$\text{Ni-10,5 ат. \% Al}$ [66]	823	31,06	32,41	-8,07	-6,21	-0,46	-1,69	-6,29
$\text{Ni-9,50 ат. \% Al}$ [67]	973		50,71		1,68		0,42	-2,90
$\text{Ni-9,80 ат. \% Al}$ [67]	973	63,78	63,04	3,18	3,48	2,73	2,73	-1,85

**ТАБЛИЦЯ 7.** Значення енергії «змішання» (впорядкування)  $w_l$  для сплаву Ni–Al, отримані при різних температурах відпалювання  $T_a$  «оберненим» методом Монте-Карло (ОМК) і лінеаризованим методом Монте-Карло (ЛМК), відповідно, Швейкою і Ліветом (див. бібліографію в [66]).

Сплав	$T_a$ , К	$w_1/4$ , меВ		$w_2/4$ , меВ		$w_3/4$ , меВ		$w_4/4$ , меВ	
		ОМК	ЛМК	ОМК	ЛМК	ОМК	ЛМК	ОМК	ЛМК
Ni–10,5 ат.% Al	673	31,0		–4,65		–2,95		–5,45	
Ni–10,5 ат.% Al	823	29,8	29,9	–6,35	–4,95	–2,85	–2,55	–5,85	–5,03

дрон-октаедронному кластері [68] або квадрупольно-тетраедронному кластері [69]. Ці наближення дозволяють оцінити енергію «змішання» відповідно для перших трьох і перших чотирьох координаційних сфер.

В табл. 6 і 7 представлені результати застосування вищевказаних наближень, а також «оберненого» методу Монте-Карло [70] і лінеаризованого методу Монте-Карло [71], отримані Швейкою і Ліветом (див. [66] і бібліографію в ній), для обчислення енергії «змішання» (впорядкування) в сплаві Ni–Al. В табл. 8 приведено значення енергії «змішання», обчислені за допомогою перетворення Фур'є (формули (3.5), (3.6)). Для порівняння: енергія  $w_l$  для впорядкованого сплаву Ni<sub>3</sub>Al ( $T_K = 1650$  К [95]) зі структурою  $L1_2$  може дорівнювати 174 меВ (при  $w_l \equiv 0$  для  $l = 2, 3, 4, \dots$ ) [96].

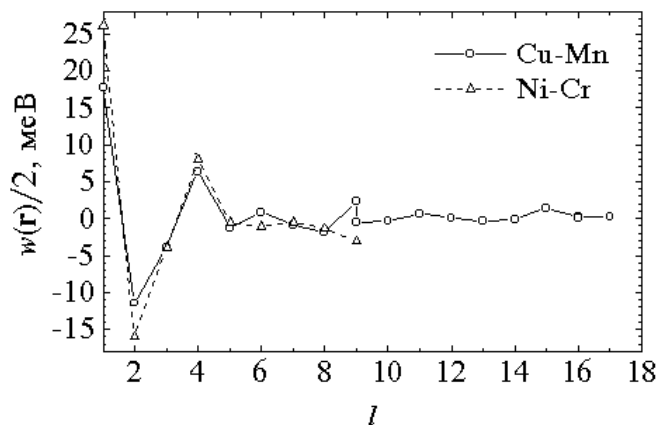
Аналіз експериментальних даних по визначенню параметрів близького порядку, фазових діаграм і термодинаміки ГЦК-сплавів Ni–Fe, Ni–Al [109] та Pt–V, Ni–V [200] приводить до висновку, що для сплавів Ni–Fe [109], Pt–V [200] ефективна енергія «змішання» слабо залежить від концентрації та параметра далекого порядку, в той час, як в сплавах Ni–Al [109], Ni–V [200] залежність енергії «змішання» від концентрації  $i$  або впорядкування є значною. Енергія  $w(r)$  в (3.1), як правило, має змінюватись в процесі впорядкування, і ця зміна може бути немалою, якщо відповідна зміна електронної структури сплаву є значною [109, 200, 250].

**ТАБЛИЦЯ 8.** Значення енергії «змішання» (впорядкування)  $w_l$  для сплаву Ni–Al при двох температурах відпалювання  $T_a$ , обчислені за допомогою фур'є-перетворення за формулою Кривоглаза–Клеппа–Мосса [8, 53, 54].

Сплав	$T_a$ , К	$w_1/4$ , меВ	$w_2/4$ , меВ	$w_3/4$ , меВ	$w_4/4$ , меВ
Ni–7,30 ат.% Al [66]	673	14,38	–9,18	–2,98	–6,63
Ni–10,5 ат.% Al [66]	673	14,76	–6,46	–2,50	–6,00
Ni–10,5 ат.% Al [66]	823	16,60	–7,76	–1,96	–5,91

Знаючи «рівноважні» значення параметрів близького порядку Каулі–Уоррена, за допомогою «оберненого» методу Монте-Карло [189] можна обчислити ефективні парні енергії «змішання»  $\{w(r_l)\}$  для різних координаційних сфер з номерами  $\{l\}$ . Таку процедуру знаходження було виконано, наприклад, в [26] для 20 значень (взагалі-то анізотропних)  $w(r_l) = w_l^{\text{CuCu}} + w_l^{\text{MnMn}} - 2w_l^{\text{CuMn}}$  в межах  $l = 1, \dots, 17$  у твердому розчині Cu–17,2 ат.% Mn, що впорядковується (значення параметрів близького порядку  $\alpha(r)$  для цього сплаву приведені в табл. 1 та на рис. 1; в роботі [26] сплав моделювався 262144 атомами Cu та Mn, а термічні флуктуації було враховано шляхом 500000 віртуальних замін пар найближчих сусідів Cu–Mn). При порівнянні відповідних значень  $\{w_l\}$  для сплавів Cu–17,2 ат.% Mn [26] та Ni–21,3 ат.% Cr [152] (див. рис. 3) спостерігається одна особлива відмінність. Для сплаву Cu–17,2 ат.% Mn величини  $\{w_l\}$  є більшими і завжди позитивними вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$  принаймні до 24-ї ( $r_{24} = (550)$ ) координаційної сфери. А оскільки така особливість не спостерігається в інших сплавах Cu [26, 153], для яких відстань між піком інтенсивності дифузного розсіяння і бреггівською площиною рівна  $2|\mathbf{k}_F^{110}|$  ( $\mathbf{k}_F^{110}$  — хвильовий вектор Фермі вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$ ), то це свідчить про складну форму фермі-поверхні сплаву Cu–17,2 ат.% Mn.

Знайдені дифракційними методами набір параметрів  $w(r)$  в принципі дозволяє визначити різні термодинамічні характеристики твердого розчину в моделі ефективно парної взаємодії атомів заміщення (після внесення поправок, що враховують їх деформаційну взаємодію), зокрема, розрахувати фазову діаграму розчину. Однак наближено її можна побудувати більш простим способом, використовуючи лише



**Рисунок 3.** Залежність ефективних парних енергій «змішання», отриманих «оберненим» методом Монте-Карло, від номера координаційної сфери, для ГЦК-сплавів Cu–17,2 ат.% Mn [26] і Ni–21,3 ат.% Cr [26, 152], що впорядковуються.

значення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  в декількох точках високої симетрії оберненого простору. Якщо врахувати наближення ССУП, то згідно (3.6), (3.7), (3.12) мінімальні значення  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\text{min}})$  компонент Фур'є енергій «змішання»  $w(\mathbf{r})$  можна визначити безпосередньо із експериментальних даних про  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  (точка  $\mathbf{k}_{\text{min}}$  відповідає абсолютному мінімуму функції  $\tilde{w}(\mathbf{k})$ , від'ємній в цій точці), що дозволяє відразу знайти за формулою [1, 2, 50, 51, 112, 128, 144, 145, 173, 250, 252, 313]

$$k_B T_c = -\alpha(1 - c) \tilde{w}(\mathbf{k}_{\text{min}}) = -\alpha(1 - c) \sum_{\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}_{\text{min}} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.17)$$

температуру нестабільності  $T_c$ , рівну або близьку до температури фазового перетворення  $T_K(T_0)$ . У вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса  $G$  бінарного сплаву заміщення в цьому наближенні, —

$$G \approx G' + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} w(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}') + k_B T \sum_{\mathbf{R}} [P(\mathbf{R}) \ln P(\mathbf{R}) + \{1 - P(\mathbf{R})\} \ln \{1 - P(\mathbf{R})\}], \quad (3.18)$$

де  $G'$  — лінійний функціонал  $\{c_{\mathbf{R}}\}$  ( $P(\mathbf{R}) \equiv \langle c_{\mathbf{R}} \rangle$ ), — також фактично входять лише параметри  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\text{min}})$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  [1, 2, 50, 128, 145, 252], так що, знаючи ці параметри і мінімізуючи  $G$ , можна побудувати фазову діаграму сплаву.

Показовий детальний розрахунок фазової діаграми сплаву ОЦК-Fe–Al в околі стехіометрії  $\text{Fe}_3\text{Al}$  було проведено С. В. Семеновською з колегами [86, 87] за допомогою рентгенографічних даних про  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\text{min}})$ . Для цього (порівняно слабо спотвореного) сплаву мінімуми  $\tilde{w}(\mathbf{k}_{\text{min}})$  лежать в точках  $\mathbf{k}'_{\text{min}} = \mathbf{k}^H = (111)$ , що відповідають впорядкованій структурі типу  $B2$ , та  $\mathbf{k}''_{\text{min}} = \mathbf{k}^P = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , що відповідають  $DO_3$ -структурі [50, 144, 145, 173, 250, 252]. Параметр  $\tilde{w}(\mathbf{k}^P)/k_B \approx -3700 \pm 200$  К, визначений із дифракційних даних для концентрацій  $0,16 < c_{\text{Al}} < 0,22$ , слабо залежить від  $T$  і концентрації Al  $c_{\text{Al}}$ . Сильну ж температурну залежність  $\tilde{w}(\mathbf{k}^H)$  і  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  було пов'язано авторами [86, 87] із внеском у  $w(\mathbf{r})$  обмінної взаємодії спінів сусідніх атомів у цьому феромагнетіку, що й було описано наближеннями:

$$\tilde{w}(\mathbf{k}^H)/k_B \approx -5400 \pm 200 \text{ К} - K\sigma_m^2, \quad \tilde{w}(\mathbf{0})/k_B \approx +5800 \pm 200 \text{ К} + K\sigma_m^2,$$

де  $\sigma_m(T)$  — відносна намагніченість;  $K \approx -1710$  К при  $c_{\text{Al}} < 0,3$  і  $K \approx 0$  К при  $c_{\text{Al}} \geq 0,3$ . Фазова діаграма, обчислена з цими параметрами  $\tilde{w}(\mathbf{k}^P)$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{k}^H)$ ,  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  навіть в наближенні ССУП, знаходиться у задовільній відповідності з експериментальною. Так, розрахована точка (Курнакова) перетворення неупорядкованого ОЦК-сплаву  $\text{Fe}_3\text{Al}$  у впорядковану структуру  $B2$  (1200 К) узгоджується з експериментальним результатом (1050 К). Обчислена точка переходу  $B2 \rightarrow DO_3$  для  $c_{\text{Al}} = 0,29$  лежить при 925 К, а експериментально для неї отримано значення

823 К. Врахування кореляційних поправок [50, 145] покращує погодження з дослідом. Таким чином в [88] за допомогою дифракційних даних було описано фазову діаграму ОЦК-Fe-Si.

Спосіб розрахунку фазової діаграми двокомпонентного решіткового газу з далеким порядком «орієнтаційного» типу (пов'язаним з нульовою зіркою  $\mathbf{k}^\Gamma = \mathbf{0}$  [145, 252, 311, 314]) на довільній кристалічній решітці було запропоновано в роботі [39]. Цей спосіб лежить в контексті модифікованої статистико-термодинамічної теорії збурень [140–143, 145, 173, 314] з використанням в якості малого параметра розкладу [140–143, 314] оберненого ефективного числа атомів, що взаємодіють з одним фіксованим, проте не блокують одне одного на найближчих сусідніх вузлах у решітці. Чисельну точність методу в широкому інтервалі концентрацій було продемонстровано шляхом його порівняння з результатами моделювання за методом Монте-Карло. В рамках підходу [2, 128, 143, 145, 252, 311, 314] ефективний радіус міжатомних взаємодій не є обмеженим, а при його збільшенні підвищується точність методу [39].

Дифракційна методика була застосована також для визначення параметрів взаємодії, необхідних для побудови фазових діаграм більш складних розчинів напівпровідникових систем з двома атомами в елементарній комірниці [89–92] і розчинів органічних сполук [47, 93]. Ці розчини є розпадаючимися і для їх опису в наближенні ССУП достатньо було б знайти власні значення  $\{\tilde{\Lambda}_\omega(\mathbf{0})\}$  енергій «змішання», що узагальнюють  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  [145, 252, 311]. В неспотворених розчинах вони безпосередньо визначають внутрішню енергію розчину. При врахуванні статичних зміщень до енергій типу  $\tilde{w}(\mathbf{0})$  слід додати внесок деформаційної («пружної») взаємодії домішок заміщення (втілення) (див., наприклад, [2, 128, 252, 311]) і через них визначити перенормовані  $\{\tilde{\Lambda}'_\omega(\mathbf{0})\}$ .

Таким чином, для практично неспотвореного розчину HgFe-CdFe із дифракційних даних (при кімнатній температурі) було знайдено значення  $\tilde{\Lambda}'_\omega(\mathbf{0})/k_B = -1100$  К [91], яке дозволило описати криві фазової рівноваги між твердим і рідким розчинами. Для сильно спотвореного розчину GaP-GaAs внесок пружної взаємодії складає майже половину величини  $\tilde{\Lambda}'_\omega(\mathbf{0})/k_B \approx -2000$  К, що слабо залежить від концентрації [90]. Для цього напівпровідникового розчину, як і для ряду інших (Si-Ge [89], GaAs-AlAs [92]), також вдалося дати кількісний опис фазової діаграми за допомогою дифракційних значень  $\{\tilde{\Lambda}'_\omega(\mathbf{0})\}$ .

Оцінка границі концентраційної області спинодального розшарування, а також концентраційної щільності незмішуваності при кімнатній температурі, за даними про розсіяння в напрямку, де  $1/l_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  мінімальне [93], дозволила пояснити особливості змішаних молекулярних кристалів толан-дифенілртуть [47, 93]. Знайдені в [47] величини енергії «змішання» молекул  $\{w(\mathbf{r})\}$  задовільно узгоджуються зі значеннями, обчисленими за методом атом-атомних потенціалів [94]. Отримана в [93] картина розподілу інтенсивності дифузного розсіяння, — утво-

рення дифузного тяжу на фоні майже ізотропного розподілу і «неаналітичність»  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  (залежність граничного значення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$  від напрямку прямування  $\mathbf{k}$  до нуля-вектора й відмінність його від  $I_{\text{diff}}(\mathbf{0})$  для скінченних кристалів з домішками) — можлива лише в тому випадку, якщо близький порядок пов'язаний із взаємодіями частинок розчину, фур'є-компонента енергії «змішання» яких при малих  $\mathbf{k}$  може бути представленою у вигляді двох доданків [47, 93]:  $\mathcal{W}(\mathbf{k}) = \mathcal{W}_a(\mathbf{k}) + \mathcal{W}_n(\mathbf{k})$ . Перший з них, —  $\mathcal{W}_a(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{W}_{|\mathbf{k}|}$ , — ізотропний за напрямками  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ , тобто не залежить від напрямку  $\mathbf{n}$  вектора  $\mathbf{k}$ . Другий доданок, —  $\mathcal{W}_n(\mathbf{k})$ , — відповідний за дифузний тяж (зокрема, вздовж напрямку  $\langle 001 \rangle$  [93]), є неаналітичною функцією вектора  $\mathbf{k}$ : його граничне значення

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \mathcal{W}_n(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{W}_{\mathbf{k}/|\mathbf{k}|}$$

залежить лише від напрямку прямування вектора  $\mathbf{k}$  до нуля-вектора, а при нескінченно малих векторах  $\mathbf{k}$   $\mathcal{W}_n(\mathbf{k}) \cong \mathcal{W}_{\mathbf{k}/|\mathbf{k}|} \neq \mathcal{W}_n(\mathbf{0})$ .

Нарешті зазначимо, що в [72] розглянуто енергію «змішання» атомів втілення в їх неупорядкованих твердих розчинах в другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом. Значення фур'є-компоненти енергії «змішання» в структурному вузлі оберненої решітки розраховано для розчинів втілення В і С в ГЦК-АІ за допомогою форм-факторів псевдопотенціалу з [73, 74]; так, для АІ–2·10<sup>-2</sup> ат.% В  $\mathcal{W}(\mathbf{0}) = 4,1$  меВ/іон, а для АІ–2·10<sup>-2</sup> ат.% С  $\mathcal{W}(\mathbf{0}) = 5,8$  меВ/іон, тобто  $\mathcal{W}(\mathbf{0}) > 0$ , і розглядувані сплави мають обмежену розчинність, що відповідає дослідним даним, наприклад, [75–77]. Оскільки  $\mathcal{W}(\mathbf{0})$  для АІ–В менше, ніж для АІ–С, а конфігураційна ентропія обох неупорядкованих сплавів однаково залежить від концентрації атомів втілення та температури, то розчинність С в АІ (яка визначається конкуренцією  $\mathcal{W}(\mathbf{0})$  і ентропійного внеску в питому вільну енергію) повинна бути меншою, ніж для В. В [72] також показано, що збільшення концентрації втілених атомів збільшує їх  $\mathcal{W}(\mathbf{0})$ , тобто сприяє розпаду твердого розчину.

Аналіза різних внесків в енергію «змішання» бінарних розчинів втілення, а також дифузного розсіяння на просторовому розподілі втілених атомів (з близьким порядком) й на статичних зміщеннях, спричинених ними у кристалі розчинника, стосуються роботи [50, 156, 159–166, 224, 225, 228, 238–248, 251, 252, 310, 311, 329, 330] й ін.

Про особливості міжатомної кореляції і дифузного розсіяння в розчинах втілення на декількох підрешітках йдеться в додатку Б.

#### 4. СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ

Як було зазначено вище, основними характеристиками просторового



розподілу атомів різних сортів являються близький і далекий порядки. Значний інтерес представляють неупорядковані тверді розчини, в яких (за визначенням) відсутній далекий порядок, а це означає, що атомний розподіл характеризується тільки близьким порядком. Область неупорядкованого твердого розчину нерідко складає велику частину на фазовій діаграмі сплаву, поширюючись від самої температури плавлення до температури фазового переходу безлад–лад (що призводить до утворення далекого порядку).

Теоретичне вивчення будови близького порядку в твердих розчинах уможливорює розуміння і систематичне передбачення властивостей сплавів, створення матеріалів з необхідними властивостями, зокрема, матеріалів, зберігаючих структурно-фазову стабільність в умовах довготривалого впливу механічних навантажень, опроміненнь і високих температур.

Оскільки статистико-термодинамічний опис реального твердого розчину можливий лише при наявності відповідної інформації про параметри міжатомних взаємодій в ньому, то не меншу цікавість представляє також і розв'язування (оберненої) задачі визначення енергій ефективних міжатомних взаємодій на основі експериментально отриманих даних про близький порядок в твердих розчинах. Розв'язування оберненої задачі дозволяє також протестувати адекватність квантово-механічних теорій, що застосовуються для опису сплавів.

#### 4.1. Приклади комп'ютерного моделювання близького порядку

Використання дифузного розсіяння випромінювань є прямим методом для визначення параметрів кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (або  $\alpha(\mathbf{r})$ ) для пар атомів (див. розділ 2). Однак ці статистичні характеристики не дають повну картину близького порядку в розчині. Для більш детального опису близького порядку і розуміння багатьох властивостей сплаву необхідно вказувати ступінь його просторової неоднорідності (наприклад, розміри, форму, склад, структуру і взаємне розташування невеликих частково впорядкованих областей, якщо вони є) і задавати кореляційні функції не тільки для пар, але і для великих груп вузлів [2, 128].

Такі параметри кореляції для груп вузлів  $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$  не визначаються безпосередньо з дифракційних даних і їх неможливо однозначно обчислити за заданими  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (хоча в принципі, ймовірності конфігурацій атомів на групах вузлів, що утворюють першу координаційну сферу навколо даного виділеного вузла або декілька таких сфер, можна визначити за допомогою аналізу мессбауерівських спектрів [40–42], але практично розшифровку складних результуючих спектрів не завжди можна провести достатньо точно). Наприклад, якщо уявити кристал як механічну суміш достатньо великих областей з сильно

відмінними локальним порядком і складом, то можна отримати однакові середні значення  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (що визначаються у звичайних дифракційних експериментах) при зовсім різних (не пов'язаних певними закономірностями та один з одним) наборах  $\varepsilon(\mathbf{r})$  і  $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$  в окремих областях та різноманітних ділянках областей [2, 128].

З іншого боку, ймовірності заміщення груп (трійок, ...) вузлів атомами  $A, B$  пов'язані з концентраціями  $c, 1 - c$  та з бінарними ймовірностями  $P_{AA}(\mathbf{r}), P_{AB}(\mathbf{r}), P_{BB}(\mathbf{r})$  очевидними лінійними співвідношеннями типу  $P_{AAA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + P_{AAB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = P_{AA}(\mathbf{r})$  [2, 128]. Кількість таких рівнянь є меншою ніж число невідомих  $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ , тому останні неможливо визначити однозначно, однак можливі інтервали їх значень виявляються суттєво обмеженими [4, 202, 203]. Тому, якщо виключити спеціальні, фізично не дуже реальні стани рівноважного розчину, які відповідають наведеному уявному прикладу, то можна отримати з дифракційних даних про параметри  $\varepsilon(\mathbf{r})$  хоча й неоднозначний, але «правдоподібний» і детальний опис близького порядку, що має евристичну цінність. Очевидно, що адекватність отриманої картини зростає при використанні все більшого числа достатньо точних значень  $\varepsilon(\mathbf{r})$ . Так, якщо внаслідок певних фізичних причин неупорядкований розчин містить ділянки з високим локальним ладом, то закономірна осцилююча зміна  $\varepsilon(\mathbf{r})$  в цих ділянках має призвести до осцилюючих складових в результуючих  $\varepsilon(\mathbf{r})$  для всього розчину. Вони є наслідком наявності впорядкованих ділянок і можуть бути виділеними, надаючи інформацію про ці ділянки, якщо їх розміри достатньо великі, а в «неупорядкованій» частині кристалу  $\varepsilon(\mathbf{r})$  не мають настільки ж виражених закономірних змін [2, 128].

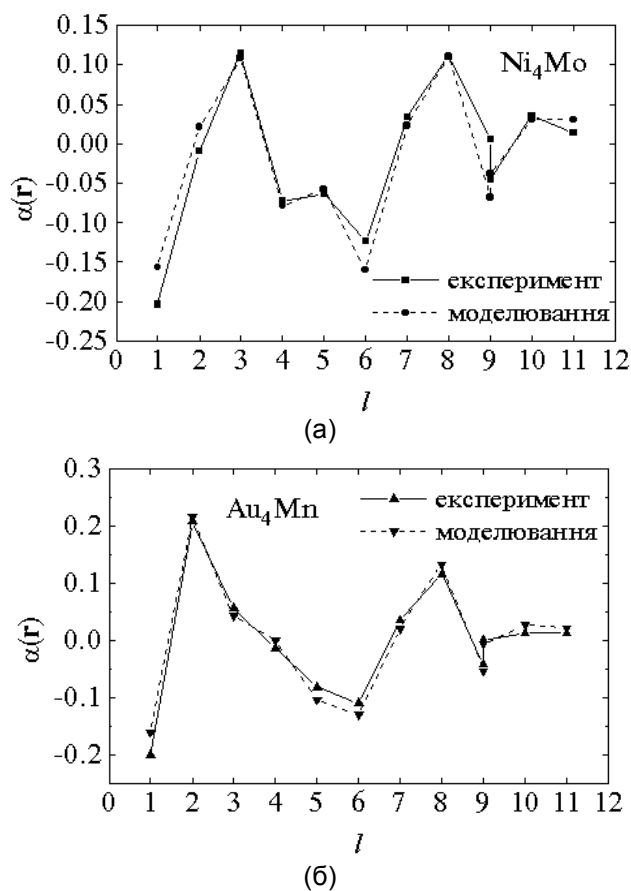
Тож, починаючи з роботи Гелена і Коена [202], досить широко використовується спосіб комп'ютерного моделювання розчину (зокрема, за методом Монте-Карло; докладно про особливості моделювання цим методом див., наприклад, [210]). Виразний аналіз ранніх робіт по використанню цього способу для дослідження будови близького порядку в неупорядкованих твердих розчинах було проведено М. О. Кривоглазом [2, 128]. Ми ж звернемо увагу лише на деякі більш сучасні роботи відповідного плану.

В зв'язку з проблемою визначення характеристик міжатомної взаємодії на основі експериментальних даних про параметри близького порядку проведено моделювання сплаву Cu–Au [204] з метою перевірки теорії Клеппа–Мосса, що базується на моделі Ізінга. Модельна система містила більше 132000 вузлів решітки, на яких розміщувались атоми, що взаємодіяли за допомогою ізотропного потенціалу на відстані найближчих сусідів. Було розраховано параметри близького порядку для 12 перших координаційних сфер, котрі порівнювались з теорією Клеппа–Мосса. Результати моделювання добре погоджуються з даними, отриманими із аналізу дифузного розсіяння рентгєнівських променів, а це дає можливість стверджувати, що теорія Клеппа–Мосса дозволяє з достатньою точністю відтворювати пара-

метри міжатомної взаємодії. Наявність особливості на температурній залежності параметрів близького порядку трішки вище точки фазового переходу можна інтерпретувати як прояв гетерофазних флуктуацій [204].

Порівнюючи значення параметрів близького порядку, отримані із вимірювання інтенсивності дифузного розсіяння та обчислені моделюванням за методом Монте-Карло для сплавів Cu–13,0 ат.% Pd та Cu–24,5 ат.% Pt (див. табл. 1), можна стверджувати, що вони практично не відрізняються: середньоквадратичні відхилення значень  $\alpha(r)$ , отриманих цими двома способами, рівні відповідно  $1,3 \cdot 10^{-3}$  та  $3,2 \cdot 10^{-4}$ .

Комп'ютерне моделювання було застосовано в [205] для обчислення параметрів близького порядку і опису його структури вище те-



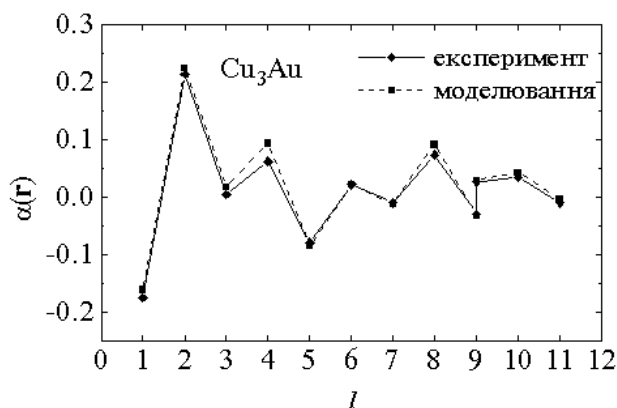
**Рисунок 4.** Параметри близького порядку  $\alpha(r)$ , отримані експериментально та обчислені за методом Монте-Карло, для неупорядкованих ГЦК-сплавів: (а) —  $\text{Ni}_4\text{Mo}$ , (б) —  $\text{Au}_4\text{Mn}$ .

температури впорядкування  $T_K$  для ГЦК-твердих розчинів  $Ni_4Mo$ ,  $Au_4Mn$  та  $Cu_3Au$ . На рис. 4 й 5 представлено криві залежності  $\alpha_l = \alpha(r_l)$  ( $l$  — номер координаційної сфери) для вищевказаних сплавів, отримані за експериментальними даними щодо інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань [206], та значення параметрів близького порядку, обчислені за методом Монте-Карло [205].

Середньоквадратичні відхилення «експериментальних» кривих від «чисельних» є такими: для сплаву  $Ni_4Mo$  —  $8,9 \cdot 10^{-2}$  (див. рис. 4а), для  $Au_4Mn$  —  $5,5 \cdot 10^{-2}$  (рис. 4б) і для  $Cu_3Au$  —  $1,3 \cdot 10^{-2}$  (рис. 5).

При вивченні процесу впорядкування в бінарних ГЦК-сплавах складу  $A_3B$  [207] було встановлено, що значення параметрів близького порядку для різних координаційних сфер є взаємопов'язаними, причому кореляції між ними залежать від енергій «змішання» для відповідних координаційних сфер, розташування атомів у вузлах кристалічної решітки та механізму дифузії атомів (початковий стан вважався повністю неупорядкованим, температура відпалювання приймалась вищою за температуру далекого впорядкування  $T_K$  на 10%, а значення енергетичних параметрів системи вибирались такими, що тип далекого порядку відповідав  $L1_2$  ( $Cu_3Au$ )).

З метою отримання детальної інформації про механізм і кінетику зміни близького порядку (див. розділ 5) в таких сплавах на основі вимірювання питомого залишкового електроопору в роботі [208] проведено математичне моделювання цього процесу. Вважалось, що зміна залишкового електроопору визначається змінами параметрів близького порядку в перших двох координаційних сферах. Комп'ютерний експеримент було виконано в так званому «режимі кросовера», — при швидкій, стрибкоподібній зміні температури відпалювання в процесі вимірювання, — для ГЦК-ансамблю 6912 частинок, що містить одну вакансію. Поведінку питомого електроопору описано за допомогою моделі з двома часами релаксації, що дозволило пояснити появу



**Рисунок 5.** Теж саме, що й на рис. 4, але для  $Cu_3Au$ .

характерної немонотонної зміни фізичних властивостей.

Зазначимо, що, моделюючи кінетику фазового переходу типу лад–безлад в бінарних сплавах (див. наприклад, [207, 347]), можна отримати інформацію про часову залежність не тільки параметра далекого порядку, але й параметра близького порядку (розд. 5).

Моделювання за методом Монте-Карло застосовувалось для вивчення розподілу іонів Si і Al в кристалах цеолітів [209]. Враховувалась далекоюсяжна кулонівська взаємодія та ефекти поляризації іонів O (було показано, що для отримання реалістичної картини опису впорядкування тетраедричних катіонів необхідно враховувати обидва фактори). Для рівноважних розподілів  $^{29}\text{Si}/\text{Al}$  проаналізованих складів ( $1 < ^{29}\text{Si}/\text{Al} < 3$ ) було виявлено близький порядок.

Взагалі кажучи, для отримання цілком певних висновків про будову близького порядку в твердих розчинах, зокрема, про випадки реалізації гетерогенної структури, бажано розвивати вельми прецизійні методи дослідження та аналізу дифузного розсіяння, методи комп'ютерного моделювання з використанням більшої кількості параметрів  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (чи  $\alpha(\mathbf{r})$ ) і більшого масиву комірок, що моделюють кристал, а також об'єктивні методи статистичного аналізу отриманих реалізацій сплаву, що роблять цілком однозначним виділення впорядкованих ділянок, й надзвичайно корисним з цією метою може бути пряме спостереження взаємного розташування атомів розчину за допомогою електронної мікроскопії високої роздільної здатності або польової іонної мікроскопії [2, 128].

#### 4.2. Сучасні методи розрахунку рівноважних параметрів близького порядку в бінарних твердих розчинах

Тепер існує велика кількість різних підходів до розрахунку параметрів близького порядку в неупорядкованих бінарних сплавах (див., наприклад, [2, 8, 48, 50, 51, 53, 128, 144–147] та ін.). Одним із порівняно простих, але методологічно послідовних, є підхід, запропонований М. О. Кривоглазом і заснований на сумісному застосуванні термодинамічного флуктуаційного методу і термодинамічної теорії збурень [2, 8, 48, 51, 53, 128, 145, 148–150]. В рамках саме такого підходу було вперше отримано аналітичний вираз (формулу Кривоглаза–Клеппа–Мосса [2, 8, 48, 53–55]), який найбільш інтенсивно використовувався на протязі більше ніж 40 років при розрахунку рівноважних параметрів близького порядку в неупорядкованих бінарних сплавах. Важливим достоїнством такого підходу є можливість врахування далекоюсяжних внесків у міжатомні взаємодії (фактично без ускладнення розгляду), що є актуальним в застосуванні до реальних сплавів.

Так, далекоюсяжний характер міжатомних взаємодій в сплавах було продемонстровано в результаті безпосередніх розрахунків енергій цих взаємодій на основі експериментальних даних про інтенсивність

дифузного розсіяння [56, 58, 151–158, 333]. В рамках електронної теорії було виявлено мікроскопічну природу і універсальний характер далекодіючих сил взаємодії атомів. Джерелом далекосяжного внеску у енергії міжатомної взаємодії в сплаві може слугувати також релаксація полів пружних спотворень, спричинених домішковими атомами, що призводить до непрямой деформаційної («пружної») взаємодії цих атомів [50, 51, 145, 159–166, 251, 252, 310, 311, 313, 329–331].

Суттєвою обмеженістю підходу, що базується на сумісному застосуванні термодинамічного флуктуаційного методу і термодинамічної теорії збурень, було врахування скінченного (як правило, невеликого) числа членів ряду теорії збурень при відносно слабкій збіжності цього ряду, коли в якості малого параметра розкладу використовувалась обернена температура. Тим самим фактично припускався високотемпературний характер такого розкладу, що може бути одним із пояснень низької чисельної точності результатів традиційного підходу, продемонстрованої в ряді випадків [117, 167–170, 200].

Значного прогресу в розвитку термодинамічної теорії збурень було досягнуто в роботах Р. Браута [140–143], де було продемонстровано можливість перегрупування членів ряду збурень з метою виділення і сумування саме головних внесків у цьому ряді для реалістичного випадку міжчастинкових взаємодій великого радіуса дії. Малим параметром розкладу при цьому було вибрано характеристичну величину, обернену до ефективного числа атомів, що (ефективно) взаємодіють з одним фіксованим атомом, проте не блокують одне одного на найближчих сусідніх вузлах у решітці. Враховуючи швидкий ріст координаційного числа при збільшенні радіуса координаційної сфери, можна чекати високої швидкості збіжності ряду термодинамічної теорії збурень при такому виборі малого параметра у випадку твердих розчинів з далекосяжним характером міжчастинкових взаємодій. Однак, на жаль, довгий час цей підхід не знаходив належного застосування в теорії розчинів [171, 172]. Окрім того, при використанні термодинамічної теорії збурень в теорії розчинів розгляд проводився лише в рамках канонічного ансамблю. В той же час відомо (див., наприклад, [173]), що при використанні наближених методів перехід від канонічного до великого канонічного ансамблю може забезпечити суттєве підвищення чисельної точності розрахунку термодинамічних характеристик. В рамках великого канонічного ансамблю також можна чекати підвищення точності результатів застосування термодинамічного флуктуаційного методу, бо в цьому випадку флуктуації чисел заповнення  $\{\delta_{cR}\}$  для різних вузлів  $\{R\}$  кристалічної решітки розчину не пов'язані умовою фіксованості числа атомів у цілому і тому абсолютно незалежні, що є необхідною умовою застосування термодинамічного флуктуаційного методу [2, 128, 174].

Тому важливою є проблема розробки високоточних наближень заради розв'язування прямої задачі розрахунку *рівноважних* параметрів близького порядку в неупорядкованих бінарних сплавах (навіть з

кристалічною решіткою Браве) як з далекосяжним, так і з короткосяжним характером міжатомних взаємодій на основі даних про параметри цих взаємодій шляхом сумісного (у відповідності до підходу М. О. Кривоглаза) застосування термодинамічного флуктуаційного методу і термодинамічної теорії збурень в рамках великого канонічного ансамблю, а також методів розв'язування оберненої задачі розрахунку параметрів ефективних міжатомних взаємодій в таких сплавах з використанням експериментальних даних про атомний близький порядок в них. При цьому в якості малого параметра розкладу можуть застосовуватися обернене ефективне число атомів, взаємодіючих з одним фіксованим атомом (у відповідності до підходу Р. Браута), а також обернена температура і концентрація домішки.

Такою була мета циклу недавніх робіт [125, 129–134, 137, 138, 310, 326, 327], де також проаналізовано відносну точність і межі застосування розроблених наближень шляхом порівняння їх результатів з відповідними результатами моделювання за методом Монте-Карло.

Через відсутність в літературі порівняльного огляду методів й наближень, розроблених дотепер, наведемо ряд відомих наближень для розрахунку параметрів близького порядку в двокомпонентному неупорядкованому сплаві, вузли якого утворюють решітку Браве.

У двокластерному наближенні Вакса–Зейна–Камишенка (в методі кластерних полів) [175]

$$\alpha(\mathbf{k}) \approx (a_0 + a_k)^{-1}, \quad a_0 = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l^{(0)} Z_l(\mathbf{0}), \quad a_k = \sum_{l=1}^{\infty} a_l Z_l(\mathbf{k}), \quad (4.1)$$

де при  $l = 1, 2, \dots$

$$a_l^{(0)} = \frac{4c^2(1-c)^2 b_l^2}{x_l(x_l+1)^2}, \quad a_l = -\frac{c(1-c)b_l}{x_l}, \quad (4.2)$$

$$b_l = \exp\left(-\frac{w_l}{k_B T}\right) - 1, \quad x_l = \sqrt{1 + 4c(1-c)b_l}, \quad (4.3)$$

$$Z_l(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_l} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l); \quad (4.4)$$

тут  $\alpha(\mathbf{k})$  є фур'є-образ параметрів близького порядку  $\alpha(\mathbf{r})$ ,  $c$  — концентрація розчину заміщення,  $w_l$  — потенціал «змішання» на  $l$ -й координаційній сфері,  $\mathbf{R}_l$  — радіус-вектор вузла, що належить цій сфері, в кристалічній решітці; сумування в (4.4) проводиться по всіх вузлах  $l$ -ї координаційної сфери з координаційним числом  $Z_l(\mathbf{0})$ .

Слід відмітити, що у випадку «нецентрально-симетричної» координаційної сфери, тобто коли множина вузлів цієї сфери може бути розбитою на декілька симетрично нееквівалентних груп (і з різними значеннями потенціалу «змішання» для вузлів із різних груп) [176,

177], різні значення нумеруючого індексу  $l$  мають бути надані вузлам, які належать до різних груп.

Вирази (4.1)–(4.4) також були використані для побудови залежностей в рамках сукупного чотири- і двокластерного наближення Вакса–Зейна–Камишенка (в методі кластерних полів), але у цьому випадку вирази для  $a_1^{(0)}$  і  $a_1$ , визначених в (4.2), мають вид [175]:

$$a_1^{(0)} = \frac{x^2}{(c(1-c) - x)(c(1-c) + 3x)}, \quad (4.5)$$

$$a_1 = -\frac{c(1-c)x}{(c(1-c) - x)(c(1-c) + 3x)}, \quad (4.6)$$

де

$$x = Z^{-1}y^2\epsilon_1(1 + 2y\epsilon_1^2 + y^2\epsilon_1^5) - c^2, \quad (4.7)$$

$$Z = 1 + 4y + 6y^2\epsilon_1 + 4y^3\epsilon_1^3 + y^2\epsilon_1^6, \quad \epsilon_1 = \exp\left(-\frac{w_1}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

$$Z^{-1}y(1 + 3y\epsilon_1 + 3y^2\epsilon_1^3 + y^3\epsilon_1^6) = c, \quad (4.9)$$

причому рівність (4.9) є рівнянням для визначення величини  $y$ .

У наближенні Кристі–Холла [178]

$$\alpha_l \approx \frac{x_l - 1}{x_l + 1} \quad (4.10)$$

параметр близького порядку для  $l$ -ї координаційної сфери:

$$\alpha_l = \alpha(\mathbf{R}_l), \quad (4.11)$$

а величину  $x_l$  визначено в (4.3). Із (4.3) і (4.11) слідує, що в рамках наближення Кристі–Холла для всіх координаційних сфер з нульовими значеннями потенціалу «змішання» рівноважний параметр близького порядку є тотожно рівним нулю. Відмітимо, що при  $l=1$  вираз (4.10) співпадає з відповідним виразом, отриманим в рамках квазіхімічного наближення при врахуванні взаємодії лише у першій координаційній сфері (див., наприклад, [48, 49, 179–181]).

У наближенні Токара–Масанського–Грищенка [182, 183]

$$\bar{\alpha}(\mathbf{k}) \approx \left[ \mathcal{K} + \frac{c(1-c)}{k_B T} \bar{\alpha}(\mathbf{k}) - c(1-c) \sum_{l=1}^3 \bar{Z}_l(\mathbf{k}) \Sigma_l \right]^{-1}, \quad (4.12)$$

де



$$\Sigma_1 = \mathcal{A}\alpha_1^2 + B\alpha_1^3, \quad \Sigma_2 = \mathcal{A}\alpha_2^2, \quad \Sigma_3 = \mathcal{A}\alpha_3^2, \quad (4.13)$$

$$\mathcal{A} = \frac{(1-2c)^2}{2c^2(1-c)^2}, \quad B = \frac{(1-6c(1-c))^2 - 3(1-2c)^4}{6c^3(1-c)^3}, \quad (4.14)$$

$\tilde{w}(\mathbf{k})$  є фур'є-образ потенціалу «змішання», величини  $\tilde{Z}_l(\mathbf{k})$  і  $\alpha_l$  визначено в (4.4) і (4.11), відповідно, а  $\mathcal{K}$  — «постійний» параметр калібрування. При цьому треба розв'язати таку систему чотирьох інтегральних рівнянь відносно невідомих  $\mathcal{K}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  і  $\alpha_3$ :

$$\begin{cases} N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \tilde{\alpha}(\mathbf{k}) = 1, \\ \alpha_l = N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \tilde{\alpha}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l), \quad l = 1, 2, 3; \end{cases} \quad (4.15)$$

тут  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k})$  задається виразами (4.12)–(4.14). Значення  $\alpha_l$  для  $l > 3$  визначаються потім за допомогою інтегрування виразу (4.12) (помноженого на відповідний експоненціальний множник; див. (4.15)) при підстановці в нього вже знайдених значень  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  і  $\mathcal{K}$ .

За формулою Кривоглаза–Клеппа–Мосса [2, 8, 48, 53–55]

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{D} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \varpi(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (4.16)$$

де нормуючий фактор визначається виразом:

$$\mathcal{D}^{-1} = N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \varpi(\mathbf{q}) \right]^{-1}. \quad (4.17)$$

У наближенні Тахір-Хелі [184]

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{D}_{\text{eff}} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \varpi^{\text{eff}}(\mathbf{k}) \right]^{-1}, \quad (4.18)$$

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}^{-1} = N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \varpi^{\text{eff}}(\mathbf{q}) \right]^{-1}, \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \varpi^{\text{eff}}(\mathbf{k}) = & \varpi(\mathbf{k}) - \frac{(1-2c)^2}{2k_B T} N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \varpi(\mathbf{q}) \varpi(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \\ & + N_{\text{u.c.}}^{-1} \left\{ \frac{(1-2c)^2 c(1-c)}{(k_B T)^2} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} [\varpi(\mathbf{q})]^2 \varpi(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \left[ \frac{c(1-c)}{k_B T} \right]^2 \varpi(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} |\varpi(\mathbf{q})|^2 \right\} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{[1 - 6c(1 - c)]^2}{6(k_B T)^2} N_{\text{u.c.}}^{-2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \in BZ} \varpi(\mathbf{q}_1) \varpi(\mathbf{q}_2) \varpi(\mathbf{k} - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1). \quad (4.20)$$

У високотемпературному наближенні [131, 132] (див. також [144, 145, 149]) замість четвертого доданку (у скобках {...}) в (4.20) маємо:

$$- \left[ \frac{c(1 - c)}{k_B T} \right]^2 N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} [\varpi(\mathbf{q})]^3 + \frac{c(1 - c)}{k_B T} N_{\text{u.c.}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in BZ} [\varpi(\mathbf{q})]^2 - \dots$$

Слід відмітити, що вирази (4.5)–(4.9) в рамках сукупного чотири- й двокластерного наближення Вакса–Зейна–Камишенка є справедливими лише у випадку сплаву з ГЦК-кристалічною решіткою [175], а вирази (4.13), (4.14) в рамках наближення Токара–Масанського–Грищенка — лише для сплавів кубічної симетрії (тобто з простою кубічною, ГЦК- і ОЦК-кристалічними решітками в неупорядкованому стані) [182, 183].

Статистико-термодинамічний опис реального сплаву є можливим лише при наявності достатньої інформації про адекватні параметри міжатомних взаємодій в ньому. Один із основних методів отримання такої інформації базується на аналізі даних про (нажаль, нерівноважний) близький порядок, отриманих за допомогою експериментів по дифузному розсіянню випромінювань. В рамках такого підходу параметри міжатомних взаємодій розраховуються шляхом застосування аналітичних методів [2, 8, 48, 53–55, 109, 128, 175, 182, 183, 185–188] або моделювання «оберненим» методом Монте-Карло [189]. В роботах [125, 129–134, 137, 138, 326, 327] також розробляються два методи розрахунку параметрів міжатомних взаємодій в бінарних неупорядкованих сплавах з кристалічною решіткою Браве і довільними ефективними радіусами міжатомних взаємодій та кореляцій на основі відомих даних про атомний близький порядок в них.

Окрім того, відзначимо, що всі способи, згадані вище, можна розділити на дві групи. Для проведення розрахунків способи із першої групи (зокрема, із вищевказаних — це наближення Токара–Масанського–Грищенка, Тахір-Хелі і Кривоглаза–Клеппа–Мосса) потребують знання значень фур'є-образу енергій «змішання» в оберненому просторі, тоді як способи із другої групи (методи Монте-Карло [190–193] і варіації кластерів [51, 68, 82, 146, 147, 185–188, 194–199], наближення Кристі–Холла і Вакса–Зейна–Камишенка) потребують представлення енергій «змішання» у вигляді їх значень на координаційних сферах, тобто в прямому просторі. В рамках статистико-термодинамічних способів із другої групи збільшення ефективного радіуса міжатомних взаємодій призводить до значного підвищення складності розрахунків, а у випадку сплавів, в яких принципово важливу роль грає непряма деформаційна («пружна») міжатомна взаємодія, застосування цих способів стикається з принциповими труднощами (див. додаток А).

Очевидно, заради опису реальних сплавів з далекосяжними взаємодіями атомів необхідно застосовувати високоточні наближення, які за характером належать до першої класифікаційної групи. Можливість здійснення такої розробки як раз дає підхід авторів [2, 53, 128, 140–143], вибраний в роботах [125, 129–134, 137, 138, 310, 326, 327] за основу. Звернімо увагу на деякі особливі моменти цих робіт.

В них розроблено наближення для розрахунку рівноважних параметрів близького порядку в невпорядкованих бінарних сплавах з кристалічною решіткою Браве за допомогою сумісного застосування термодинамічних флуктуаційного методу та теорії збурень в рамках великого канонічного ансамблю.

Зокрема, в так званому «кільцевому» наближенні [129–133, 137, 254]

$$\bar{\alpha}(\mathbf{k}) \approx \left[ \mathcal{I} + \tilde{\mathcal{W}}^{\text{eff}}(\mathbf{k})c(1-c)/(k_B T) \right]^{-1}; \quad (4.21)$$

тут

$$\mathcal{I} = N_{\text{uc}}^{-1} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \left[ 1 + \tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{q})c(1-c)/(k_B T) \right]^{-1}, \quad (4.22)$$

$$\tilde{\mathcal{W}}^{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{k}) - \frac{(1-2c)^2}{2k_B T N_{\text{uc}}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \frac{\tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{q}) \tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{k}-\mathbf{q})}{\left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{q}) \right] \left[ 1 + \frac{c(1-c)}{k_B T} \tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \right]} \quad (4.23)$$

і величина

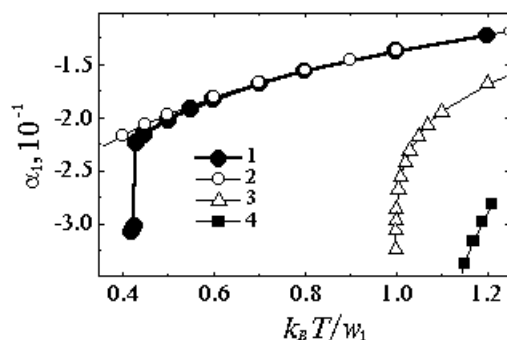
$$\tilde{\mathcal{W}}(\mathbf{k}) = \mathcal{W}(\mathbf{k}) + \mu \quad (4.24)$$

визначається через фур'є-компоненту  $\mathcal{W}(\mathbf{k})$  парних енергій «змішання»  $w(\mathbf{r})$  й параметр  $\mu = 2(\Phi^A - \mu^A + \mu^B)$ , що має знаходитися з рівняння

$$N_{\text{uc}}^{-1} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \bar{\alpha}(\mathbf{k}) = \alpha(\mathbf{0}) = 1 \quad (4.25)$$

після підстановки виразу (4.21) у (4.25) ( $\mu_A$  й  $\mu_B$  — хімічні потенціали атомів типу  $A$  і  $B$  у твердому розчині,  $\Phi^A$  — (унарна) енергія уведення атому  $A$  у вузол кристалічної решітки).

Для усіх отриманих таким чином наближень виконано (за допомогою порівняння з відповідними результатами моделювання за методом Монте-Карло) аналіз точності застосування в них канонічного і великого канонічного ансамблів, а також двох типів нормування кореляційної функції — доданками та множником (для «кільцевого» наближення — рис. 6). Також проаналізовано відносну чисельну точність та межі застосування вже розроблених відомих наближень першої групи за допомогою порівняння їх результатів з відповідними результа-

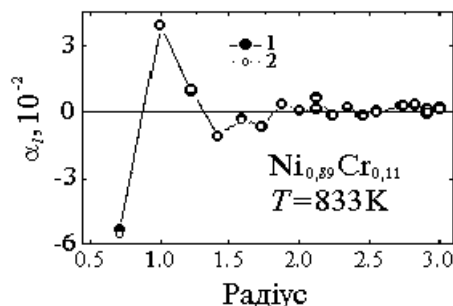


**Рисунок 6.** Залежність рівноважного параметра близького порядку,  $\alpha_1$ , від зведеної температури,  $k_B T/w_1$ , для першої координаційної сфери ГЦК-кристалічної решітки сплаву, отримана методом Монте-Карло — 1, а також у рамках «кільцевого» наближення при використанні великого канонічного ансамблю — 2, канонічного ансамблю «з нормуванням множником» — 3 і «з нормуванням доданками» — 4 при  $w_1 > 0$  і  $w_l = 0$  для  $l > 1$  ( $w_l$  — енергія «змішання» для  $l$ -ї координаційної сфери) та  $c = 0,5$  [132, 254].

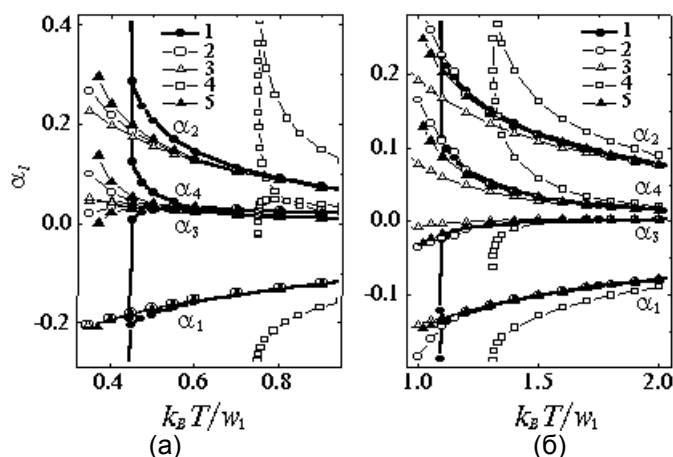
тами моделювання за методом Монте-Карло у випадку найпростіших модельних систем та реальних сплавів (рис. 7, 8).

Було розглянуто модельні випадки  $c=0,01$ ,  $c=0,1$ ,  $c=0,25$ ,  $c=0,5$  і  $c=0,75$  для ГЦК-сплаву з двома типами енергії «змішання», які відповідають врахуванню однієї ( $w_1 > 0$ ;  $w_l = 0$ ,  $l \geq 2$ ) та двох ( $w_1 > 0$ ,  $w_2 = -w_1/2$ ;  $w_l = 0$ ,  $l \geq 3$ ) координаційних сфер у (короткодючих) між-атомних взаємодіях.

Розрахунки було виконано для інтервалу температур  $[T_K, 2T_K]$ , де  $T_K$  — температура відповідного фазового перетворення лад–безлад, якій відповідає стрибок або точка перегину на кривій залежності «рівноваж-



**Рисунок 7.** Параметри близького порядку,  $\alpha_l$ , для 17-ти координаційних сфер, розраховані в рамках методу Монте-Карло — 1 й «кільцевого» наближення — 2 [132, 254] для сплаву  $\text{Ni}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}$  при  $T = 833 \text{ K}$  [151]. Радіус координаційних сфер подано в одиницях параметру ГЦК-кристалічної решітки.



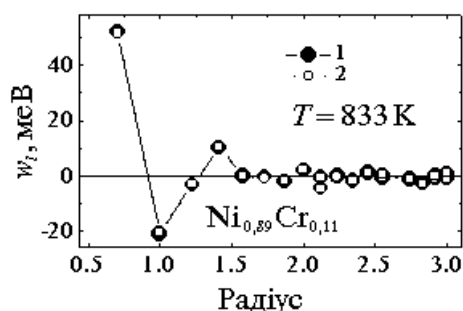
**Рисунок 8.** Залежності рівноважних параметрів близького порядку для перших 4-х координаційних сфер в ГЦК-кристалічній решітці сплаву від зведеної температури,  $k_B T/w_1$ , в температурному інтервалі  $[T_K, 2T_K]$ , розраховані в рамках методу Монте-Карло — 1, «кільцевого» наближення — 2, «сферичної» моделі — 3, формули Кривоглаза–Клеппа–Мосса — 4 та наближення Токара–Масанського–Грищенка — 5 при  $c = 0,1$ ,  $w_1 > 0$ ,  $w_l = 0$  для  $l > 2$  та (а) —  $w_2 = 0$ , (б) —  $w_2 = -w_1/2$  [125, 130, 254].

ного» параметра близького порядку від температури, отриманій моделюванням за методом Монте-Карло. Висновки про відносну чисельну точність наближень було зроблено на основі порівняння відповідних значень  $\alpha_l$  на перших чотирьох координаційних сферах зі значеннями, отриманими за методом Монте-Карло.

Крім того, було розглянуто «уявні» ГЦК-сплави  $Ni_{0,89}Cr_{0,11}$  [254] при  $T = 833$  К,  $Ni_3V$  [137] при  $T = 11000$  К,  $5000$  К,  $2300$  К,  $850$  К,  $NiV$  [137] при  $T = 2900$  К,  $2200$  К,  $1300$  К,  $1000$  К та  $Cu_{1-c}Pd_c$  ( $c \in [0,1, 0,4]$ ) [326] при  $T \in (650$  К,  $10000$  К).

Серед проілюстрованих на рис. 8 порівнюються широко використовується формула Кривоглаза–Клеппа–Мосса, наближення Токара–Масанського–Грищенка (ще відоме, як високоточний метод гамма-розкладу), а також наближення «сферичної» моделі, що є наближенням нульового порядку в тому підході, в якому «кільцеве» наближення є наближенням першого порядку. Зазначимо, що у випадку, зображеному на рис. 8б, розв'язок системи нелінійних рівнянь, яка відповідає наближенню Токара–Масанського–Грищенка, не існує для зведених температур, менших за 0,95.

В межах «кільцевого» наближення розроблено два методи обчислення параметрів міжатомних взаємодій в бінарних неупорядкованих сплавах з кристалічною решіткою Браве на основі даних про атомний близький порядок в них. Один з методів, — ітераційний, — веде до яв-



**Рисунок 9.** Значення енергії «змішання» для 17-ти координаційних сфер, обчислені в рамках «оберненого» методу Монте-Карло — 1, ітераційного — 2 та варіаційного — 2 методів [254] на основі даних про близький порядок в ГЦК-сплавi  $\text{Ni}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}$  при  $T = 833 \text{ K}$  [151].

ного аналітичного виразу для енергії «змішання» та її фур'є-образу. Інший метод, — варіаційний, — є методом знаходження поправок до результатів ітераційного методу. За допомогою порівняння з відповідними результатами «прямого» та «оберненого» методів Монте-Карло для модельних і реальних сплавів досліджено температурно-концентраційні інтервали застосування обох, — ітераційного і варіаційного, — методів (рис. 9).

Ітераційний метод є більш простим у використанні. Цей метод має широкі температурно-концентраційні інтервали застосування, але може призвести до суттєвої похибки в розрахунках у випадку сплаву з короткосяжними міжатомними взаємодіями і з малою концентрацією домішки, а також для сплаву, температура якого є близькою до температури фазового переходу  $T_K$ . Варіаційний метод є порівняно більш складним у реалізації, однак дозволяє досягнути високої чисельної точності в більш широкому температурно-концентраційному інтервалі, ніж ітераційний метод. Бистра збіжність варіаційного методу при зростанні кількості параметрів варіювання забезпечує й порівняну простоту розрахунків у рамках цього методу. Точність результатів обох методів легко контролюється.

Важливою особливістю як ітераційного, так і варіаційного методів є використання фур'є-компонент  $\tilde{\alpha}(\mathbf{k})$  параметрів близького порядку, як початкових даних. Цим досягається врахування максимально повної інформації про близький порядок у сплаві, добутої з відповідних експериментальних даних, що особливо важливо у випадку твердих розчинів з далекосяжними міжатомними взаємодіями та (або) розчинів з температурою, близькою до температури фазового переходу  $T_K$  (внаслідок відповідного зростання ефективного радіуса просторових міжатомних кореляцій). Зазначимо, що в рамках, наприклад, часто використовуваного «оберненого» методу Монте-Карло близький порядок у сплаві можна описувати лише за рахунок надання значень параметрів

близького порядку для вельми обмеженого (зростанням часу обчислення) числа координаційних сфер.

Іншою, не менш важливою особливістю обох розроблених методів є можливість обчислення параметрів міжатомних взаємодій для довільного числа координаційних сфер, а також обчислення фур'є-компонент цих параметрів. Знання вказаних фур'є-компонент може бути корисним, наприклад, для оцінки далекосяжного внеску в енергії міжатомних взаємодій у сплаві, пов'язаного з релаксацією полів пружних спотворень, обумовлених атомами домішок. Зазначимо, що широко застосовувані «обернені» методи Монте-Карло і варіації кластерів дозволяють розрахувати значення параметрів міжатомних взаємодій лише в «прямому» просторі; при цьому число цих параметрів суттєво обмежується зростанням витрат часу на розрахунки.

Узагальнюючи результати, отримані у вищезгаданих роботах Р. В. Чепульського, в повідомленні [327] він сформулював цікаве наближення (модифіковане включанням просторових «флуктуацій» хімпотенціалів компонентів, що «повторюють» просторові модуляції концентрації часто значними флуктуаціями ймовірності  $\{\delta P(\mathbf{R})\}$  заповнення вузлів атомами) для обчислення рівноважних параметрів близького порядку в макроскопічно однорідних *неупорядкованих* твердих розчинах, а також рівняння для відповідного визначення хімічних потенціалів регулярним чином (на відміну від прийнятого евристичним способом рівняння (4.25) для  $\mu$  у (4.24)). Чисельне порівняння цього «узагальнюючого» наближення в [327] з попередніми наближеннями Чепульського [39, 130–133], Токара–Масанського–Грищенко [182], «сферичної» моделі [143] та з моделюванням за методом Монте-Карло нібито свідчить про напорчуд вищу чисельну точність нового наближення. Проте його аналітичний вигляд (у порівнянні з [131]) і спосіб виведення (на основі [131]) потребують подальшого послідовного обґрунтування в рамках одного й лише одного великого канонічного ансамблю (чи то іншого еквівалентного *рівноважного* ансамблю), але в термінах адекватних саме цьому ансамблю спряжених термодинамічних змінних і обмежень на сумування по «ланцюгових» вузлах решітки (в дусі розв'язання проблеми врахування «вилученого об'єму» [141, 142]) [143, 314, 345].

## 5. КІНЕТИКА РЕЛАКСАЦІЇ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ

Традиційні методи вивчення дифузійних процесів в твердих розчинах мають діло з концентраційними неоднорідностями, просторові розміри яких набагато перевищують періоди кристалічної решітки. Тому інформація, яка береться з подібних експериментів може слугувати лише для визначення континуальних характеристик і не містить в собі прямих відомостей про елементарні акти дифузії. Для вивчення останніх необхідно створити концентраційні неоднорідності, просторові розміри яких були б співрозмірні з міжатомними відстанями.

Прикладом таких неоднорідностей може бути близький порядок. Вимірювання близького порядку дозволяє визначити характеристики елементарних дифузійних процесів в сплавах. Кожній температурі й концентрації сплаву відповідає свій рівноважний ступінь близького порядку. Загартування сплаву із одного неупорядкованого стану в інший призводить до релаксації ступеня близького порядку до свого *нового* рівноважного значення. Ця релаксація здійснюється за рахунок дифузії атомів на відстані порядку міжатомних.

У випадку «бистрої» (короткочасової) дифузії (коли час осідлого життя атомів дифундуючого компонента менший, ніж час життя збудженого стану ядра цього компонента), тобто при врахуванні стрибків атомів лише у межах першої координаційної сфери, елементарні акти дифузії (й кінетику близького порядку) можна вивчати, використовуючи ефект Мессбауера (за розширенням й ослабленням інтенсивності мессбауерівських ліній резонансного поглинання  $\gamma$ -квантів), як, наприклад, в [3, 255–257, 294, 342]. Експериментально також спостерігались (наприклад, в [258–265]) різкі кутові залежності мессбауерівських (і нейтронних) спектрів монокристалів. Слід зазначити, що треба враховувати кореляцію між послідовними дифузійними стрибками атомів, яка завжди проявляється при вакансійному механізмі дифузії [266]: навіть якщо атом може перейти лише до сусідньої вакансії, вона не відразу віддаляється від дифундуючого атома, і в результаті можливих декількох послідовних стрибків атома до цієї вакансії ймовірності атомних стрибків до більш віддалених сусідів стануть відмінними від нуля. Цей ефект є невеликим у випадку мічених атомів у ідеальному кристалі [3, 267], але може суттєво змінювати набір ймовірностей стрибків атомів у вакансії та зв'язок між часом релаксації кореляційної функції і коефіцієнтом дифузії для домішкових атомів [139, 265], особливо якщо вони притягують вакансії. Підкреслимо, що мессбауерівські експерименти (дані мессбауерівської спектроскопії [282]) дозволяють вивчати дифузю лише при високих температурах, коли коефіцієнт дифузії  $D \sim (10^{-13} - 10^{-12}) \text{ м}^2/\text{с}$  [2, 128].

В області низьких температур, під час «повільної» (довготривалої) дифузії, тобто при врахуванні стрибків атомів по всіх координаційних сферах, мабуть, чи не єдиною прямою можливістю контролювати релаксацію мікронеоднорідностей є використання з цією метою прямого методу — дослідження кінетики зміни інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів або пружного розсіяння теплових нейтронів загартованими сплавами [212–214, 219, 223, 346]. При характерних часах релаксації інтенсивності  $\sim (10^2 - 10^5) \text{ с}$  це дозволяє дослідити область  $D \sim (10^{-22} - 10^{-25}) \text{ м}^2/\text{с}$  [2, 128]. Дифузне розсіяння рентгенівських променів і нейтронів в точках оберненого простору, розташованих вдалині від вузлів оберненої решітки, визначається характером концентраційних мікронеоднорідностей у міжатомних масштабах. Використання релаксації інтенсивності дає можливість



отримувати детальну інформацію як про рівноважний, так і про *нерівноважний* близький порядок, а тому є досить зручним інструментом для дослідження кінетики близького порядку.

Інтенсивність дифузного розсіяння рентгенівських променів і пружного некогерентного розсіяння нейтронів кристалічними твердими розчинами визначається величинами одночасних двочастинкових кореляційних функцій (тобто й параметрами близького порядку). Це означає, що залежність інтенсивності дифузного розсіяння від часу буде визначатись часовою залежністю параметрів близького порядку.

### 5.1. Часова еволюція дифузного розсіяння випромінювань

Експериментальні дифракційні дослідження кінетики зміни близького порядку було проведено в роботах [31, 216, 217, 249, 268, 269]. Чен та Коен [249], відділивши розсіяння на статичних спотвореннях, докладно дослідили часові залежності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q}, t)$  для різних дифракційних векторів  $\mathbf{q}$  в сплавах Cu–Au і CoPt<sub>3</sub> при зміні температури рівноважного неупорядкованого сплаву на 15–25 K. В роботі було знайдено часи релаксації,  $\tau(\mathbf{k})$ , інтенсивності, як функції хвильового вектора  $\mathbf{k}$  в напрямках  $\mathbf{k} \parallel \langle 100 \rangle$  і  $\langle 110 \rangle$  для сплаву Cu<sub>0,815</sub>Al<sub>0,185</sub>, які можна задовільно описати формулами, приведеними в роботах [51, 214, 219, 270]. Дослідження температурної залежності  $\tau(\mathbf{k})$  дозволяє визначити енергію активації  $E_D$  коефіцієнта дифузії в області порівняно низьких температур. Отримане значення  $E_D = 44,4$  ккал/моль добре погоджується з високотемпературними даними про дифузію мічених атомів (42,6 ккал/моль для дифузії Au в Cu і 40,65 ккал/моль для дифузії Cu в Au). Для сплаву Fe–Al з 29,2 ат.% Al, що впорядковується, в інтервалі 580–689 K з дифракційних даних знайдено значення  $E_D = 33,5$  ккал/моль [249]. Помітно відмінна величина  $E_D = 54$  ккал/моль отримана для цього сплаву з 16% Al в [217].

В роботах [31, 268, 269] проведено нейтронографічне дослідження кінетики зміни близького порядку в полікристалічних зразках розпадаючогося сплаву Cu–Ni. Згідно з [268] експериментальні результати для сплаву з 56,5 ат.% Ni в інтервалі температур 613–973 K добре описувались вищезгаданими формулами з робіт [51, 214, 219, 270] в області  $|\mathbf{k}| < 0,8 \text{ E}^{-1}$ , але при великих  $|\mathbf{k}|$  це погодження погіршувалось (можливо, через згадувані вище кореляційні та нелінійні ефекти, які є більш впливовими при великих  $|\mathbf{k}|$ ). В роботах [31, 269] під час розпаду сплаву з 41 ат.% Cu («нульова матриця») в умовах опромінення електронами з енергією 3 MeV нижче точки розпаду (за оцінками [269] із даних про дифузне розсіяння температура когерентного розпаду складала  $527 \pm 25$  K, а некогерентного розпаду —  $575 \pm 45$  K) при дослідженні малокутового розсіяння нейтронів було виявлено виникнення гетерогенного розподілу концентрації з характерною довжиною

хвилі  $45 \text{ \AA}$ , — можливо, розподілу, що пов'язаний з опроміненням [2, 128].

Часова зміна параметрів близького порядку мала місце після відпалювання зразків  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (які були отримані напиленням плівки  $\text{Ni}_3\text{Al}$  на підкладку) при температурі  $423 \text{ K}$  [281]. Параметр близького порядку в найближчому оточенні як атомів  $\text{Al}$ , так і атомів  $\text{Ni}$  поступово збільшувався. Після відпалювання протягом  $210 \text{ хв}$  при цій температурі параметр близького порядку Каулі–Уоррена в першій координатній сфері,  $\alpha_1$ , змінювався на величину  $\approx -0,08 \pm 0,02$ . Це означає, що напилений прошарок  $\text{Ni}_3\text{Al}$  є суттєво неупорядкованим, оскільки  $\alpha_1$  може змінюватись від нульового значення в неупорядкованому твердому розчині до значення  $-0,33$ , характерного для розчину, впорядкованого за типом  $L1_2$  [281].

Досліджуючи кінетику утворення кластерів близького порядку та їх термодинамічний стан в твердих розчинах  $\text{Cu-Ni}$ ,  $\text{Cu-Ni-Fe}$  (див. [32] та табл. 3), автори визначили також когерентну спиноподальну температуру в сплавах  $\text{Ni-32 ат. \% Cu}$  та  $\text{Ni-30 ат. \% Cu-5 ат. \% Fe}$ :  $500 \pm 25 \text{ K}$  і  $675 \pm 25 \text{ K}$ , відповідно. Було також показано, що для цих сплавів застосовувати «лінійну» теорію утворення кластерів можна лише у випадку не досить значної розбіжності у ступенях утворення кластерів у початковому та кінцевому станах [32].

Характерні особливості має кінетика зміни близького порядку в деформованих або опроміненіх сплавах, а також в сплавах, загартованих від високої до набагато більш низької температури. При пластичній деформації проходження дислокацій через кристал зміщує атоми один відносно другого й частково руйнує близький порядок. Його відновлення під час наступного відпалювання сплаву, як показали дослідження Іверонової й Кацнельсона [43, 271–274], в деяких випадках, наприклад, в сплавах  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ ,  $\text{Ni-Si}$ ,  $\text{Cu-Pt}$  та ін., відбувається немонотонним чином. На перехідній стадії процесу виникає неоднорідний близький порядок з локальними неоднорідностями, значно більшими, ніж у рівноважному стані. Загальна картина зміни характеру ладу в таких системах обговорюється в [43, 275, 276].

Немонотонний характер зміни порядку може мати місце також при загартуванні неупорядкованого сплаву в область температур  $T < T_K$ , якщо (від'ємний) мінімум функції  $\tau^{-1}(\mathbf{k})$  лежить при значенні  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\min}$  (означення вектора  $\mathbf{k}_{\min}$  див. в розд. 3), яке не співпадає з точками високої симетрії, і на початкових стадіях процесу сильно зростає  $\zeta(\mathbf{k})$  (2.5) з  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\min}$ , а лише потім при встановленні майже повної рівноваги основну роль відіграють не кінетичні, а термодинамічні фактори, що роблять вигідними структури з  $\mathbf{k}$ , що лежать в точках високої симетрії [21, 270].

Термодинамічні фактори визначають характер процесу впорядкування дещо нижче точки фазового переходу першого роду [270, 277]. Пружна енергія частинки впорядкованої фази зсуває точку її когерен-

тного виникнення відносно температури  $T_K$  звичайного некогерентного переходу. Ще при більш низьких температурах (нижчих температури  $T_c$  спинодального впорядкування) неупорядкований кристал стає нестійким відносно виникнення хвилі далекого порядку і процес спинодального впорядкування виявляється можливим [2, 128]. Експериментальні наслідки цих ефектів обговорювались Ченом і Коеном [278].

Вплив ударної деформації на процес розупорядкування сплаву Cu–14,9 ат.% Al й особливості впорядкування при подальшому відпалюванні досліджувались в роботі [279]. Після гомогенізуючого ступінчастого відпалювання зразки динамічно деформувалися плоскою ударною хвилею різного тиску. Характер розподілу атомів Cu і Al у решітці визначався за величиною близького порядку. Кінетика ж близького впорядкування досліджувалась при подальшому відпалюванні при температурах 473 K, 573 K і 673 K. Характер залежності мікротвердості від часу відпалювання для розглянутих температур був аналогічним зміні з часом відпалювання максимальної точки дифузного гало. Було виявлено [279], що встановлення неоднорідного близького порядку під час відпалювання динамічно деформованих зразків Cu–Al відбувається за менший час порівняно зі статично деформованими зразками.

Опромінюючи електронами потрібні сплави  $Ni_{50}Fe_{42,5}Cr_{7,5}$ ,  $Ni_{45}Fe_{38}Cr_{14}$  і  $Ni_{46}Fe_{34}Cr_{20}$  [280], приготовлені з Ni, збагаченого  $^{62}Ni$ , було встановлено, що радіаційно прискорена дифузія сприяє досягненню високого ступеня близького порядку під час релаксації останнього до свого рівноважного значення при 583 K, тобто при температурі, коли термічна дифузія малоімовірна.

### 5.1.1. Мікроскопічна теорія часової залежності одночасних двочастинкових кореляційних функцій

Теорія кінетики близького порядку розглядалась в роботах Кідіна і Штремеля [211], Хачатуряна [212, 213], а аналогічні результати були отримані Куком [214, 223, 346]. Ми будемо користуватись кінетичними рівняннями для  $\nu$ -компонентного кристалічного твердого розчину згідно до теорії А. Г. Хачатуряна [145, 212, 213, 252].

Розглянемо величину  $P(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)$ , яка означає ймовірність одночасного знаходження в момент часу  $t$  атома сорту  $\alpha$  у вузлі  $\mathbf{R}$  кристалічної решітки і атома сорту  $\beta$  у вузлі  $\mathbf{R}'$ . Бінарна ймовірність  $P(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)$  є пов'язаною з одночасною двочастинковою кореляційною функцією; двочасові двочастинкові кореляційні функції характеризують процеси непружного розсіяння, що пов'язані із запізнюванням [145, 212, 252]. Введемо також умовну ймовірність  $P(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t)$  того, що атом сорту  $\alpha$  знаходиться у вузлі  $\mathbf{R}$  при умові, що атом сорту  $\beta$  з достовірністю перебуває у вузлі  $\mathbf{R}'$ .

Зміну ймовірності  $dP(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)$  одночасного знаходження атомів сорту  $\alpha$  і  $\beta$  у вузлах  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$  відповідно за рахунок дифузії компонента  $\alpha$  при нерухомих атомах компонента  $\beta$  можна виразити як зміну умовної ймовірності  $dP(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t)$ , обумовленої рухом лише атомів сорту  $\alpha$  при нерухомих атомах сорту  $\beta$ , помножену на ймовірність  $c_\beta$  (атомну долю компонента  $\beta$ ) знайти атом сорту  $\beta$  у вузлі  $\mathbf{R}'$  неупорядкованого твердого розчину:  $c_\beta dP(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t)$ . Аналогічно, зміну ймовірності  $dP(\beta\mathbf{R}'|\alpha\mathbf{R};t)$  за рахунок дифузії компонента  $\beta$  при нерухомому атомі сорту  $\alpha$  можна записати як  $c_\alpha dP(\beta\mathbf{R}'|\alpha\mathbf{R};t)$ . Зміна  $P(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)$  на протязі часу  $dt$  за рахунок одночасної дифузії атомів компонентів  $\alpha$  і  $\beta$  є величиною,  $\propto O(dt^2)$ , а тому може не прийматися до уваги.

Таким чином, повна зміна ймовірності  $P(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)$  має вид:

$$dP(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t) = c_\beta dP(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t) + c_\alpha dP(\beta\mathbf{R}'|\alpha\mathbf{R};t) \quad (5.1)$$

або в похідних по часу

$$\frac{dP(\alpha\mathbf{R},\beta\mathbf{R}';t)}{dt} = c_\beta \frac{\partial P(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t)}{\partial t} + c_\alpha \frac{\partial P(\beta\mathbf{R}'|\alpha\mathbf{R};t)}{\partial t}. \quad (5.2)$$

Доданки в правій частині рівняння (5.2) можна виразити за допомогою рівнянь Онзагера (див. [145, 212, 252] і [307, 308]):

$$\frac{\partial P(\alpha\mathbf{R}|\beta\mathbf{R}';t)}{\partial t} = -\sum_{\gamma=1}^v \sum_{\mathbf{R}''} \frac{L_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'')}{k_B T} c_\alpha c_\gamma \frac{\delta F(\beta\mathbf{R}')}{\delta P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{R}';t)}, \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial P(\beta\mathbf{R}'|\alpha\mathbf{R};t)}{\partial t} = -\sum_{\gamma=1}^v \sum_{\mathbf{R}''} \frac{L_{\beta\gamma}(\mathbf{R}'-\mathbf{R}'')}{k_B T} c_\beta c_\gamma \frac{\delta F(\alpha\mathbf{R})}{\delta P(\gamma\mathbf{R}''|\alpha\mathbf{R};t)}, \quad (5.4)$$

де  $L_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'')$ ,  $L_{\beta\gamma}(\mathbf{R}'-\mathbf{R}'')$  — елементи матриць кінетичних коефіцієнтів, які для *однорідного* твердого розчину залежать від різниці координат вузлів;  $F(\beta\mathbf{R}')$  і  $F(\alpha\mathbf{R})$  — вільні енергії, котрі обчислюються за умови, що атом компонента  $\beta$  з достовірністю знаходиться у вузлі  $\mathbf{R}'$  в першому випадку і атом компонента  $\alpha$  в  $\mathbf{R}$  — у другому випадку. Сумування по  $\mathbf{R}''$  в (5.3), (5.4) проводиться по всіх вузлах решітки.

Об'єкт

$$\frac{\delta F(\alpha\mathbf{R})}{\delta P(\gamma\mathbf{R}''|\alpha\mathbf{R};t)}$$

діє як матриця у просторі 2-мірних векторів і як диференціальний оператор у просторі функцій, залежних від координат. Цей та інші такі об'єкти вищого порядку репрезентують собою узагальнення похідних, що в математичній літературі мають назву похідних Фреше.

Якщо покласти, що ймовірності  $P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{R}';t)$ ,  $P(\gamma\mathbf{R}''|\alpha\mathbf{R};t)$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень, котрі перетворюють в нуль

варіації в правій частині (5.3) і (5.4), то можна записати:

$$\frac{\delta F(\beta R')}{\delta P(\gamma R''|\beta R'; t)} \cong \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{R''} \Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\beta R') \Delta P(\sigma R'''|\beta R'; t), \quad (5.5)$$

$$\frac{\delta F(\alpha R)}{\delta P(\gamma R''|\alpha R; t)} \cong \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{R''} \Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\alpha R) \Delta P(\sigma R'''|\alpha R; t), \quad (5.6)$$

де

$$\Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\beta R') = \left( \frac{\delta^2 F(\beta R')}{\delta P(\gamma R''|\beta R') \delta P(\sigma R'''|\beta R')} \right)_{\text{conditiona l equilibrium}}, \quad (5.7)$$

$$\Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\alpha R) = \left( \frac{\delta^2 F(\alpha R)}{\delta P(\gamma R''|\alpha R) \delta P(\sigma R'''|\alpha R)} \right)_{\text{conditiona l equilibrium}}, \quad (5.8)$$

$$\Delta P(\sigma R'''|\beta R'; t) = P(\sigma R'''|\beta R'; t) - P(\sigma R'''|\beta R'; \infty), \quad (5.9)$$

$$\Delta P(\sigma R'''|\alpha R; t) = P(\sigma R'''|\alpha R; t) - P(\sigma R'''|\alpha R; \infty), \quad (5.10)$$

а  $P(\sigma R'''|\beta R'; \infty)$ ,  $P(\sigma R'''|\alpha R; \infty)$  є *рівноважні* значення ймовірностей. Підставляючи (5.5), (5.6) в (5.3), (5.4) і (5.3), (5.4) в (5.2), маємо

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta P(\alpha R, \beta R'; t)}{dt} = & - \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{R''} \mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\alpha R, \sigma R'''|\beta R') \Delta P(\sigma R''', \beta R'; t) - \\ & - \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{R''} \mathcal{W}_{\beta\sigma}(\beta R', \sigma R'''|\alpha R) \Delta P(\sigma R''', \alpha R; t), \end{aligned} \quad (5.11)$$

при цьому

$$\Delta P(\alpha R, \beta R'; t) = P(\alpha R, \beta R'; t) - P(\alpha R, \beta R'; \infty), \quad (5.12)$$

$$\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\alpha R, \sigma R'''|\beta R') = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{R''} \frac{L_{\alpha\gamma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{k_B T} c_{\alpha} c_{\gamma} \Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\beta R'), \quad (5.13)$$

$$\mathcal{W}_{\beta\sigma}(\beta R', \sigma R'''|\alpha R) = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{R''} \frac{L_{\beta\gamma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')}{k_B T} c_{\beta} c_{\gamma} \Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\alpha R). \quad (5.14)$$

В (5.11) було використано тривіальну тотожність  $P(\alpha R, \beta R'; t) \equiv P(\alpha R|\beta R'; t) c_{\beta} \equiv P(\beta R'|\alpha R; t) c_{\alpha}$ .

Услід [145, 212, 252] отримаємо статистико-механічний вираз для  $\Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\beta R')$  у випадку твердого розчину (заради розрахунку  $\Psi(\gamma R'', \sigma R'''|\alpha R)$  слід поступати аналогічно). Розраховуючи величини

$\Psi(\gamma\mathbf{R}'', \sigma\mathbf{R}'''|\beta\mathbf{R}')$ , зручно визначити вільну енергію твердого розчину у зовнішньому полі, що створює атом  $\beta$ , який знаходиться в окремому вузлі  $\mathbf{R}'$ . Прийmemo цей вузол  $\mathbf{R}'$  за «нульовий» ( $\mathbf{0}$ ).

Позначимо через  $V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')$  енергію поля, що діє з боку атому  $\beta\mathbf{0}$  на атом сорту  $\gamma$ , якщо той знаходиться у вузлі  $\mathbf{R}''$ . Вільна енергія твердого розчину буде функціоналом від величин  $\{V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')\}$  в якості зовнішніх параметрів:

$$F(\beta\mathbf{0}) = F(\{V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')\}). \quad (5.15)$$

Статистична сума такої системи має вигляд

$$Z_{\beta\mathbf{0}} = \sum_{\{c(\gamma, \mathbf{R}'')=0\}} \exp \left[ -\frac{H_{\{\mathbf{R}'' \neq \mathbf{0}\}}}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \sum_{\gamma} \sum_{\mathbf{R}'' \neq \mathbf{0}} V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'') c_{\gamma\mathbf{R}''} \right], \quad (5.16)$$

де  $H_{\{\mathbf{R}'' \neq \mathbf{0}\}}$  — гамільтоніан Ізінга для розчину без нульового вузла (немає «самодії» атому  $\beta$  на  $\beta$  в  $\mathbf{0}$ );  $c_{\gamma\mathbf{R}''}$  є величина, рівна 1, якщо у вузлі  $\mathbf{R}''$  сидить атом сорту  $\gamma$ , і рівна 0 в інших випадках. Сумування в (5.16) проводиться по всіх конфігураціях такої системи.

За визначенням вільної енергії

$$F(\beta\mathbf{0}) = -k_B T \ln Z_{\beta\mathbf{0}} \quad (5.17)$$

отримуємо

$$\frac{\delta F(\beta\mathbf{0})}{\delta V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')} = \langle c_{\gamma\mathbf{R}''} \rangle_{\beta} = P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0}), \quad (5.18)$$

де  $P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0})$  є рівноважне ( $t \rightarrow \infty$ ) значення умовної ймовірності  $P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0}; t)$ ; кутові дужки  $\langle \dots \rangle_{\beta}$  означають усереднення по термодинамічному ансамблю у зовнішньому полі атома  $\beta\mathbf{0}$ .

Зміну вільної енергії  $F(\beta\mathbf{0})$  у постійному зовнішньому полі  $\{V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')\}$  за рахунок (флуктуаційного) відхилення функцій  $P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0})$  від своїх рівноважних значень можна представити у вигляді

$$\Delta F(\{V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')\}) = \Delta G(\{P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0})\}) + \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{R}''} V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}'') \Delta P(\sigma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0}), \quad (5.19)$$

де

$$G(\{P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0})\}) = F(\{V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')\}) - \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{R}''} V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}'') P(\sigma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0}) \quad (5.20)$$

є термодинамічно спряжений (за перетворенням Лежандра) з  $F(\beta\mathbf{0})$  термодинамічний потенціал при постійних (рівноважних)  $P(\gamma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{0})$ .

Приймаючи до уваги, що

$$\left( \frac{\delta F(\beta \mathbf{0})}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})} \right)_{\text{conditiona l equilibrium}} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\delta G}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})} = -V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}''), \quad (5.21)$$

маємо [145, 212, 252]:

$$\frac{\delta^2 F(\beta \mathbf{0})}{\delta P(\sigma \mathbf{R}''' | \beta \mathbf{0}) \delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})} = - \frac{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})}. \quad (5.22)$$

Варіюючи праву і ліву частини рівності (5.18), отримуємо

$$\frac{\delta^2 F(\beta \mathbf{0})}{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''') \delta V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')} = \frac{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})}{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')}. \quad (5.23)$$

Якщо в *тотожності*

$$\sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{R}'''} \frac{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})}{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')} \frac{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')}{\delta P(\alpha \mathbf{R} | \beta \mathbf{0})} = \delta_{\gamma\alpha} \delta_{\mathbf{R}'' \mathbf{R}} \quad (5.24)$$

використати рівність (5.23) і ввести «оператор»  $\hat{F}_{(2)}(\beta \mathbf{0})$  з матричними елементами

$$\{\hat{F}_{(2)}(\beta \mathbf{0})\}_{\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}'''} = \frac{\delta^2 F(\beta \mathbf{0})}{\delta V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'') \delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')}, \quad (5.25)$$

то знаходимо

$$\frac{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''')}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0})} = \{\hat{F}_{(2)}^{-1}(\beta \mathbf{0})\}_{\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}'''}, \quad (5.26)$$

де  $\hat{F}_{(2)}^{-1}(\beta \mathbf{0})$  є «оператор», обернений до  $\hat{F}_{(2)}(\beta \mathbf{0})$ :  $\hat{F}_{(2)}^{-1} \hat{F}_{(2)} = I$ .

Підставивши вираз (5.26) у рівність (5.22), маємо співвідношення

$$\frac{\delta^2 F(\beta \mathbf{0})}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'' | \beta \mathbf{0}) \delta P(\sigma \mathbf{R}''' | \beta \mathbf{0})} = -\{\hat{F}_{(2)}^{-1}(\beta \mathbf{0})\}_{\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}'''}. \quad (5.27)$$

З іншого боку, спираючись на означення (5.16) і (5.17), отримуємо рівність

$$\frac{\delta^2 F(\beta \mathbf{0})}{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''') \delta V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')} = - \frac{1}{k_B T} \left\{ \langle c_{\sigma \mathbf{R}'''} c_{\gamma \mathbf{R}''} \rangle_{\beta} - \langle c_{\sigma \mathbf{R}'''} \rangle_{\beta} \langle c_{\gamma \mathbf{R}''} \rangle_{\beta} \right\}. \quad (5.28)$$

Тут  $\langle c_{\sigma \mathbf{R}'''} c_{\gamma \mathbf{R}''} \rangle_{\beta} = P(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''' | \beta \mathbf{0})$  — умовна ймовірність одночасного знаходження пари атомів  $\sigma$  і  $\gamma$  у вузлах  $\mathbf{R}'''$  і  $\mathbf{R}''$  за умови, що атом сорту  $\beta$  з достовірністю знаходиться у вузлі  $\mathbf{0}$ . Очевидно, ця ймовірність є пов'язаною зі звичайною тричастинковою кореляційною функцією

рівністю:

$$\langle c_{\gamma R''} c_{\sigma R'''} c_{\beta 0} \rangle_0 = c_{\beta} P(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0), \quad (5.29)$$

де усереднення  $\langle \dots \rangle_0$  обчислюється у відсутності зовнішнього (по відношенню до всього твердого розчину) поля [145, 212, 252]. Величини  $\langle c_{\sigma R'''} \rangle_{\beta}$  співпадають з  $P(\sigma R''' | \beta 0)$ .

Рівність (5.28) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} \{(\hat{F}_{(2)}(\beta 0))\}_{\gamma R'', \sigma R'''} &= \frac{\delta^2 F(\beta 0)}{\delta V_{\sigma\beta}(\mathbf{R}''') \delta V_{\gamma\beta}(\mathbf{R}'')} = \\ &= -\frac{1}{k_B T} \{P(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0) - P(\gamma R'' | \beta 0) P(\sigma R''' | \beta 0)\}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

З рівностей (5.27) і (5.30) випливає, що матриця з елементами

$$\Psi(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0) = \frac{\delta^2 F(\beta 0)}{\delta P(\gamma R'' | \beta 0) \delta P(\sigma R''' | \beta 0)} \quad (5.31)$$

дорівнює температурі (в енергетичних одиницях), помноженій на матрицю, обернену до матриці, що утворена тричастинковими кореляційними функціями, виду

$$\|P(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0) - P(\gamma R'' | \beta 0) P(\sigma R''' | \beta 0)\|.$$

Тобто функція  $\Psi(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0)$ , взагалі кажучи, залежить не лише від різниці координат вузлів  $\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'''$  (бо є виділений вузол  $\mathbf{0}$ , де з достовірністю знаходиться атом  $\beta$ ). Однак, якщо наступним чином розчипити тричастинкову функцію:

$$P(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0) \cong P(\gamma R'' | \beta 0) P(\sigma R''' | \beta 0) + \varepsilon(\gamma R'', \sigma R'''), \quad (5.32)$$

де  $\varepsilon(\gamma R'', \sigma R''') = \varepsilon_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'''; \infty)$  є *рівноважна* двочастинкова функція кореляції, підставити вираз (5.32) в рівність (5.30) й використати її у співвідношенні (5.27), матимемо наближений вираз [145, 212, 252]:

$$\Psi(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0) \cong \Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''') = k_B T (\hat{P}^{-1})_{\gamma R'', \sigma R'''} , \quad (5.33)$$

де матриця  $(\hat{P}^{-1})_{\gamma R'', \sigma R'''}$  є оберненою до  $\|\varepsilon_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'''; \infty)\|$ . Тобто в наближенні (5.32) (що принципово краще за наближення ССУП)  $\Psi(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0)$  також залежить лише від різниці координат вузлів решітки  $\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'''$  у *рівноважному* й тому *однорідному* твердому розчині.

Крім того, ясно, що матриця  $\|\Psi(\gamma R'', \sigma R''' | \beta 0)\|$  кількісно визначається *рівноважними* параметрами кореляції або близького порядку (в бінарному розчині — (2.1) або (2.3), відповідно), про сучасні методи



оцінювання яких йшлося в розд. 4.2. Цей висновок має принципово важливе значення!

Таким чином, враховуючи (5.13), (5.14) та (5.33), отримуємо:

$$\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\alpha\mathbf{R}, \sigma\mathbf{R}''|\beta\mathbf{R}') \cong \mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''), \quad (5.34)$$

$$\mathcal{W}_{\beta\sigma}(\beta\mathbf{R}', \sigma\mathbf{R}''|\alpha\mathbf{R}) \cong \mathcal{W}_{\beta\sigma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'') \quad (5.35)$$

з точністю до наближення, що відповідає розчіплюванню тричастинкової кореляційної функції (5.32) (в рамках моделі Ізінга це відповідає квазіхімічному наближенню [48, 49, 212]).

З (5.11), (5.34), (5.35) слідує, що

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta P(\alpha\mathbf{R}, \beta\mathbf{R}'; t)}{dt} = & - \sum_{\sigma=1}^v \sum_{\mathbf{R}''} \mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') \Delta P(\sigma\mathbf{R}'', \beta\mathbf{R}'; t) - \\ & - \sum_{\sigma=1}^v \sum_{\mathbf{R}''} \mathcal{W}_{\beta\sigma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'') \Delta P(\sigma\mathbf{R}'', \alpha\mathbf{R}; t). \end{aligned} \quad (5.36)$$

Оскільки для («в середньому») однорідного твердого розчину  $P(\alpha\mathbf{R}, \beta\mathbf{R}'; t) = P_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'; t)$ , то, застосувавши фур'є-перетворення до (5.36), матимемо:

$$\frac{d\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)}{dt} = -\tilde{\mathcal{W}}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k})\Delta\tilde{P}_{\sigma\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{\mathcal{W}}_{\beta\sigma}(\mathbf{k})\Delta\tilde{P}_{\sigma\alpha}(\mathbf{k}, t); \quad (5.37)$$

тут  $\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ .

Рівняння (5.37) можна записати у компактній операторній формі:

$$\frac{d\hat{\Delta}\tilde{P}(\mathbf{k})}{dt} = -\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})\hat{\Delta}\tilde{P}(\mathbf{k}) - \hat{\Delta}\tilde{P}^+(\mathbf{k})\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k}) \quad (5.38)$$

( $\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k})$  і  $\hat{\Delta}\tilde{P}^+(\mathbf{k})$  — оператори, ермітово спряжені до  $\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})$  і  $\hat{\Delta}\tilde{P}(\mathbf{k})$ , відповідно). Розв'язок рівняння (5.38) має вигляд [145, 212, 252]:

$$\hat{\Delta}\tilde{P}(\mathbf{k}, t) = \exp(-\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})t)\hat{\Delta}\tilde{P}(\mathbf{k}, 0)\exp(-\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k})t), \quad (5.39)$$

або у звичайній матричній формі:

$$\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \{\exp(-\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})t)\}_{\alpha\gamma} \Delta\tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, 0) \{\exp(-\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k})t)\}_{\sigma\beta}, \quad (5.40)$$

де  $\Delta\tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, 0) = \tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, 0) - \tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, \infty)$  характеризує початкове відхилення фур'є-компоненти ймовірності  $\tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, 0)$  від її рівноважного значення  $\tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, \infty)$ .

Введемо для операторів  $\hat{\mathcal{W}}$  і  $\hat{\mathcal{W}}^+$  власні вектори  $|\mathbf{v}_s(\mathbf{k})\rangle$ ,  $|\mathbf{v}_s^+(\mathbf{k})\rangle$  та власні значення  $\lambda_s(\mathbf{k})$ ,  $\lambda_s^+(\mathbf{k})$ :

$$\sum_{\beta} \tilde{\mathcal{W}}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) v_s(\beta, \mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k}) v_s(\alpha, \mathbf{k}), \quad (5.41)$$

$$\sum_{\beta} \tilde{\mathcal{W}}_{\alpha\beta}^+(\mathbf{k}) v_s^+(\beta, \mathbf{k}) = \lambda_s^+(\mathbf{k}) v_s^+(\alpha, \mathbf{k}), \quad (5.42)$$

або в позначеннях Дірака:

$$\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})|\mathbf{v}_s\rangle = \lambda_s(\mathbf{k})|\mathbf{v}_s\rangle, \quad (5.43)$$

$$\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k})|\mathbf{v}_s^+\rangle = \lambda_s^+(\mathbf{k})|\mathbf{v}_s^+\rangle; \quad (5.44)$$

тут  $s$  — номер власного значення.

Для власних векторів *неермітових* операторів, як відомо, теж мають місце співвідношення ортогональності, які в даному випадку мають вигляд:

$$\sum_{\alpha} v_s(\alpha, \mathbf{k}) v_s^+(\alpha, \mathbf{k}) = \delta_{ss} \quad \text{або} \quad \langle \mathbf{v}_s | \mathbf{v}_s^+ \rangle = \delta_{ss}. \quad (5.45)$$

Із означень (5.13), (5.14) слідує, що  $\hat{\mathcal{W}} = \hat{\mathbf{L}}\hat{\Psi}$  (де «оператор»  $\hat{\mathbf{L}} = ||c_{\beta}c_{\gamma}L_{\beta\gamma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')/(k_B T)||$ ). Скориставшись цим, перепишемо (5.41), (5.43) у вигляді

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\Psi}|\mathbf{v}_s\rangle = \lambda_s|\mathbf{v}_s\rangle. \quad (5.46)$$

Оскільки за своїм фізичним змістом  $\hat{\mathbf{L}}$  — додатно визначений «оператор», то поклавши

$$\hat{\mathbf{L}}^{-1/2}|\mathbf{v}_s\rangle = |\mathbf{u}_s\rangle$$

та домножуючи (5.46) зліва на  $\hat{\mathbf{L}}^{-1/2}$ , отримаємо

$$\hat{\mathbf{L}}^{1/2}\hat{\Psi}\hat{\mathbf{L}}^{1/2}|\mathbf{u}_s\rangle = \lambda_s(\mathbf{k})|\mathbf{u}_s\rangle, \quad (5.47)$$

де  $|\mathbf{u}_s\rangle$  — власний вектор вже *ермітового* оператора  $\hat{\mathbf{L}}^{1/2}\hat{\Psi}\hat{\mathbf{L}}^{1/2}$ , а  $\lambda_s(\mathbf{k})$  є його власне значення [145, 212, 252]. Для власного ж значення ермітового оператора є справедливою умова

$$\lambda_s(\mathbf{k}) = \lambda_s^+(\mathbf{k}), \quad (5.48)$$

з якої слідує, що спектр  $\{\lambda_s(\mathbf{k})\}$  належить множині дійсних чисел.

Матриці

$$\{\exp(-\hat{\mathcal{W}}(\mathbf{k})t)\}_{\alpha\beta}, \quad \{\exp(-\hat{\mathcal{W}}^+(\mathbf{k})t)\}_{\alpha\beta}$$

можна представити у вигляді білінійного розкладу [145, 212, 252]:

$$\{\exp(-\hat{W}(\mathbf{k})t)\}_{\alpha\beta} = \sum_{s=1}^{\nu} \exp(-\lambda_s(\mathbf{k})t) \mathbf{v}_s(\alpha, \mathbf{k}) \mathbf{v}_s^+(\beta, \mathbf{k}), \quad (5.49)$$

$$\{\exp(-\hat{W}^+(\mathbf{k})t)\}_{\alpha\beta} = \sum_{s=1}^{\nu} \exp(-\lambda_s^+(\mathbf{k})t) \mathbf{v}_s^+(\alpha, \mathbf{k}) \mathbf{v}_s(\beta, \mathbf{k}). \quad (5.50)$$

Підставляючи (5.49), (5.50) в (5.40) маємо рівність

$$\begin{aligned} & \Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \\ & = \sum_{s, s'=1}^{\nu} v_s(\alpha, \mathbf{k}) \left[ \sum_{\gamma, \sigma=1}^{\nu} v_s^+(\gamma, \mathbf{k}) \Delta \tilde{P}_{\gamma\sigma}(\mathbf{k}, 0) v_{s'}^+(\sigma, \mathbf{k}) \right] v_{s'}(\beta, \mathbf{k}) \exp[-\lambda_s(\mathbf{k})t - \lambda_{s'}(\mathbf{k})t], \end{aligned} \quad (5.51)$$

що дає розв'язок [145, 212, 252] поставленої задачі про знаходження часової еволюції фур'є-компоненти одночасної двочастинкової кореляційної функції, яка визначає дифузне розсіяння рентгенівських променів і теплових нейтронів.

З формули (5.51) видно, що часова залежність фур'є-компоненти кореляційної функції носить релаксаційний характер. Оберненими *часами релаксації* є всілякі суми  $[\lambda_s(\mathbf{k}) + \lambda_{s'}(\mathbf{k})]$ , що відповідають одному значенню  $\mathbf{k}$ . Надзвичайно суттєвою є та обставина, що релаксація кожної гармоніки  $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  відбувається незалежно одна від одної зі *своїми* часами релаксації [212]. Цей останній висновок є справедливий з точністю до наближення, що відповідає розчіплюванню (5.32) *рівноважної* тричастинкової кореляційної функції.

Для з'ясування фізичного змісту коефіцієнтів  $W_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ , фігуруючих в теорії, слід розглянути рівняння Онзагера для дифузійної релаксації нерівноважних одночастинкових (унарних) ймовірностей  $P(\alpha\mathbf{R}, t)$  знайти атом  $\alpha$  у вузлі  $\mathbf{R}$  [145, 212, 252]:

$$\frac{dP(\alpha\mathbf{R}, t)}{dt} = - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{L_{\alpha\gamma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{k_B T} c_{\alpha} c_{\gamma} \frac{\delta F}{\delta P(\gamma, \mathbf{R}'', t)}. \quad (5.52)$$

Це рівняння відрізняється від рівняння (5.3) іншим видом термодинамічної сили: вільна енергія  $F$  обчислюється без додаткової умови про фіксацію атома сорту  $\beta$  у вузлі  $\mathbf{R}'$ . Розкладаючи  $\delta F / \delta P(\gamma\mathbf{R}'', t)$  в ряд за відхиленнями  $P(\gamma\mathbf{R}'', t)$  від своїх рівноважних значень  $P(\gamma\mathbf{R}'', \infty) = c_{\gamma}$  (у неупорядкованому стані) та утримуючи перший член ряду, матимемо за умови  $\forall \mathbf{R}$  і  $\forall t$

$$\sum_{\beta=1}^{\nu} P(\beta\mathbf{R}, t) = 1 \quad [145, 252]:$$

$$\frac{\delta F}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'', t)} \cong \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') \Delta P(\sigma \mathbf{R}''', t), \quad (5.53)$$

де

$$\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \delta \mathbf{R}''') = \left( \frac{\delta^2 F}{\delta P(\gamma \mathbf{R}'') \delta P(\sigma \mathbf{R}''')} \right)_{\text{true equilibrium}}. \quad (5.54)$$

У (5.54)  $P(\gamma \mathbf{R}'') = P(\gamma \mathbf{R}'', \infty) = c_{\gamma}$ ,  $P(\sigma \mathbf{R}''') = P(\sigma \mathbf{R}''', \infty) = c_{\sigma}$ .

Міркування, що повністю повторюють статистико-механічний розрахунок  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') | \beta \mathbf{R}'$ , призводять до точного співвідношення  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') = \Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''')$ , де  $\Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''')$  є матриця, обернена до матриці *двочастинкових* функцій кореляції й домножена на  $k_B T$  [212]. Це означає, що з точністю до вже використаного розчеплення (5.32)  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''')$  співпадає з  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') | \beta \mathbf{0}$ .

Якщо підставити (5.53) в (5.52) та використати при цьому рівність  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') = \Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''')$ , то отримуємо:

$$\frac{d\Delta P(\alpha \mathbf{R}, t)}{dt} = - \sum_{\sigma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''') \Delta P(\sigma \mathbf{R}''', t), \quad (5.55)$$

де

$$\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''') = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sum_{\mathbf{R}''} \frac{L_{\alpha\gamma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{k_B T} c_{\alpha} c_{\gamma} \Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}'''), \quad (5.56)$$

$$\Delta P(\sigma \mathbf{R}''', t) = P(\sigma \mathbf{R}''', t) - c_{\sigma}. \quad (5.57)$$

Порівняння виразів (5.13) і (5.56) призводить до висновку, що з точністю до вищезгаданого наближення  $\Psi(\gamma \mathbf{R}'', \sigma \mathbf{R}''') | \beta \mathbf{0} \cong \Psi_{\gamma\sigma}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}''')$  ті ж самі величини  $\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''')$  входять у рівняння (5.36) для релаксації двочастинкових «кореляторів» і у рівняння (5.55) для релаксації одночастинкової ймовірності. Але з рівняння (5.55) видно, що величини  $\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{R} - \mathbf{R}''')$  є пов'язаними із взятими з протилежним знаком ймовірностями елементарних дифузійних стрибків зі стану  $(\sigma, \mathbf{R}''')$  в стан  $(\alpha, \mathbf{R})$  [212]. Застосувавши до рівняння (5.55) перетворення Фур'є, здійснивши розклад  $\mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{W}_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  за малими  $\mathbf{k}$  до першого неznикаючого члена і порівнюючи отримане рівняння з фур'є-перетворенням (континуального) рівняння дифузії, можна зробити висновок [145, 212, 252], що при малих  $\mathbf{k}$

$$\mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \cong \sum_{m,n=x,y,z} D_{\alpha\beta}^{mn} k_m k_n.$$

Коефіцієнти дифузії  $D_{\alpha\beta}^{mn}$  фігурують у виразах для дифузійних потоків  $\{\mathbf{j}_{\alpha}\}$  в першому законі Фіка для багатокомпонентного розчину:

$$j_{\alpha}^m = - \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{n=x,y,z} D_{\alpha\beta}^{mn} \nabla_n c_{\beta}.$$

Недіагональні коефіцієнти  $D_{\alpha\beta}^{mn}$ , як і  $\mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , при  $\alpha \neq \beta$  характеризують взаємне захоплення компонентів при дифузії. У гіпотетичному випадку  $\mathcal{W}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = 0$  при  $\beta \neq \alpha$ , величини  $\mathcal{W}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ , взяті з протилежним знаком, у відповідності з вищесказаним є пов'язаними з ймовірностями стрибка компонента  $\alpha$  із вузла  $\mathbf{0}$  у вузол  $\mathbf{r}$  за одиницю часу [212]. Цей висновок можна підтвердити порівнянням фур'є-компоненти функції Гріна рівняння (5.55) з фур'є-компонентою розв'язку задачі про випадкові блукання в решітці [3] (див. також [50, 252]). Обидва розв'язки співпадають, а величини  $\mathcal{W}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$  є пов'язаними із ймовірностями елементарних дифузійних актів, взятими із протилежним знаком.

### 5.1.2. Застосування теорії для бінарних твердих розчинів

Розглянемо найпростіший випадок релаксації близького порядку в бінарних розчинах заміщення. Якщо коефіцієнт дифузії «швидкого» атома  $\beta$  набагато перевищує коефіцієнт дифузії «повільного» атома  $\alpha$  (атоми  $\alpha$  мігрують більш повільно в атмосфері атомів  $\beta$ , які «адіабатично» слідує за атомами  $\alpha$ ), то рівняння (5.51) можна записати у простій формі [145, 252]:

$$\tilde{P}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, t) \approx \tilde{P}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \infty) + e^{-2\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})t} [\tilde{P}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, 0) - \tilde{P}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \infty)]. \quad (5.58)$$

Двочастинковий «корелятор»,

$$\varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) = \langle (c_{\mathbf{R}}(t) - c)(c_{\mathbf{R}'}(t) - c) \rangle, \quad (5.59)$$

однорідного твердого розчину в більшій мірі залежить від різниці координат  $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ ,

$$\varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) = \varepsilon(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t), \quad (5.60)$$

ніж від самих координат. З виразів (5.59), (5.60) слідує

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \langle c_{\mathbf{r}}(t)c_0(t) - c^2 \rangle. \quad (5.61)$$

Оскільки кореляційну функцію  $P_{\alpha\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)$  можна представити у формі

$$P_{\alpha\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t) = \langle c_{\alpha\mathbf{R}}(t)c_{\alpha\mathbf{R}'}(t) \rangle, \quad (5.62)$$

то з (5.61) випливає, що  $\tilde{P}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, t) = \varepsilon(\mathbf{k}, t)$  для  $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$  [145, 252], де

$$\varepsilon(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Тому внесок близького порядку в інтенсивність дифузного розсіяння рентгенівських променів або теплових нейтронів, зокрема, в геометрично неспотворених твердих розчинах визначається формулою

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = (f_{\alpha} - f_{\beta})^2 P_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, t), \quad (5.63)$$

де  $f_{\alpha}$  і  $f_{\beta}$  є атомні фактори розсіяння атомів сорту  $\alpha$  і  $\beta$  [2, 50, 252].

Використовуючи рівняння (5.58) і (5.63), інтенсивність дифузного розсіяння можна представити у вигляді

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) + [I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)] e^{-2\lambda^{\alpha}(\mathbf{k})t}. \quad (5.64)$$

З рівняння (5.64), що описує часову залежність інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів або теплових нейтронів в кожній точці оберненого простору  $\mathbf{k}$ , видно, що інтенсивність прямує до свого рівноважного значення відповідно до експоненціального закону з часом дифузійної релаксації процесу

$$\tau(\mathbf{k}) = [2\lambda^{\alpha}(\mathbf{k})]^{-1}; \quad (5.65)$$

тут  $2\lambda^{\alpha}(\mathbf{k})$  представляє собою взятую зі знаком мінус фур'є-компоненту ймовірності міжатомних стрибків атомів сорту  $\alpha$  (за рахунок яких відбувається релаксація близького порядку) в одиницю часу.

Дотепер виконано лише декілька робіт, в яких розглядається релаксація інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів або теплових нейтронів. Наприклад, такими є роботи [215–217].

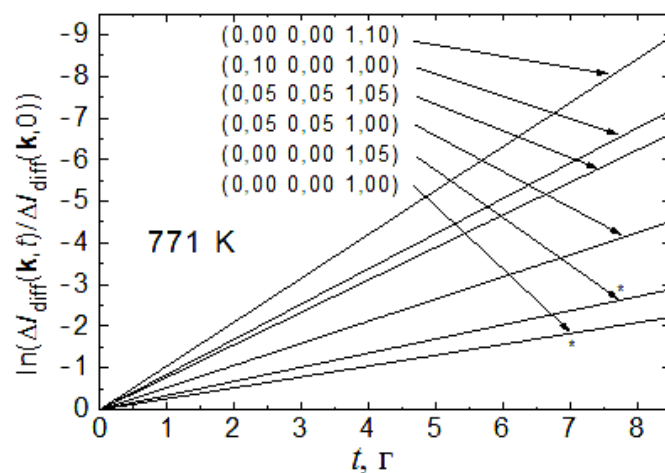
Зокрема, в роботі [215] розглянуто неупорядкований ГЦК-сплав Ni–Fe. Експериментальні вимірювання зміни з часом інтенсивності дифузного розсіяння теплових нейтронів було проведено для околу точки  $X$  оберненого простору:  $X = 2\pi a_0^{-1}(0\ 0\ 1)$ ,  $X_{+\Delta_1} = 2\pi a_0^{-1}(0\ 0\ 1, 0,5)$ ,  $X_{+\Delta_2} = 2\pi a_0^{-1}(0\ 0\ 1, 1)$ ,  $X_{+\Delta_3} = 2\pi a_0^{-1}(0, 1\ 0\ 1)$ ,  $X_{+\Delta_4} = 2\pi a_0^{-1}(0, 0,5\ 0, 0,5\ 1)$ ,  $X_{+\Delta_5} = 2\pi a_0^{-1}(0, 0,5\ 0, 0,5\ 1, 0,5)$  (тут  $a_0$  — період елементарної комірки ГЦК-решітки) при різних температурах відпалювання (771 К, 773 К, 776 К і 783 К) в околі точки переходу типу лад–безлад  $T_K$ . Сплав  ${}^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  [215] має тільки близький порядок вже при температурі близько 773 К, а далекий порядок — вже при температурі близько 769 К. Тож температура впорядкування  $T_K$  становить  $771 \pm 2$  К (див. також [98]).

На рис. 10 і 11 зображено графіки релаксації інтенсивностей дифузного розсіяння нейтронів завдяки дифузії «повільних» атомів (див. [218]), а часи релаксації вказані в табл. 9.

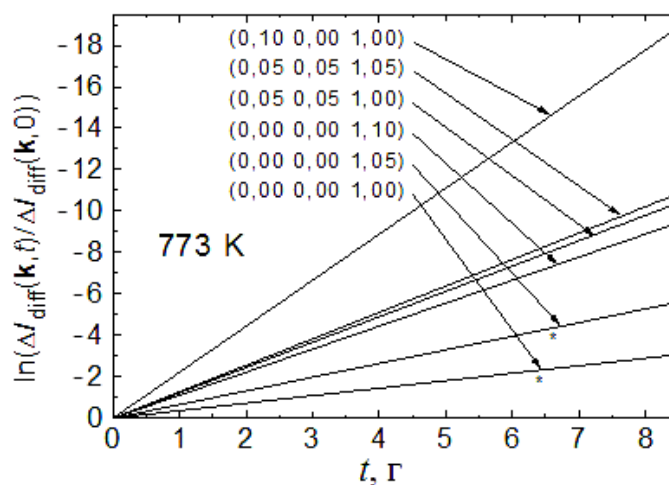
Залежність  $\lambda^{\alpha} = \lambda^{\alpha}(\mathbf{k})$  дає можливість отримувати важливу інформацію про міжатомні стрибки. Оскільки для малих  $|\mathbf{k}|$  згідно до [212, 213,

252]  $\lambda^\alpha \cong D_0 |\mathbf{k}|^2$ , де  $D_0$  — коефіцієнт взаємної дифузії, то цілком зрозуміло, що температурна залежність коефіцієнта дифузії визначається тим же чином, що й температурна залежність величини  $\lambda^\alpha$ .

Припустимо, що стрибки атомів відбуваються лише на відстані між найближчими вузлами решітки; тоді можна вважати, що температурна залежність  $-2\lambda^\alpha(\mathbf{k})$  (фур'є-компоненти ймовірності міжатомних стрибків «повільних» атомів сорту  $\alpha$  у одиницю часу) виражається форму-



(а)



(б)

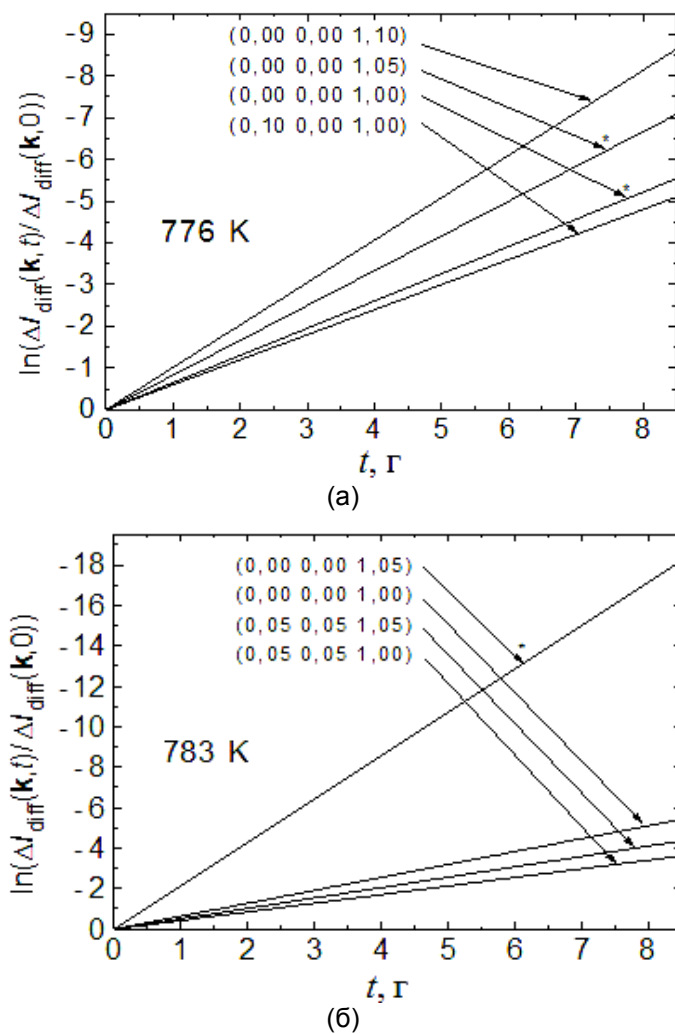
**Рисунок 10.** Залежність нормованої зміни інтенсивності ( $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)$ ) від часу для деяких хвильових векторів і температур відпалювання (а) — 771 К, (б) — 773 К для ГЦК-сплаву  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$  [215]. Найбільш достовірні криві позначено \*.

лою [214, 216, 217]:

$$\lambda^\alpha(\mathbf{k}) = \Theta^\alpha(\mathbf{k}) e^{-\frac{E_m}{k_B T}}, \quad (5.66)$$

де  $\Theta^\alpha(\mathbf{k})$  є аналогом передекспоненціального множника у звичайному коефіцієнті дифузії,  $E_m$  — енергія активації атомного стрибка (енергія міграції).

Використовуючи значення величин  $\lambda^\alpha = \lambda^\alpha(\mathbf{k})$ , обчислені за даними, що представлені в табл. 9 (з рис. 10 та 11  $\lambda^\alpha(\mathbf{k})$  можна визначити за кутом нахилу прямих до вісі часу) для двох хвильових векторів  $\mathbf{k}$ , які від-



**Рисунок 11.** Теж саме, що й на рис. 10, але для температур відпалювання (а) — 776 K, (б) — 783 K.



**ТАБЛИЦЯ 9.** Часи релаксації інтенсивності дифузного розсіяння для різних точок оберненого простору і температур відпалювання ГЦК-твердого розчину заміщення  $^{62}\text{Ni}_{0,765}\text{Fe}_{0,235}$ . Найбільш достовірні значення позначено \* [215].

Точка оберненого простору (координати хвильового вектора)	Час релаксації $\tau$ , $10^3$ с			
	771 K	773 K	776 K	783 K
(0,00 0,00 1,00)	13,80* (0,72)	9,96* (0,84)	5,52* (0,42)	5,64 (2,10)
(0,00 0,00 1,05)	10,62* (0,10)	5,46* (0,48)	4,32* (0,54)	1,68* (0,42)
(0,00 0,00 1,10)	3,42 (0,78)	3,24 (0,66)	3,54 (0,66)	
(0,10 0,00 1,00)	4,26 (0,78)	1,62 (0,78)	6,00 (1,08)	
(0,05 0,05 1,00)	6,78 (0,13)	2,94 (0,60)		8,46 (3,24)
(0,05 0,05 1,05)	4,62 (0,16)	2,82 (0,90)		7,02 (4,32)

повідують точкам  $X = 2\pi a_0^{-1}(0\ 0\ 1)$  і  $X_{+\Delta_1} = 2\pi a_0^{-1}(0\ 0\ 1,05)$  оберненого простору, було оцінено (методом найменших квадратів) енергії активації міграції «повільних» атомів [218] за формулою (5.66). Вони виявилися такими:  $E_{m(0\ 0\ 1)} \approx 9,9$  еВ і  $E_{m(0\ 0\ 1,05)} \approx 7,3$  еВ з коефіцієнтами кореляції 0,99 і 0,97, відповідно, та передекспоненціальними факторами  $\Theta^\alpha(0\ 0\ 1) = 1,6 \cdot 10^{60} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Theta^\alpha(0\ 0\ 1,05) = 2,03 \cdot 10^{45} \text{ с}^{-1}$ .

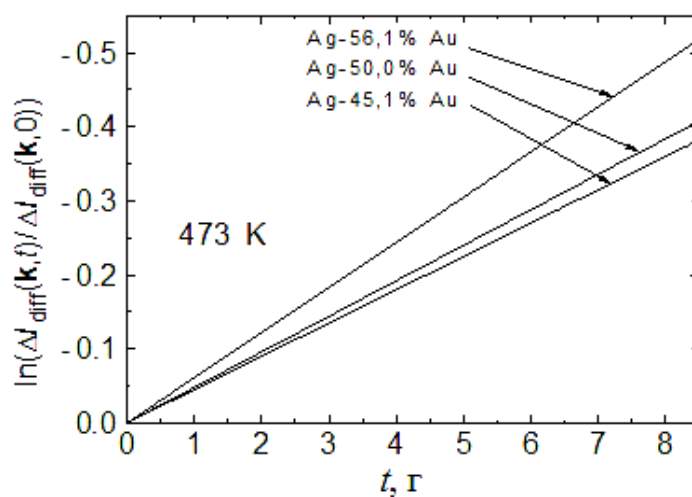
Таким чином, спостерігається суттєва зміна оцінюваних підгонкою значень енергії активації дифузії  $E_m$  зі зміною хвильового вектора  $\mathbf{k}$  (відносна зміна оцінок  $E_m$  для двох векторів  $\mathbf{k} = (0\ 0\ 1)$  і  $\mathbf{k} = (0\ 0\ 1,05)$  становить приблизно 26%). Якби реальні атомні стрибки відбувалися лише на найближчі відстані між вузлами, то оцінки значень енергії активації, знайдені згідно (5.66), суттєво не залежали б від хвильового вектора. Однак, проведені розрахунки саме і виявили істотну таку залежність. Тож, в сплаві Ni–Fe (принаймні, при температурах, близьких до  $T_K$ ) необхідно враховувати атомні стрибки не тільки на найближчі відстані, але й на більш далекі.

В зв'язку з тим, що в цьому сплаві Ni–Fe дифузія обох компонентів відбувається з суттєво різною швидкістю [218], дифузія в основному здійснюється за допомогою вакансійного або міжвузловинного механізмів (при «кільцевому» або обмінному механізмі дифузія обох компонентів проходить з однаковою швидкістю).

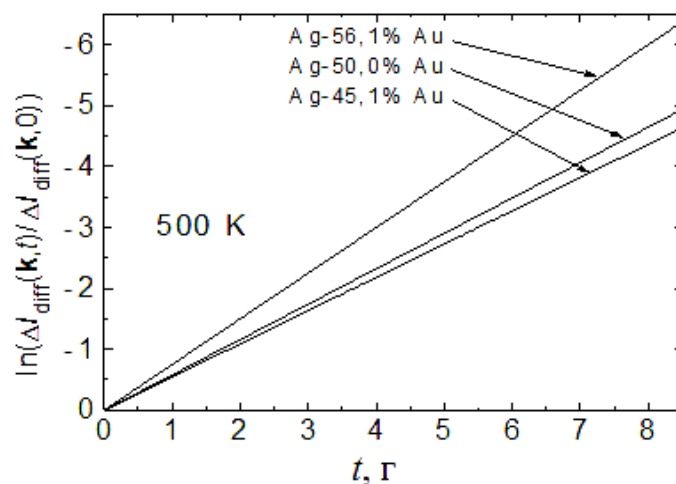
Якщо дифузія йде по міжвузловинах, то дифундуючий атом в елементарному акті дифузії здійснює стрибок на значні відстані  $d$  до найближчої вакансії, де  $d \sim a_0 c_v^{-1/3}$ ,  $a_0$  — період елементарної комірки,  $c_v$  — концентрація вакансій. У цьому випадку фур'є-компонента  $\lambda^\alpha(\mathbf{k})$  повинна мати найбільше значення в області  $|\mathbf{k}| < 1/d$ . Тому виявлена (див. табл. 9 і рис. 10, 11) більш бистра релаксація інтенсивності при більших  $|\mathbf{k}|$  ( $|\mathbf{k}|d \sim 1$ ) свідчить про відсутність (або малий внесок) між-

вузловинного механізму дифузії для атомів  $\alpha$  в твердому розчині Ni–Fe при вищевказаних температурах. Отже, дифузія більш «повільних» атомів  $\alpha$  реалізується за рахунок вакансійного механізму.

На рис. 12, 13 показано кінетику зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань (згідно до рівняння (5.64)) в твердих розчинах заміщення Ag–45,1 ат.% Au, Ag–50,0 ат.% Au, Ag–56,1 ат.% Au для температур 473 К, 500 К, 550 К і 600 К. Відповідні часи релаксації інтен-



(a)



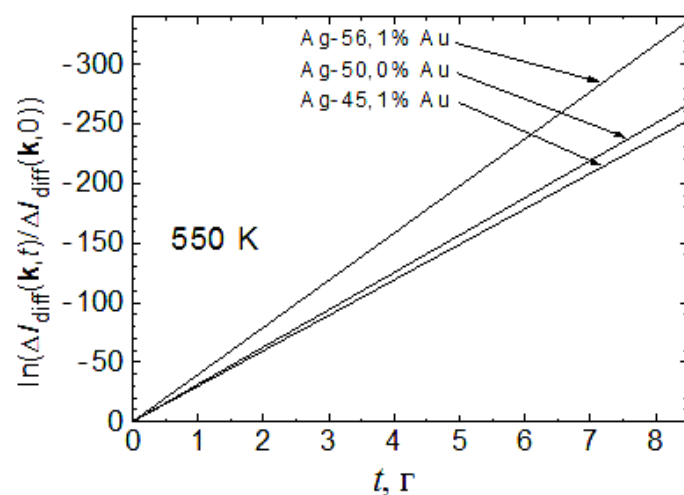
(б)

**Рисунок 12.** Часова залежність нормованої зміни інтенсивності ( $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)$ ) для деяких температур відпалювання  $T$  ((a) — 473 К, (б) — 500 К) і хвильового вектора  $\mathbf{k} = (1\ 0\ 0)$  ГЦК-сплаву заміщення Ag–Au.

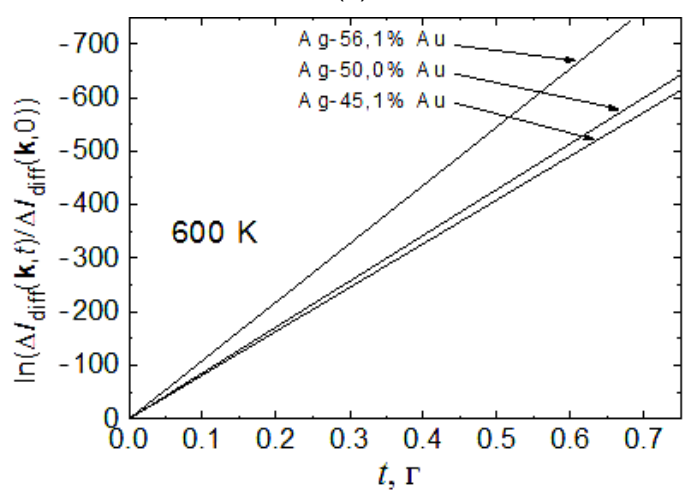
сивності вказані в табл. 10.

Легко бачити з рис. 12, 13, що час релаксації інтенсивності є обернено пропорційний температурі відпалювання сплаву, що відповідає даним в табл. 10.

Але подібна обернена пропорційність не спостерігається для кривих, які не позначені \*, на рис. 10, 11. Це обумовлено тим, що деякі експериментальні дані, на основі яких були отримані відповідні кінетичні криві, не є досить точними (див. табл. 9).



(а)



(б)

**Рисунок 13.** Теж саме, що й на рис. 12, але для температур відпалювання (а) — 550 К, (б) — 600 К.

**ТАБЛИЦЯ 10.** Час релаксації інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{diff}}(1\ 0\ 0)$  для різних температур ГЦК-твердого розчину заміщення Ag–Au [214].

Склад сплаву	Час релаксації $\tau$ , $10^3$ с			
	473 K	500 K	550 K	600 K
Ag–45,1 ат. % Au	80,0	6,6	0,121	0,0044
Ag–50,0 ат. % Au	75,0	6,2	0,115	0,0042
Ag–56,1 ат. % Au	59,0	4,8	0,091	0,0033

### 5.1.3. Порівняння з макроскопічними теоріями

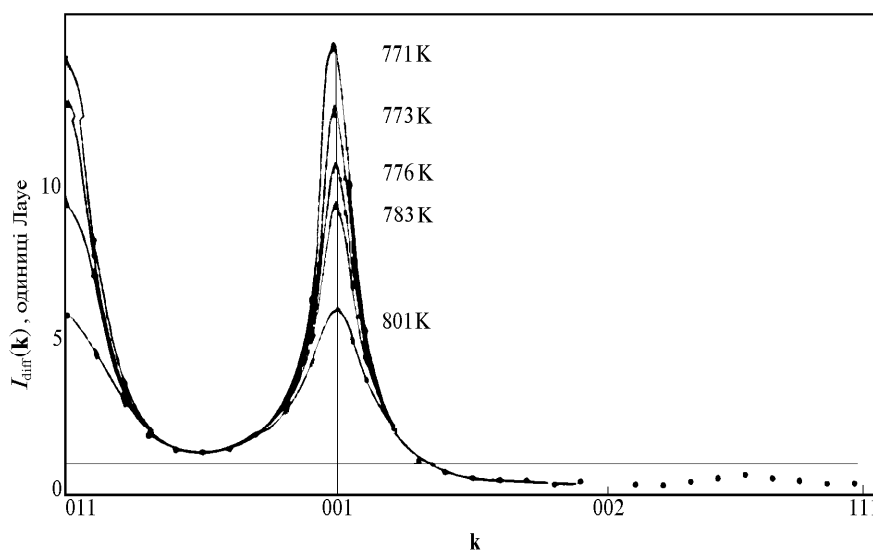
На основі мікроскопічної теорії, представленої в [212], можна досліджувати релаксацію близького порядку за часовою залежністю інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань монокристалом ГЦК-розчину, причому, ця теорія є справедливою з точністю, що відповідає («квазіхімічному») розчіплюванню *рівноважної* тричастинкової кореляційної функції; крім того, зазначимо, що вона може враховувати далекосяжний характер взаємодії атомів та її анізотропію, що обумовлено, зокрема, різними атомними розмірами та анізотропією кристалічної решітки [51, 212, 213, 223, 252, 346].

Однак, часову залежність інтенсивності дифузного розсіяння в стійкому однофазному твердому розчині було також досліджено в рамках макроскопічної решіткової дифузійної теорії Куком, де Фонтеном і Хілліардом в роботах [214, 219]. Вони встановили, що кінетику близького порядку можна апроксимувати єдиним часом релаксації, але кінетика кластеризації описується широким спектром часів релаксації. Для регулярного твердого розчину (типу  $B2$  або  $L1_2$  нижче  $T_c$ ) час релаксації близького порядку вище  $T_c$  визначається формулою [214]:

$$\tau_{(100)} \approx \frac{a_0^2}{32D} \left( \frac{T - \zeta T_c}{T - T_c} \right), \quad (5.67)$$

де  $D = D(T)$  — коефіцієнт хімічної або взаємної дифузії,  $\zeta = 1$  для ОЦК-решітки,  $\zeta = 3$  для ГЦК-решітки (див. також [2, 128]). Проте, ця теорія є справедливою з деякими обмеженнями.

Оскільки інтенсивність є величиною, що зберігається (значення повної  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)$  поза зоною Брилюена є незалежним від часу і рівним числу атомів в елементарній комірці), то збільшення піка інтенсивності під час ізотермічного відпалювання має бути компенсовано зменшенням «задньопланової» інтенсивності в  $\mathbf{k}$ -просторі при віддалені від піка. Це показано на рис. 14, 15 для систем, які впорядковуються і кластеризуються, відповідно.



**Рисунок 14.** Рівноважні інтенсивності дифузного розсіяння теплових нейтронів, обумовленого близьким порядком, вздовж трьох напрямків симетрії оберненого простору при різних температурах вимірювання для твердого розчину  $^{62}\text{Ni}_{0.765}\text{Fe}_{0.235}$ , що впорядковується [215].

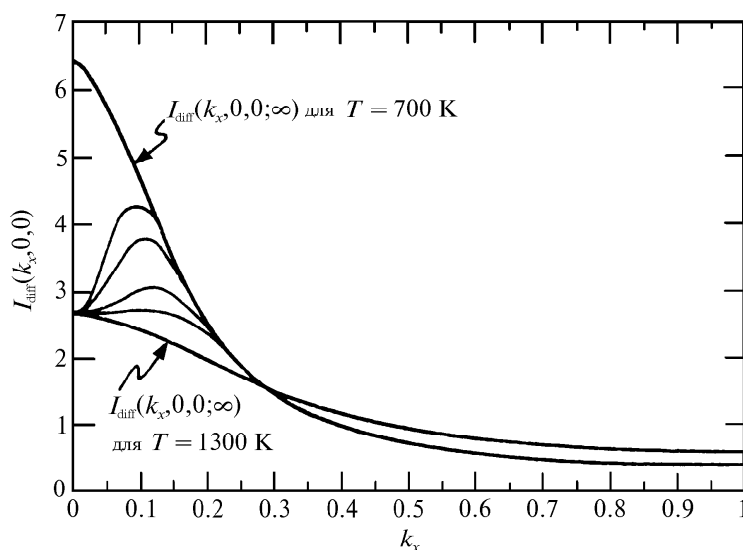
Однак, при модельних обчисленнях інтенсивність зберігається лише наближено. Так, флуктуаційне співвідношення для рівноважної  $I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty)$  [174, 220],

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) \propto \frac{1}{1 + \Im(c) \varpi(\mathbf{k}) / (k_B T)}, \quad (5.68)$$

має місце лише при  $T \gg T_c$ ;  $\Im(c) = c(1 - c)$ . Замість співвідношення (5.68) може бути застосована, наприклад, більш строга (і складніша) флуктуаційна теорія Церніке [221], яка чудово погоджується з вимірюваннями Уолкера і Кітінга [222] для всіх  $T > T_c$ . Тим не менше, статистико-термодинамічні наближення, що використовуються для (5.68), співпадають з тими, що роблять справедливим (лише при  $T \gg T_c$ ) рівняння для рушійної сили в кінетичній теорії.

При наближенні до критичної температури  $T_c$  теорія стає менш точною через значні флуктуації. Згідно до вимірювань Уолкера і Кітінга [222], наближень Кука, де Фонтена і Хілліарда [214, 219] макроскопічні дифузійна та флуктуаційна кінетичні теорії є «правдоподібними» лише для температур, які перевищують  $\approx T_c + 20$  К. Оскільки ці теорії не являються достовірними при  $T \approx T_c$ , це означає, що вираз (5.67) для часу релаксації є непридатним в околі  $T_c$ .

Існують й інші обмеження щодо макроскопічної теорії Кука [214]. Вони обмежують придатність теорії лише малими відхиленнями від рів-



**Рисунок 15.** Наближення до рівноваги інтенсивності дифузного розсіяння в системі (Cu–67 ат.% Ni при 700 К), що кластеризується, *вище* спинодалі. Початковий розподіл відповідає обчисленій (згідно до (5.68)) рівноважній інтенсивності при 1300 К. Чотири проміжні криві відповідають температурі 700 К і часам старіння  $5 \cdot 10^3$  с,  $10 \cdot 10^3$  с,  $30 \cdot 10^3$  с і  $60 \cdot 10^3$  с, відповідно [214].

новаги. Більш того, на початковому етапі розвитку теорії, наведені рівняння були придатні виключно для бінарного сплаву (в той час, як кінетичні рівняння в мікроскопічній теорії отримано для  $\nu$ -компонентного твердого розчину [212]; див. розд. 5.1.1) заміщення з кубічною симетрією [219] і були справедливими лише для сплавів, в яких розміри атомів розчиненого компонента і розчинника однакові. Хоча в подальшому (див. [51, 148, 223, 270, 346] та бібліографію в них) решіткова дифузійна теорія була розширена тими ж Куком і де Фонтеном на випадок будь-якої решітки Браве, включаючи в розгляд й взаємодію між далекими сусідніми атомами, зокрема, через те, що розміри атомів розчиненого компонента і розчинника є різними.

## 5.2. Часова залежність залишкового електричного опору

Як стверджувалось в розд. 5.1, кінетику релаксації близького порядку можна досліджувати за допомогою дифузного розсіяння рентгенівських променів або нейтронів — прямого методу. Ці експерименти не являються досить простими.

Іншим методом, — непрямым, — є дослідження часової еволюції фізичних властивостей, обумовлених близьким порядком. Найбільш ви-

користовуваним в цьому плані є вивчення залишкового питомого електричного опору. Питомий електроопір є досить чутливим до змін структурних особливостей, зокрема, до змін атомних кореляційних ефектів [284]. Якщо інші структурні зміни відсутні, то зміни, обумовлені міжатомними кореляціями (близьким порядком), можуть бути виявленими з досить високою точністю.

Піонерською в застосуванні «методу залишкового питомого електроопору» для вивчення кінетики близького порядку в сплавах є робота Раделаара [287]. Починаючи з тієї роботи, цей метод використовувався для багатьох систем, що описано в огляді Пфейлера [285].

Звичайно, інформація, отримана із вимірювання залишкового питомого електроопору, може слугувати лише для визначення макроскопічних характеристик. Розділити внесок різних ефектів в зміну питомого електроопору складно. Але, саме висока чутливість цього методу до будь-яких змін в атомному розподілі, поряд з його відносною експериментальною простотою, свідчить про те, що «метод залишкового питомого електроопору» є корисним засобом для дослідження як кінетики далекого, так і кінетики близького (при ізохронній та ізотермічній обробках) порядків (див., наприклад, [226, 227, 232, 233, 284, 285, 287–293]).

### 5.2.1. Напівфеноменологічні моделі релаксації електроопору

В останні роки було розвинуто декілька кінетичних моделей, передбачаючих еволюцію близького порядку в сплавах заміщення (у випадку сплавів втілення див. додаток В).

Розглянемо коротко головні особливості феноменологічних макроскопічних моделей, які пропонуються для вивчення кінетики близького порядку за допомогою даних, отриманих із вимірювання залишкового питомого електроопору.

У випадку вакансійного механізму дифузії приймається до уваги гіпотеза, що обернений час релаксації залишкового питомого електроопору за  $i$ -тим релаксаційним процесом («сценарієм»)  $\tau_i^{-1}$  є пропорційним концентрації вакансій  $c_{vi}$  і частоті стрибків вакансій  $v_{vi}$  з ефективним фактором  $\chi_i$  (що має порядок 1) [227, 232, 284, 288]:

$$\tau_i^{-1} = \chi_i c_{vi} v_{vi}. \quad (5.69)$$

Параметри  $c_{vi}$  та  $v_{vi}$  задаються звичайним розподілом Больцмана:

$$c_{vi} = c_{0i} \exp\{-E_{fi}/(k_B T)\}, \quad (5.70)$$

$$v_{vi} = v_{0i} \exp\{-E_{mi}/(k_B T)\}. \quad (5.71)$$

У виразах (5.70), (5.71)  $E_{fi}$  та  $E_{mi}$  — енергії утворення та активації міграції, відповідно, вакансій за  $i$ -тим «сценарієм», при цьому

$E_{ai} = E_{ji} + E_{mi}$  є загальна енергія активації. Таким чином, температурна залежність  $\tau_i$  описується так званим законом Арреніуса:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp\{E_{ai}/(k_B T)\}, \text{ причому, } \tau_{0i} = (\chi_i c_{0i} v_{0i})^{-1}. \quad (5.72)$$

Використовуючи часову залежність залишкового питомого електроопору при ізотермічному відпалюванні твердого розчину заміщення для вивчення кінетики релаксації ступеня близького порядку, слід припустити, що зміна останнього має бути пропорційною «термодинамічній силі», як функції  $F$  відхилення від рівноваги. Тож, загальне рівняння кінетики процесу можна записати у вигляді [227]:

$$\frac{\partial \rho(t, T)}{\partial t} = -F(\{\tau_i^{-1}\}; \rho(t, T) - \rho_\infty(T)), \quad (5.73)$$

де  $\rho(t, T)$  є миттєвий питомий електроопір (далі під цим терміном слід розуміти залишковий питомий електроопір), а  $\rho_\infty(T)$  — *рівноважний* ( $t \rightarrow \infty$ ) питомий електроопір при температурі відпалювання  $T$ . У стаціонарних умовах, тобто при постійній концентрації дефектів (вакансій), можна використовувати декілька кінетичних моделей.

Найпростішою є кінетична модель першого порядку [211, 214],

$$F(\rho(t, T) - \rho_\infty(T)) = \rho(t, T) - \rho_\infty(T), \quad (5.74)$$

де релаксація близького порядку описується одноекспоненціальною поведінкою нормованої зміни питомого електроопору,

$$\frac{\rho(t, T) - \rho_\infty(T)}{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)} = \exp\left[-\frac{t}{\tau(T)}\right], \quad (5.75)$$

і характеризується одним часом релаксації  $\tau(T)$ , що визначається концентрацією вакансій  $c_v$ , частотою стрибків (рухомістю) вакансій,  $v_v$ , з ефективним фактором  $\chi$  (5.69); в (5.75)  $\rho_0(T)$  — початковий ( $t = 0$ ) питомий електроопір при температурі  $T$ . В цій моделі експериментальні дані описуються за допомогою двох параметрів:  $\rho_\infty(T)$  і  $\tau(T)$ ; в свою чергу, температурна залежність останнього у відповідності до (5.72) визначається двома параметрами  $\tau_0$  і  $E_a$ .

Кінетична модель високого ( $n$ -го) порядку описується рівнянням, в яке входить сума декількох експонент [226, 228, 229, 230],

$$\frac{\rho(t, T) - \rho_\infty(T)}{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)} = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i(T)}\right], \quad (5.76)$$

причому

$$\sum_{i=1}^n A_i = 1, \quad (5.77)$$



де  $A_i$  — «вага»  $i$ -го релаксаційного процесу. Таку складну релаксаційну поведінку можна пояснити в рамках моделі дисперсного порядку [226, 230] і гіпотези про обумовленість релаксації електроопору релаксацією близького порядку [214, 287], кінетика якої описується теорією [214] або [212, 213]. Оскільки, число незалежних підгоночних параметрів  $\{\rho_\infty(T); \tau_i(T), i = 1, \dots, n; A_i, i = 1, \dots, n - 1\}$  (для кожного значення  $T$ ) збільшується з  $n$  як  $2n$ , то для збереження правдоподібності аналізу число експонент в (5.76), не повинне перевищувати 2 або 3 (а в межах вказаної гіпотези для *бінарних* сплавів взагалі має дорівнювати 3 [213]).

Якщо релаксація близького порядку не описується ні однокспоненціальною поведінкою (5.75), ні сумою двох або трьох експонент (5.76), то може бути використана модель, що описується логарифмічно нормальним гаусівським розподілом часів релаксації навколо середнього значення  $\langle \tau(T) \rangle$ , яке підкоряється закону Арреніуса, з напівшириною розподілу  $\beta$ ,

$$f(\ln \tau, T) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{\ln \{ \tau / \langle \tau(T) \rangle \}}{\beta} \right)^2 \right]. \quad (5.78)$$

Кінетичне рівняння набуває вигляду:

$$\frac{\rho(t, T) - \rho_\infty(T)}{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)} = \int f(\ln \tau, T) [1 - \exp(-t/\tau)] d \ln \tau. \quad (5.79)$$

В такій моделі, розвиненій Новіком і Беррі [231] і вперше застосованій Баланза і Хілларе [232] до релаксації внеску близького порядку в питомий електроопір, для опису експериментальних даних необхідно знайти підгонкою два параметри:  $\beta$  і  $\langle \tau(T) \rangle$  (для кожного значення  $T$ ), причому температурна залежність останнього у відповідності до (5.72) визначається двома параметрами  $\tau_0$  і  $E_a$ .

Нарешті, в степеневій моделі з порядком релаксації  $\gamma$  (без певного фізичного смислу)  $d\rho(t, T)/dt$  є пропорційною  $\{\rho(t, T) - \rho_\infty(T)\}^\gamma$ , і  $\rho(t, T)$  описується рівнянням (з єдиною «швидкістю» «впорядкування»  $\tau^{-1}$ ):

$$\frac{d\rho(t, T)}{dt} \frac{1}{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)} = -\tau^{-1} \left| \frac{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)}{\mathcal{B}} \right|^{\gamma-1} \left\{ \frac{\rho(T) - \rho_\infty(T)}{\rho_0(T) - \rho_\infty(T)} \right\}^\gamma. \quad (5.80)$$

Рівняння (5.80) було отримане Шульце та Люке [233] з теорії швидкостей хімічних реакцій в припущенні, що швидкість зміни параметра  $\tilde{\alpha}$ , який характеризує ступінь близького порядку, описується степеневим законом, а питомий електроопір є лінійною функцією від  $\tilde{\alpha}$ . Тут  $\mathcal{B}$  — фактор пропорційності (з розмірністю питомого електроопору) між величиною  $\tilde{\alpha}$  і внеском близького порядку в залишковий питомий електроопір:

$$\rho - \rho_{\text{dis}} \approx \rho_{\text{SRO}} \approx \mathcal{B}\tilde{\alpha}, \quad (5.81)$$

де  $\rho_{\text{dis}}$  — питомий електроопір хаотично неупорядкованого сплаву заміщення. Легко бачити, що при  $\gamma = 1$  степеневе рівняння (5.80) перетворюється в рівняння першого порядку (5.73)–(5.75).

Для бінарних сплавів питомий електроопір є пов'язаним зі ступенем близького порядку формулою, отриманою Россітером і Уеллсом (без врахування магнітних ефектів, змін в електронній структурі та ін.) [234, 284],

$$\rho \approx \rho_{\text{dis}} \left( 1 + \sum_{l=1}^{\infty} Z_l \alpha_l Y_l \right), \quad (5.82)$$

де  $\alpha_l$  — звичайний параметр близького порядку Каулі–Уоррена  $Z_l$  атомів на  $l$ -тій координаційній сфері, а  $Y_l$  — інтегральна функція, що може бути як позитивною, так і негативною і залежить від радіуса координаційної сфери та числа електронів провідності в розрахунку на один атом. Тож знак похідної  $\partial \rho(t, T) / \partial T$ , обчисленої з останнього рівняння, залежить від знаків параметрів  $\alpha_l$  й від інтегралів  $Y_l$  [234].

Для систем (типу, наприклад, кластеризуючого сплаву Ni–Cu [269, 286]), в яких домінують є перша координаційна сфера з  $l = 1$ , вираз (5.82) набуває вигляду:

$$\rho \approx \rho_{\text{dis}} (1 + Z_1 \alpha_1 Y_1). \quad (5.83)$$

В цьому випадку, для  $\mathcal{B}$  маємо:

$$\mathcal{B} \propto d\rho / d\alpha_1 = \rho_{\text{dis}} Z_1 Y_1. \quad (5.84)$$

Оскільки величини  $Y_l$  і  $\alpha_l$  різко спадають при збільшенні номера координаційної сфери  $l$  [66, 67, 295], то основний внесок у вираз (5.82) «здійснюють» атоми, розташовані в перших двох координаційних сферах. А це, в свою чергу, означає, що час релаксації головним чином залежить від просторової кореляції найближчих та послідовних за найближчими атомів. (Проте, відомо, що релаксація параметрів близького порядку, наприклад, в ГЦК-Ni–Fe, відбувається за рахунок стрибків атомів не лише на найближчі відстані, а й в більш далекі координаційні сфери; див. [296, 297] і розд. 5.1.2.)

Зазначимо, що останнє зауваження стосується релаксації фізичної характеристики сплаву в прямому просторі, — питомого залишкового електроопору, — яка визначається часовою залежністю параметрів близького порядку,  $\alpha_l = \alpha(\mathbf{r}_l, t)$ , саме в прямому просторі (а не їх фур'є-компонент в оберненому). Кінетична поведінка параметрів близького порядку є бистрою для пар найближчих сусідів і уповільненою — для пар віддалених атомів. При зростанні кореляційної довжини пар атомів  $\xi_{0s} (\propto a_0 T_c^{\nu} / |T - T_c|^{\nu}$  з  $\nu > 1/2$  у флуктуаційній області [2, 128, 174]), коли  $T$  знижується до  $T_c$ , часи релаксації параметрів  $\alpha_l$ , що відповідають тій

зірці хвильового вектора  $\mathbf{k}^*$ , яка домінує у відображенні структури близького порядку, мають збільшуватися, приблизно як і  $\tau(\mathbf{k}^*)$ ,  $\propto \xi_{0s}^2/D$ . Це впливає з кінетичної моделі Кука [51, 214, 219, 223], розвиненої в рамках наближення середнього поля (ССУП), та з експериментальних результатів Блей та ін. [215]. Таким чином, з урахуванням (5.82), (5.83) стає цілком зрозумілим той факт, що метод вимірювання залишкового питомого електроопору дає можливість оцінити, насамперед, найкоротші часи релаксації параметрів Каулі–Уоррена,  $\alpha_i$ , як характеристик взаємного розподілу атомів на ближніх координаційних сферах саме в прямому просторі. Це твердження набуває важливого значення при порівнянні часу релаксації параметрів близького («радіального») порядку з (більшим для розчинів заміщення) часом релаксації параметрів координаційного («радіального» + «кутового») далекого порядку [207, 288, 346].

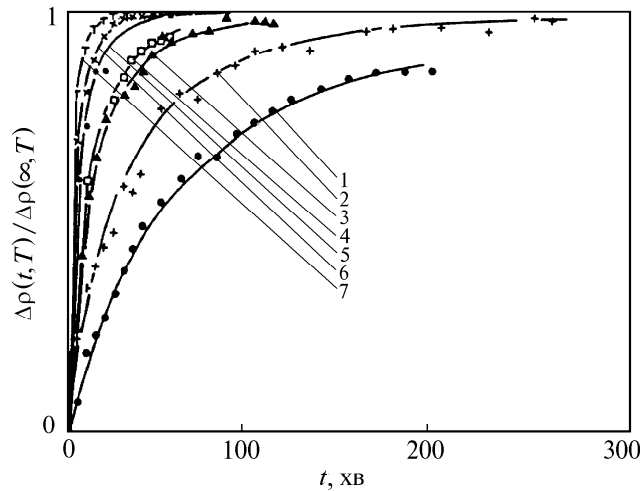
Проте, слід зазначити, що при оцінці адекватності тієї чи іншої моделі (5.73)–(5.80) у відповідності до решітково-дифузійної теорії [214] маємо спиратись на важливе для експериментального визначення параметрів близького порядку (але не їх фур'є-компонент) співвідношення (див. також (2.3), (2.4), (2.6), (3.11) і [2, 128]):

$$\alpha(\mathbf{r}_i, t) \propto \frac{v}{N_{uc} \alpha(1-c)(2\pi)^3} \int_{BZ} \frac{I_{diff}(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)}{i\tilde{f}((2\pi\mathbf{B} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}_0(\mathbf{k})) + f_A - f_B} e^{-2M-L} d\mathbf{k}.$$

З урахуванням виразів (5.51), (5.58), (5.64) звідси видно, що, навіть коли для малих відхилень параметрів порядку (зокрема, на пізніх стадіях релаксації) від їх значень у рівноважному стані стабільного, однофазного розчину маємо  $I_{diff}(\mathbf{q}, t) \gg I_{diff}(\mathbf{q}, \infty)$  (але поки ще малі нелінійні ефекти), решітково-дифузійна теорія взагалі-то не дає простої експоненціальної часової залежності з єдиним часом релаксації  $\tau$  для параметрів близького порядку  $\alpha(\mathbf{r}_i, t)$  (на відміну від попередніх спроб опису кінетики близького порядку у *прямому просторі*; див. [211] і бібліографію в [214]). Дійсно, це саме інтенсивність дифузійного розсіяння випромінювань  $I_{diff}(\mathbf{q}, t)$  в точці  $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{B} + \mathbf{k}$  *оберненого простору*, а не її фур'є-оригінал,  $\propto \alpha(\mathbf{r}_i, t)$ , контролюється експоненціальними згасанням або приростом у часі, які вже підтверджено експериментально (див. [215–217] і бібліографію в [214]).

### 5.2.2. Застосування моделей до експериментальних результатів

Детальне дослідження кінетики близького порядку в твердому розчині Ni–6 ат. % Al було проведено в роботі [288]. Досліджувані зразки являли собою багатокутні зерна розміром 10–100 мкм з яскраво вираженою границею зерен, параметром решітки  $a_0 = 3,5350(2)$  Е і температурою Кюрі 443 К.



**Рисунок 16.** Релаксація нормованої зміни залишкового питомого електроопору ( $\Delta\rho(t, T) = \rho(t, T) - \rho_0(T)$ ,  $\Delta\rho(\infty, T) = \rho_\infty(T) - \rho_0(T)$ ) сплаву ГЦК- $\text{Ni}_{0,94}\text{Al}_{0,06}$  при різних температурах відпалювання  $T_a$ : 1 — 701 К, 2 — 715 К, 3 — 726 К, 4 — 739 К, 5 — 751 К, 6 — 763 К, 7 — 783 К. Криві 1–7 було отримано з використанням малих постійних відхилень від рівноважного стану [288].

Розділяючи роль, яку відіграють рівноважні та перенасичуючі (надлишкові) вакансії, авторами [288] було встановлено, що отримані експериментальні дані (рис. 16) добре описуються в рамках моделі кінетики (5.79) з логарифмічно нормальним розподілом Гауса (з напівшириною  $\beta \approx 1$ ) часів релаксації електроопору  $\tau(T)$  (табл. 11) навколо їх середнього значення:  $\langle \tau \rangle = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ с} \times \exp\{2,3 \text{ еВ}/(k_B T)\}$ . Тут передекспоненціальний множник  $\tau_0 = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ с}$ , а загальна енергія активації  $E_a = 2,3 \pm 0,02 \text{ еВ}$  (див. (5.72)).

Крім того, оскільки концентрація вакансій підкоряється формулі Арреніуса,  $c_v(T_q) = c_0 \exp\{-E_f/(k_B T_q)\}$ , то за допомогою напівлогарифмічного графіка функції  $c_v(T_q)/c_0$  було визначено енергію утворення вакансії  $E_f = 0,86 \pm 0,1 \text{ еВ}$  [288].

З другого боку, для часу релаксації  $\rho$  має місце вираз:

$$\tau(T_q, T_a) = (\chi c_0 v_0)^{-1} \exp\{E_f/(k_B T_q)\} \exp\{E_m/(k_B T_a)\}, \quad (5.85)$$

звідки легко оцінити величини  $E_f$  і  $E_m$  —  $0,9 \pm 0,3 \text{ еВ}$  і  $1,4 \pm 0,3 \text{ еВ}$ , відповідно [288]. Отже, для обох способів визначення  $E_f < E_m$ .

Отримані в [288] значення величин  $E_a$  та  $\tau$  перевищують значення цих же величин, отриманих в роботі [298] для сплаву впорядкованого  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Наприклад, при  $T = 862 \text{ К}$   $\tau$  для  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [298] в 250000 раз більше, ніж для  $\text{Ni}_{94}\text{Al}_6$  [288], а оцінена в [298] загальна енергія активації рівна  $3,2 \pm 0,2 \text{ еВ}$ . Ці відмінності можна пояснити збільшенням як радіусу ко-

**ТАБЛИЦЯ 11.** Часи релаксації,  $\tau(T_a)$ , залишкового питомого електроопору сплаву  $Ni_{0,94}Al_{0,06}$  для різних температур відпалювання,  $T_a$ ; ліворуч — обчислені із експериментальних кривих на рис. 16, праворуч — обчислені із кривих, отриманих після загартування сплаву від  $T_q = 850$  К та відпалювання при вказаних температурах  $T_a$  [288].

Температура відпалювання $T_a$ , К	Час релаксації $\tau$ , с	Температура відпалювання $T_a$ , К	Час релаксації $\tau$ , с
701	4210	693	7330
715	1965	703	3290
726	880	711	1900
739	580	729	900
751	345	742	545
763	270	756	330
770	185		
783	155		

реляції, так і енергії взаємодії атомів ( $\Delta W(r)|_{o-d} \approx 0,3$  еВ) при далекому атомному впорядкуванні сплаву [299, 300].

Оцінена в [288] енергія  $E_a$  є близькою до значення  $E_a = 2,4 \pm 0,1$  еВ, що було отримано в роботі [301] для  $NiAl_c$  ( $c \leq 14$  ат.%).

В роботі [227] було також проведено дослідження кінетики близького порядку в сплаві Ni–Al (з 6 ат.% і 10 ат.% Al). При цьому, досліджувані зразки мали дві різні геометричні форми: один (для більш точного визначення абсолютної величини залишкового питомого електроопору) — 2 мм діаметром і 30 мм довжиною, а другий (з більшим електроопором, для термічної обробки) — 0,33 мм діаметром і 140 мм довжиною.

Зразки піддавалися трьом типам термічної обробки:

1) ізохронній обробці для визначення знаку зміни питомого електроопору і температурного інтервалу, в якому часи релаксації є досить великими для їх точного оцінювання;

2) ізотермічній обробці після незначної зміни температури відпалювання для встановлення кінетичного закону (моделі), що «контролює» релаксацію близького порядку, та визначення самого часу (або часів) релаксації близького порядку;

3) обробці в «режимі кросовера», при якому зразки спочатку відпалювалися при одній температурі, а при досягненні питомим електроопором певного значення різко піддавалися відпалюванню при тій (іншій) температурі, яка відповідає досягнутому рівноважному значенню питомого електроопору.

Провівши серію ізохронних ( $\Delta t = 30$  хв) відпалювань зразків, автори [227] встановили, що:

1а) зменшення ступеня (параметрів) близького порядку, спричинене збільшенням температури відпалювання, призводить до змен-

шення питомого електроопору в двох сплавах;

1б) зміна питомого електричного опору зростає значніше при збільшенні вмісту Al (в температурному інтервалі 700–900 К в сплаві Ni–6 ат.% Al питомий електроопір зменшується на 0,5%, а в сплаві Ni–10 ат.% Al — на 3,0%), що свідчить про те, що точність вимірювання зміни питомого електроопору є вищою при меншій концентрації Al;

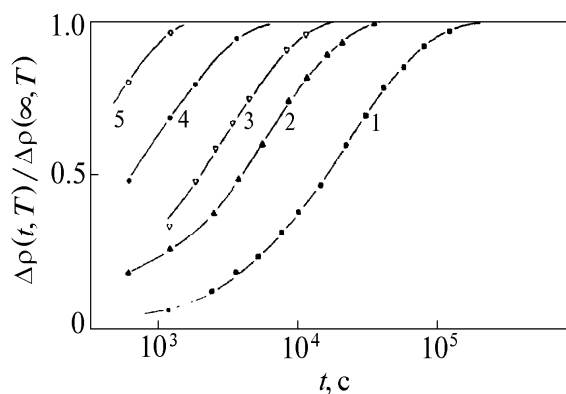
1в) температурний інтервал в якому слід проводити вивчення кінетики близького порядку розташовується навколо 700 К, що співпадає з відповідним інтервалом (600–800 К), встановленим таким же методом в роботі [288].

Під час ізотермічної обробки зразків питомий електроопір значно змінювався, а концентрація вакансій швидко досягала свого рівноважного значення при температурі відпалювання  $T_a$ . Причому, при загартуванні «вниз» ( $T_q > T_a$ ) питомий електроопір, а значить, і ступінь близького порядку, зростає, а при загартуванні «вгору» ( $T_q < T_a$ ) — спадає, досягаючи свого рівноважного значення при  $T = T_a$  [227].

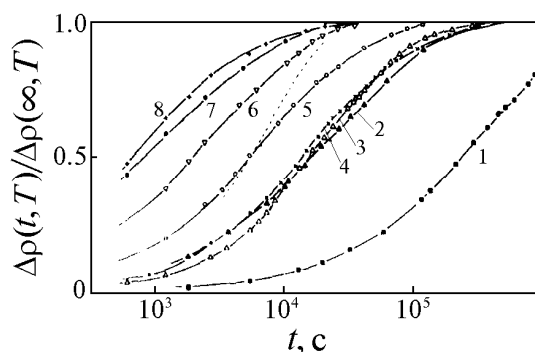
На рис. 17 і 18 представлено залежність нормованої зміни питомого електроопору,  $(\rho - \rho_0)/(\rho_\infty - \rho_0)$ , від часу відпалювання  $t$ . В сплаві Ni–6 ат.% Al (рис. 17), де різниця  $|T_q - T_a|$  є константою, швидкість релаксації, тобто положення кривої відносно вісі  $t$ , залежить лише від  $T_a$ . Тож, при зменшенні температури відпалювання кінетичні криві на рис. 17 зміщуються праворуч, тобто в сторону більших часів. Однак, цей факт зовсім не спостерігається в сплаві з більшим вмістом Al — Ni–10 ат.% Al.

Насправді, з деяких кривих на рис. 18 слідує [227], що:

2а) при одній і тій же температурі відпалювання 720 К швидшою є



**Рисунок 17.** Залежність нормованої зміни залишкового питомого електроопору ( $\Delta\rho(t, T) = \rho(t, T) - \rho_0(T)$ ,  $\Delta\rho(\infty, T) = \rho_\infty(T) - \rho_0(T)$ ) від часу відпалювання сплаву Ni–6 ат.% Al [227] для різних температур загартування  $T_q$  і відпалювання  $T_a$ : 1 —  $T_q = 705$  К,  $T_a = 675$  К, 2 —  $T_q = 720$  К,  $T_a = 690$  К, 3 —  $T_q = 675$  К,  $T_a = 705$  К, 4 —  $T_q = 750$  К,  $T_a = 720$  К, 5 —  $T_q = 705$  К,  $T_a = 735$  К.



**Рисунок 18.** Теж саме, що й на рис. 17, але для сплаву Ni–10 ат.% Al [227]. 1 —  $T_q = 690$  К,  $T_a = 660$  К; 2 —  $T_q = 720$  К,  $T_a = 690$  К; 3 —  $T_q = 660$  К,  $T_a = 690$  К; 4 —  $T_q = 690$  К,  $T_a = 705$  К; 5 —  $T_q = 705$  К,  $T_a = 720$  К; 6 —  $T_q = 720$  К,  $T_a = 735$  К; 7 —  $T_q = 750$  К,  $T_a = 720$  К; 8 —  $T_q = 735$  К,  $T_a = 750$  К. Для порівняння приведена штрихова крива, яка відповідає кінетичній моделі першого порядку.

еволюція для кривої 7 ( $\rho_\infty - \rho_0 = 0,161$  мкОм·см,  $T_a - T_q = -30$  К), ніж для кривої 5 ( $\rho_\infty - \rho_0 = -0,105$  мкОм·см,  $T_a - T_q = 15$  К), тобто для кривої з більшою амплітудою релаксації;

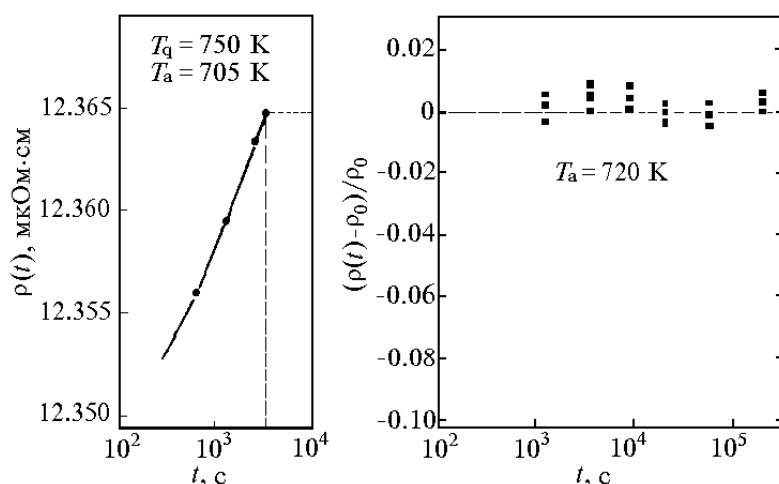
2б) швидкість релаксації для кривої 4 ( $T_a = 705$  К) близька до швидкості релаксації для кривої 3 ( $T_a = 690$  К), оскільки «перевага» у вищій температурі відпалювання для кривої 4 наближено компенсується меншою амплітудою релаксації (повна зміна питомого електроопору для кривої 4 —  $\rho_\infty - \rho_0 = -0,098$  мкОм·см, а для кривої 3 —  $\rho_\infty - \rho_0 = -0,146$  мкОм·см);

2в) ще більш переконливо цей ефект виражений кривими 7 ( $T_a = 720$  К,  $T_a - T_q = -30$  К,  $\rho_\infty - \rho_0 = -0,161$  мкОм·см) та 6 ( $T_a = 735$  К,  $T_a - T_q = 15$  К,  $\rho_\infty - \rho_0 = -0,0952$  мкОм·см), адже, легко бачити, що час зміни певної частини від повної зміни питомого електроопору є меншим для кривої 7.

Таким чином, вищезгадані спостереження приводять до висновку, що  $T_a$  не є єдиним визначальним параметром в даному випадку.

Очевидно, що суттєву роль відіграє амплітуда процесу  $\rho_\infty - \rho_0$ : її збільшення сприяє прискоренню релаксації, причому, незалежно від знаку зміни питомого електроопору, тобто без різниці чи то було загартування «вгору», чи то було загартування «вниз» [227].

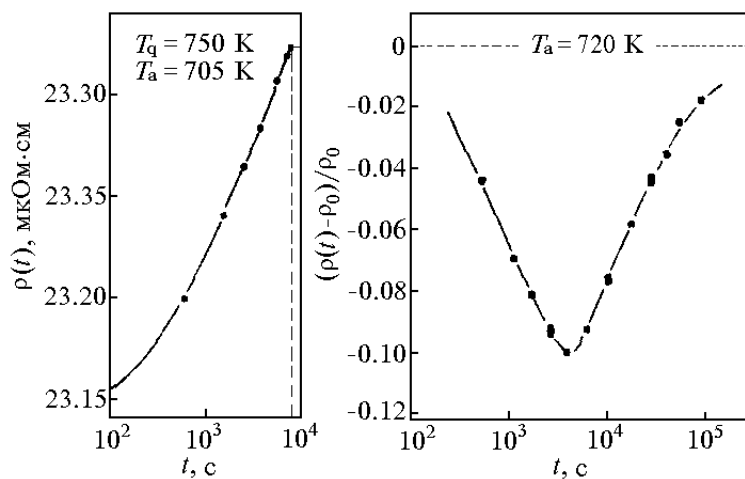
Експеримент в «режимі кросовера» було також проведено для двох концентрацій Al [227]. Зразки, попередньо загартовані при температурі  $T_q = 750$  К, відпалювали при  $T_a = 750$  К до тих пір, поки значення питомого електроопору не відповідало рівноважному значенню при температурі 720 К. Потім термічну обробку продовжували при новій температурі — 720 К. Для сплаву з нижчою концентрацією Al (Ni–6 ат.% Al) спостерігалось лише незначне відхилення питомого електроопору від рівноважного значення, що свідчить про відсутність «ефекту кросовера»



**Рисунок 19.** Експеримент в «режимі кросовера» для сплаву Ni–6 ат.% Al. Величина початкового питомого електроопору при  $T_a = 720$  К рівна тому значенню, при якому було припинено відпалювання при  $T_a = 720$  К [227].

(рис. 19). Зовсім інша картина спостерігалась при відпалюванні при 720 К сплаву Ni–10 ат.% Al: величина питомого електроопору спочатку значно відхилялась від рівноважного значення, а потім наближалася до нього (рис. 20).

Якби внесок у питомий електроопір вносив лише близький порядок, то значення питомого електроопору залишалось би майже незмінним. (Це був би випадок, коли, наприклад, сплав переходить зі



**Рисунок 20.** Теж саме, що на рис. 19, але для сплаву Ni–10 ат.% Al [227].



свого одного рівноважного структурного стану до іншого через ряд послідовних рівноважних станів.) Отже, можна стверджувати [227], що в сплаві Ni–10 ат.% Al релаксаційна поведінка є досить складною, і свій внесок в неї здійснюють процеси з більш ніж одним часом релаксації.

Відмітимо, що вплив амплітуди релаксації на кінетику близького порядку виключає можливість кількісного аналізу отриманих в [227] результатів в рамках кінетичної моделі першого порядку (5.74), (5.75), а також логарифмічно нормального гаусівського розподілу часів релаксації в околі середнього (5.78), (5.79). В принципі, цей ефект може пояснити модель високого порядку (5.76). Проте, в ній виключається існування єдиного співвідношення між температурою і часами релаксації.

Тож, енергію активації було оцінено в рамках наближення степеневого закону (5.80) з  $\gamma > 1$ :  $E_a = (2,51 \pm 0,12)$  eВ з  $5 \cdot 10^{-17}$  с  $< \tau_0 < 3 \cdot 10^{-15}$  с для Ni–6 ат.% Al і  $E_a = (2,76 \pm 0,07)$  eВ з  $5 \cdot 10^{-19}$  с  $< \tau_0 < 3 \cdot 10^{-18}$  с для Ni–10 ат.% Al. Ці значення  $E_a$  погоджуються з відповідними даними, отриманими із дифузійних експериментів з твердими розчинами Ni–Al [227, 302–305].

Крім того, було встановлено, що рівноважний питомий електроопір є лінійною функцією оберненої температури [227]:

$$\rho_{\infty}[\text{мкОм}\cdot\text{см}] = (11,99 \pm 0,01) + (270 \pm 3)/T[\text{К}] \quad (5.86)$$

для Ni–6 ат.% Al і

$$\rho_{\infty}[\text{мкОм}\cdot\text{см}] = (18,93 \pm 0,06) + (3170 \pm 42)/T[\text{К}] \quad (5.87)$$

для Ni–10 ат.% Al.

З останніх двох рівнянь слідує, що характеристичний питомий електроопір *повністю* неупорядкованого стану («при  $T \rightarrow \infty$ ») для сплавів Ni–6 ат.% Al і Ni–10 ат.% Al становить відповідно 11,99 мкОм·см і 18,93 мкОм·см. З цих двох величин можна визначити параметр співвідношення Нордхейма для однофазного неупорядкованого сплаву. Отже, для питомого електроопору неупорядкованих сплавів Ni–Al, як функції атомних концентрацій  $c_{\text{Ni}}$  і  $c_{\text{Al}}$ , маємо:

$$\rho_{\text{dis}}[\text{мкОм}\cdot\text{см}] = \rho_{\text{Ni}} + (211 \pm 1)c_{\text{Ni}}c_{\text{Al}} \quad (5.88)$$

де  $\rho_{\text{Ni}} = 0,008 \pm 0,001$  мкОм·см [227, 306].

Ці результати показують, що питомий електроопір *повністю* неупорядкованого сплаву Ni–Al можна представити лінійним співвідношенням між  $\rho_{\text{dis}}$  і  $c_{\text{Al}}(1 - c_{\text{Al}})$ , а виникаючі додатні відхилення можуть бути «завдячні» процесу утворення близького порядку [227].

У більшості робіт з кінетики близького порядку в твердих розчинах розглядаються гомогенні, повністю рекристалізовані сплави. На про-

тивагу до цього, в [290] досліджується кінетика близького порядку в сплаві  $\alpha\text{Au-Fe}$  під час ізохронного відпалювання в інтервалі температур від  $\approx 300\text{ K}$  до  $\approx 1000\text{ K}$  ( $\Delta T = 20\text{ K}$ ,  $\Delta t = 15\text{ хв}$ ) після деформації та повної рекристалізації.

Зразки фольги ( $\text{Au-5 ат.}\% \text{ Fe}$ ,  $\text{Au-10 ат.}\% \text{ Fe}$ ,  $\text{Au-14 ат.}\% \text{ Fe}$  та  $\text{Au-20 ат.}\% \text{ Fe}$ ) товщиною  $0,1\text{ мм}$  було прокатано при кімнатній температурі, що призвело до зменшення їх товщини на  $80\%$ . Для порівняння початкового стану близького порядку холоднопрокатаного та рекристалізованого зразків, вони піддавалися термічній обробці: відпалюванню протягом  $30\text{ хв}$  при температурі  $573\text{ K}$  відразу після прокатки (стан I) та подальшому відпалюванню протягом  $480\text{ хв}$  при температурі  $1073\text{ K}$  (стан II), відповідно.

В результаті ізохронного відпалювання сплаву  $\alpha\text{-Au-Fe}$  [290] при  $T \in [330\text{ K}, 570\text{ K}]$  (з кроком  $\Delta T = 10\text{ K}$ ,  $\Delta t = 15\text{ хв}$ ), було встановлено, що спочатку відбувається зменшення питомого електроопору до температури  $510\text{ K}$ . Це спричинено збільшенням ступеня близького порядку при даному низькому ( $< 510\text{ K}$ ) значенні температури, що викликана підвищеною атомною рухомістю, яка, в свою чергу, «зобов'язана» «надмірним» (через деформації або загартування «вниз») або/і термічно активованим вакансіям. Мікротвердість при цьому залишається незмінною.

При певній температурі ( $510\text{ K}$ ), коли питомий електроопір стає мінімальним, поточна ступінь близького порядку, що відповідає даному значенню температури, є рівноважною.

При подальшому підвищенні температури до  $650\text{ K}$  лінійне збільшення питомого електроопору свідчить про зменшення ступеня близького порядку; за кожний ізохронний проміжок часу встановлюється рівноважне значення близького порядку (а тому і питомого електроопору), тобто в цьому температурному проміжку залежність  $(\rho - \rho_0)/\rho_0$  від  $T$  співпадає з так званою «рівноважною прямою» [290]. При цьому, мікротвердість зменшується майже лінійно.

Нарешті, при  $T > 650\text{ K}$  втрачається вплив дислокацій. Це сприяє відхиленню ізохронної зміни питомого електроопору від рівноважної прямої, а мікротвердість починає різко зменшуватись [290].

Ці спостереження свідчать про відсутність суттєвих змін в деформованій структурі досліджених сплавів при  $T \leq 650\text{ K}$  й про те, що відносна зміна питомого електроопору  $(\rho - \rho_0)/\rho_0$  під час ізохронного відпалювання зразків в стані I (прокатка +  $30\text{ хв}$  при  $T = 573\text{ K}$ ) до  $580\text{ K}$  обумовлюється лише зміною близького порядку [290, 291].

В роботі [291] було показано, що кінетика релаксації близького порядку в твердих розчинах  $\text{Au-Fe}$  не описується простою експоненціальною залежністю (5.75) нормованої зміни питомого електроопору з єдиним часом релаксації  $\tau$ . Але кінетична поведінка близького порядку добре описується моделлю з логарифмічно нормальним гаусівським розподілом часів релаксації навколо середнього значення  $\langle \tau(T) \rangle$  [291].

Взагалі, нормовану зміну питомого електроопору можна представити у вигляді [233, 290, 292]:

$$(\rho(t) - \rho_\infty) / (\rho_0 - \rho_\infty) = \exp[-t/\tau_{S\infty} - \tau_V \{1/\tau_{S0} - 1/\tau_{S\infty}\} \{1 - \exp(-t/\tau_V)\}], \quad (5.89)$$

причому

$$1/\tau_V = \mathcal{N} \ell^2 \nu_D \exp\{-E_m/(k_B T_a)\}, \quad (5.90)$$

$$1/\tau_{S\infty} = (1/\tau_0) \exp\{-E_m/(k_B T_a)\} \exp\{-E_f/(k_B T_a)\}, \quad (5.91)$$

$$1/\tau_{S0} = (1/\tau_0) \exp\{-E_m/(k_B T_a)\} \exp\{-E_f/(k_B T_0)\}, \quad (5.92)$$

де  $\tau_V$  — час релаксації для відпалювання «надмірної» кількості вакансій,  $\tau_{S\infty}$  — час релаксації при встановленні близького порядку після повного завершення відпалювання «надмірних» вакансій,  $\tau_{S0}$  — час релаксації на початку ізотермічного відпалювання,  $\tau_0$  — передекспоненціальний фактор, що залежить від ентропії утворення і активації міграції вакансій та від кореляційних ефектів,  $\mathcal{N}$  — густина стоків вакансій, яка рівна густині дислокацій,  $\ell$  — найближча відстань, на яку відбувається стрибок,  $\nu_D$  — частота Дебая.

Тож, в [290] цей формалізм було поширено для опису ізохронного відпалювання холоднопрокатаного сплаву у випадку логарифмічно нормального розподілу часів релаксації. При цьому, загальна зміна питомого електроопору під час ізохронного відпалювання була обчислена за ваговим внеском ізотерм, які, в свою чергу, були отримані за гаусівським розподілом навколо середнього значення енергій активації міграції вакансій та енергій утворення вакансій (див. [290]). У

**ТАБЛИЦЯ 12.** Підгоночні параметри в рамках моделі з логарифмічно нормальним гаусівським розподілом часів релаксації електроопору для зразків Au-Fe в різних станах (I — холоднопрокатаному, II — рекристалізованому) [290]. Для порівняння наведено величини  $E_a = E_m + E_f$  із робіт [291, 294].

Зразок	стан	$E_m$ , eV	$E_f$ , eV	$E_a$ , eV [291]	$E_a$ , eV [294]	$1/\tau_0$ , хв <sup>-1</sup>	$\mathcal{N}$ , см <sup>-2</sup>
Au-5 ат.% Fe	I	0,82	0,75	1,6	1,5	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$
	II	0,82	0,74	1,5		$1 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^6$
Au-10 ат.% Fe	I	0,83	0,65	1,5	1,8	$1 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$
	II	0,79	0,65	1,4		$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^6$
Au-14 ат.% Fe	I	0,90	0,81	1,6	1,8	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{13}$
	II	0,90	0,79	1,6		$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^6$
Au-20 ат.% Fe	I	0,90	0,81	1,7	1,8	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{13}$
	II	0,90	0,82	1,7		$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^7$
Точність		±0,05	±0,05	±0,1		±30%	±30%

якості підгоночних параметрів слугували величини  $E_m$ ,  $E_f$ ,  $N$  та  $\tau_0$ .

Порівнюючи отримані в [290] експериментальні результати з вищевказаною моделлю, стає можливим визначити як загальну енергію активації вакансій, так і густину стоку вакансій (дислокацій).

В табл. 12 подано підгоночні параметри, отримані підгонкою розрахованих кривих до експериментальних точок. Енергетичні величини знаходяться в хорошому погодженні з результатами мессбауерівських експериментів зі сплавами Au–5 ат.% Fe, Au–14 ат.% Fe [294] (див. табл. 12) та з результатами дифузійних експериментів з чистим Au [309] ( $E_m = 0,80$  eV,  $E_f = 0,96$  eV). Крім того, отримані величини густини дислокацій є цілком прийнятними.

Таким чином, підводячи підсумки щодо кінетики релаксації близького порядку в деформованих твердих розчинах  $\alpha$ Au–Fe [290], можна стверджувати, що:

1) початковий ступінь близького порядку в сплаві  $\alpha$ Au–Fe може бути вищим в стані відразу після прокатки, ніж в стані після термічної обробки;

2) «надлишкові» вакансії в деформованих, загартованих вниз сплавах не здійснюють внесок у кінетику близького порядку завдяки високій густині дислокацій; в цьому випадку кінетику близького порядку можна вивчати в стані з «рівноважними вакансіями»;

3) енергії утворення та активації міграції вакансій, оцінені в роботі [290] підгонкою кінетичної моделі до експериментальних кривих вимірювання питомого електроопору при ізохронному відпалюванні, знаходяться в хорошій відповідності до відомих літературних даних.

## 6. ВИСНОВКИ

**(а)** Відомо, що пряма інформація про парні параметри кореляції  $\varepsilon(\mathbf{r}_l)$  (і однозначно пов'язані з ними параметри близького порядку  $\alpha(\mathbf{r}_l)$  Каулі–Уоррена) безпосередньо отримується з експериментальних даних про інтенсивність дифузного розсіяння рентгенівських променів чи теплових нейтронів твердим розчином. З даних, знайдених дифракційними методами, можна повираховувати сукупність енергій «змішання» атомів  $w(\mathbf{r}_l)$ , зокрема, в моделі ефективно парної (але анізотропної) міжатомної взаємодії, в принципі для всіх координаційних сфер  $\{l\}$  в однорідному й однофазному розчині. Після внесення суттєвих поправок, що враховують далекодіючі й анізотропні ефекти статичних зміщень («розмірної» невідповідності) атомів, знання величин  $\{w(\mathbf{r}_l)\}$  стає корисним для обчислення термодинамічних характеристик, приміром, фазової діаграми твердого розчину.

**(б)** Тепер ясно, що використовуючи метод комп'ютерного моделювання для адекватного (детального) опису близького порядку, заради урахування далекосяжного характеру залежності  $w(\mathbf{r}_l)$  слід подбати про використання як найбільшого числа параметрів  $\{w(\mathbf{r}_l), \varepsilon(\mathbf{r}_l) (\alpha(\mathbf{r}_l))\}$ ;  $l = 1, 2,$

3, ...} і масиву комірок, моделюючих кристал розчину.

**(в)** 3-посеред відомих зараз (непрямих) методів розрахунку рівноважних параметрів близького порядку виділяються «кільцеве» й інші наближення, розроблені Р. В. Чепульським завдяки поєднанню підходів, свого часу запропонованих М. О. Кривоглазом та Р. Браутом. Хоча послідовне їхнє обґрунтування може виявитися складним й трудним, в рамках їх вже запропоновано два високоточні методи обчислення енергій міжатомних взаємодій в бінарних неупорядкованих сплавах з кристалічною решіткою Браве на основі даних про атомний близький порядок в них, отриманих прямими (дифракційними) методами. Один зі статистико-термодинамічних методів, — ітераційний, — веде до явних аналітичних виразів для енергії «змішання»  $\{w(\mathbf{r}_i)\}$  та її фур'є-образу  $\{\tilde{w}(\mathbf{q})\}$ ; другий, — варіаційний, — дає спосіб урахування поправок до результатів ітераційного методу.

**(г)** Неаналітичність опису близького порядку  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  і поведінки інтенсивності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  дифузного розсіяння випромінювань, що має місце в околі «вузлів» (зокрема, при нульовому хвильовому векторі  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ) оберненого простору, є зумовленою далекосяжними статичними зміщеннями атомів твердого розчину, його дискретністю будови і обмеженістю розмірів, а також відсутністю (посередньої) деформаційної «самодії» атомів (див. також додатки А і Б).

**(д)** Близький порядок в розподілі втілених атомів на октаедричних або тетраедричних міжвузловинах кристалічної решітки металу (навіть в неупорядкованому твердому розчині) контролюється конкуренцією прямої («електрохімічної») взаємодії атомів втілення і деформаційними ефектами, індукованими ними ж (див. додаток Б).

**(е)** Розроблена А. Г. Хачатуряном й Г. Куком мікроскопічна теорія, яка встановлює зв'язок залежності від часу близького порядку нерівноважного багатокомпонентного твердого розчину з дифузією атомів на міжатомні відстані, дозволяє використовувати вимірювання часової залежності інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів чи пружного розсіяння теплових нейтронів кристалом розчину в його оберненому просторі для визначення: а) ймовірностей елементарних дифузійних стрибків атомів різних компонентів в одиницю часу в різні вузли кристалічної решітки, б) макроскопічних коефіцієнтів дифузії компонентів. При переході розчину із нерівноважного стану до рівноважного саме така «повільна» дифузія забезпечує релаксацію параметрів близького порядку до їх рівноважних значень. Останні, розраховані статистико-термодинамічно, зокрема, в рамках вищезгаданого «кільцевого» наближення, мають бути важливими параметрами теоретичного опису кінетики релаксації близького порядку. Теорія є справедливою з точністю до апроксимації, що відповідає («квазіхімічного» типу) розчіплюванню тричастинкової кореляційної функції. В межах цієї теорії можна встановити, зокрема, для щільно впакованих сплавів: а) за рахунок якого (вакансійного чи ні) механізму реалізується дифузія

більш «повільних» атомів, б) чи необхідно враховувати атомні стрибки не тільки на найближчі відстані, але й на більш далекі (принаймні, при температурах близьких до точки фазового переходу типу лад–безлад)?

**(є)** Альтернативним до дифракційного (прямого) методу дослідження кінетики релаксації близького порядку є використання з цією метою даних, отриманих із (непрямого) методу вимірювання часової залежності залишкового питомого електричного опору твердих розчинах. Цей метод характеризується значною чутливістю до будь-яких змін в атомному розподілі та відносною експериментальною простотою, що є корисним при вивченні кінетики близького та далекого порядків. Однак, цей метод може слугувати «постачальником» лише усередненої інформації (на відміну від дифракційного, який дає можливість визначити параметри близького порядку Каулі–Уоррена в кожній координаційній сфері). Дійсно, розділення різних факторів зміни залишкового питомого електроопору з часом є складним і неоднозначним. Остання обставина зумовила розробку декількох кінетичних моделей для опису еволюції в часі параметрів близького порядку в прямому просторі (див. також додатки В і Г).

**(ж)** В більш концентрованих щільно впакованих твердих розчинах близький порядок (просторові флуктуації концентрацій компонентів) та його термодинамічні флуктуації є більш розвиненими; це може зумовити яскравіший, ніж в низько концентрованих розчинах, прояв аномалій їхніх структурних і кінетичних характеристик, наприклад, в температурній залежності похідної  $\{\partial \rho_{\infty}(T, c) / \partial T\}_{c=\text{const}}$  залишкового електроопору  $\rho_{\infty}(T, c)$  по температурі  $T$  (див. додаток В).

## ПОДЯКИ

Автори є вдячними професорам З. О. Гурському (Інститут фізики конденсованих систем НАН України), А. М. Гусаку (Черкаський держуніверситет ім. Б. Хмельницького), О. І. Олемському (Сумський держуніверситет), А. Г. Хачатуряну (Rutgers University, New Jersey, U.S.A.) і пані Ф. Блей (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, ENSEEG, Saint Martin D'Herès, France) за надані в розпорядження відтиски їхніх робіт, що внесли ясність у розуміння питань про рушійні «сили» й особливості механізмів релаксації систем, які впорядковуються. Автори також дякують професорам В. Б. Молодкіну і В. М. Надутову (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) за коментування матеріалів даного огляду, професорам М. П. Кулішу й С. П. Репецькому, д-ру Р. В. Чепульському та В. Г. Порошину (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка) за ознайомлення з їхніми дослідженнями й обговорення матеріалів цієї роботи, виконаної за проектом #2412 УНТЦ.

## ДОДАТОК А. НЕАНАЛІТИЧНІСТЬ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Однією з фундаментальних проблем фізики, вирішення якої дозволить одержати відповідь на питання про існування міжчастинкових взаємодій, що, принаймні, не спадають зі збільшенням відстані між частинками, є задача про «неаналітичність» непрямой (наприклад, деформаційної) взаємодії між домішковими частинками в конденсованому середовищі.

З іншого боку, проблему дослідження особливості розподілу в оберненому просторі ізодифузних кривих інтенсивності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  дифузного розсіяння випромінювань, пов'язаного з близьким порядком заміщення у твердому розчині, при малих хвильових векторах  $\mathbf{q}$  було поставлено понад 40 років тому [8, 127]; принципова можливість такого роду цікавих ефектів у дифузному розсіянні випромінювань, — (а) не сферично-ізотропного розподілу  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ , тобто залежності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  від орієнтації напрямку  $\mathbf{n} \equiv \mathbf{q}/|\mathbf{q}| = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$  вектора  $\mathbf{q}$  (з полярними кутами  $\theta$  і  $\varphi$ ) відносно кристалографічних осей навіть для малих  $|\mathbf{q}|$ , коли при  $d_0^{-1} \gg |\mathbf{q}| \geq \Lambda^{-1}$  ( $\Lambda$  — характеристичний розмір усього скінченного кристала розчину,  $d_0$  — найменша міжвузловинна відстань в ньому) вздовж деякого спеціального напрямку прямування вектора  $\mathbf{q}$  до  $\mathbf{0}$  може спостерігатися аномальне дифузне розсіяння випромінювань із вузьким дифузним тяжем [47, 93]; (б) «неаналітичності», тобто розривів асимптотичної залежності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  (і стрибків її нахилів) для дуже малих  $|\mathbf{q}| < \Lambda^{-1}$  і в кінці  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , де стає суттєвою необхідність урахування однорідної деформації та ефектів «сил дзеркального зображення», тобто граничних умов на поверхні «середнього» кристала і його форми:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}} I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) \equiv I_n \neq I_{\text{diff}}(\mathbf{0}), \quad (\text{A1})$$

— при наявності анізотропних й далекосяжних міжатомних взаємодій в твердих розчинах відмічалася М. О. Кривоглазом (див. бібліографію в [1, 2, 8, 127, 128, 252]). Зокрема, такими взаємодіями є диполь-дипольна взаємодія, а також їй подібна деформаційно-індукована («пружна») взаємодія точкових дефектів (домішок) навіть в кубічних пружно анізотропних кристалах. Для цих взаємодій, які є далекосяжними (і начебто повинні були б сприяти поведінці твердого розчину усюди в дусі теорії Ландау, включаючи критичну температуру), наявність кутової залежності надає додаткове відхилення від наближення ССУП і призводить до необхідності переформулювання критеріїв теорії збурень в статистико-термодинамічному описі атомного порядку заміщення й пов'язаного з ним дифузного розсіяння випромінювань.

На підставі даних [156, 160, 329, 330] можна очікувати, що для ОЦК-розчинів заміщення і втілення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  — кусково неперервна (усередині відповідної першої зони Брилюена) функція з розривом (що піддається усуненню) 1-го роду в точці  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$ , а для ГЦК- і ГЦУ-розчинів заміщення

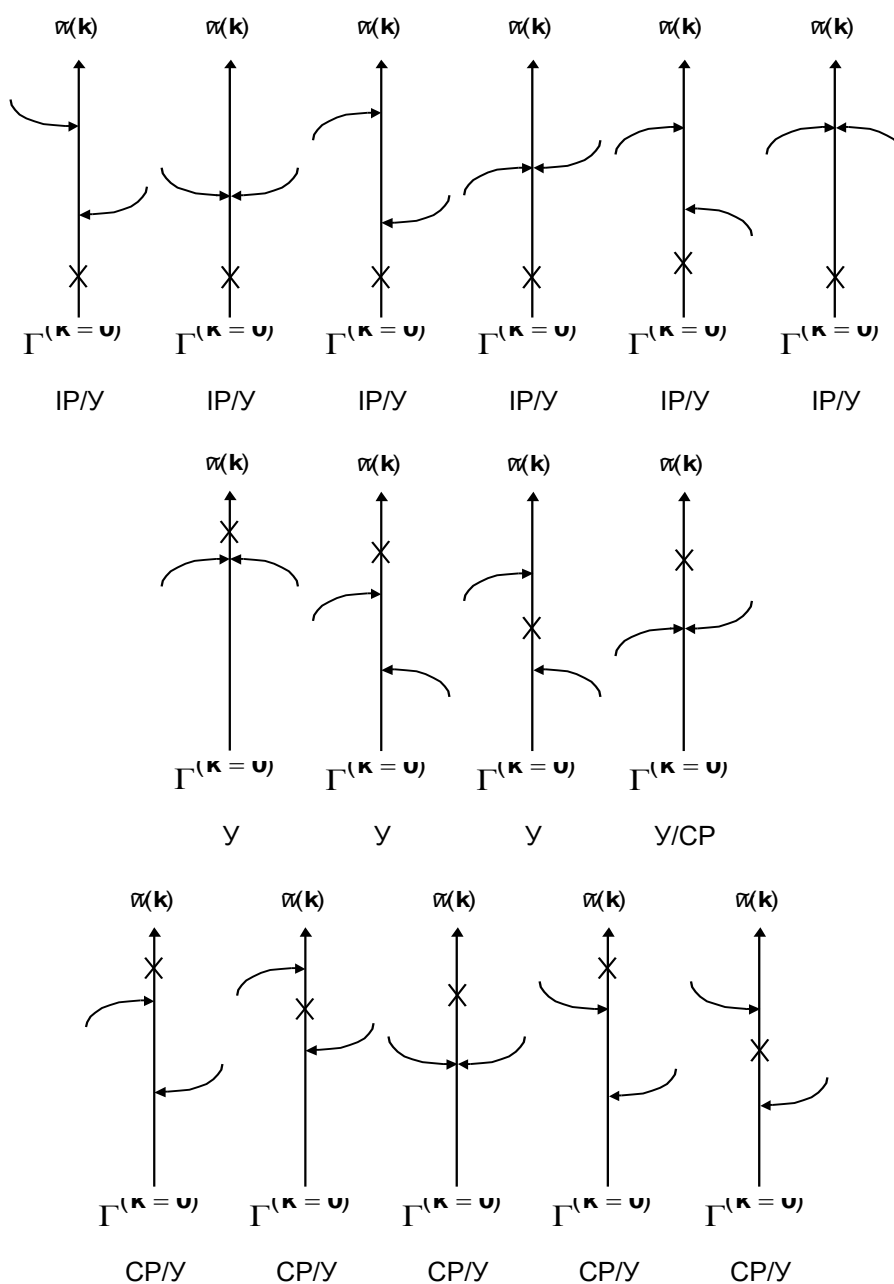
і втілення — з кінцевим розривом (зі стрибком функції  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ ) 1-го роду. Відповідно, для всіх типів твердих розчинів  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  — неаналітична функція від  $\mathbf{q}$  в точці  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$ , тобто не може бути розкладеною в околі цієї точки в збіжний степеневий ряд (Тейлора) за степенями компонент вектора різниці  $(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) = \mathbf{q}$ .

В недавній відважній роботі [283], на жаль, фактично розглянуто лише орієнтаційну (азимутальну) залежність  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  від азимута  $\varphi$ ; вдалині від структурного вузла (000) (при  $|\mathbf{q}| > 0,1$  од. оберн. реш.) в оберненому просторі сплаву заміщення ГЦК-Cu-Mn вона гарно проілюстрована даними експерименту, виконаного в рамках надшвидкого методу записування картин дифузного розсіяння *рентгенівських променів*, а для «всіх»  $|\mathbf{q}| > 0$  — результатами розрахунку за допомогою методу статички решітки [1, 2, 8, 127, 128, 252] і з використанням інформації про енергії «змішання» [26], отриманої моделюванням за допомогою «оберненого» методу Монте-Карло авторами [26] з їх же стандартних експериментальних даних про дифузне розсіяння *нейтронів*. Ця азимутальна залежність при  $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$  не виявляє яких-небудь особливих (розривних) властивостей. (Щоб переконатися в цьому, достатньо глянути на рис. 3 і 2 в [283].) Істотно, що, так само, як і власне «неаналітичність»  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  у границі  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  ( $I_n \neq I_{\text{diff}}(\mathbf{0})$ ) [156, 160, 252, 310, 329, 330], що, на жаль, залишилося поза полем зору авторів [283]), вона теж зумовлена далекосяжним характером полів статичних зміщень, спричинених точковими дефектами заміщення, та індукованої ними деформаційної міждефектної взаємодії.

Всупереч плутанині, що існує в термінології, важливо відмітити, що така азимутальна залежність в околі точки  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  (внаслідок анізотропії пружності кристалу і асиметрії позицій в ньому, що займаються дефектами) є однією з необхідних, *але не* достатньою умовою («проявом») далекодії, а так само необхідною, *але не* достатньою ознакою «*неаналітичності*»  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  в самій точці  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  (що відповідає залежності  $\mathcal{W}(\mathbf{k})$ , для якої розклад у ряд Тейлора в околі нуля-вектора не має місця; див. рис. 21) [332, 344].

Дійсно, хоча на основі експериментальних даних з розсіяння рентгенівських променів автори [283] й продекламували доведення (очевидність) неаналітичності інтенсивності дифузного розсіяння  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  в  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  в оберненому просторі ГЦК-сплаву  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ , що упорядковується, проте, точка  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$  безпосередньо поряд з порівняно великим околom цієї точки ( $|\mathbf{q}| < 0,1$  од. оберн. реш.), на жаль, експериментально не вивчалися в [283] взагалі через проблему методу (див. підпис до рис. 4 в [283]). Висновок про неаналітичність експериментально дослідженої інтенсивності дифузного розсіяння в  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  автори [283] зробили, спираючись лише на факт ідентичної поведінки експериментально спостережуваної і теоретично розрахованої інтенсивностей при  $|\mathbf{q}| > 0,1$  од. оберн. реш.





**Рисунок 21.** Розриви 1-го роду функцій  $\varphi(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , яким можуть відповідати: IP/Y — ізоструктурний розпад або упорядкування, Y — упорядкування, Y/CP — упорядкування або спинодальний розпад, Y — упорядкування, Y/CP — упорядкування або спинодальний розпад, CP/Y — спинодальний розпад або упорядкування твердого розчину з виключеною деформаційною «самодією» домішкових атомів.

Теоретичні дані «містять»-таки неаналітичність завдяки врахуванню спотворень решітки за методом її статистики Мацубари–Канзакі–Кривоглаза [1, 2, 128, 252]. Але така неаналітичність означає, що істинне значення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  в точці  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{0}$  відрізняється від граничних значень  $I_n$  інтенсивності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  для різних напрямків  $\mathbf{n} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$  прямування до точки  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$  ( $I_n$  залежать від шляху в  $\mathbf{q}$ -просторі, за яким відбувається граничний перехід). Якось чудно, що цей вирішальний факт [252] не зазначено в [283], і відповідне істинне значення фур'є-компоненти енергії «змішання» в  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  не вказано на рис. 2 в [283]. Фактично услід  $V, \tilde{V}^{\text{MnMn}}(\mathbf{q}_0 = \mathbf{0})$ , значення  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q}_0 = \mathbf{0})$  можна також визначити (див., наприклад, [2, 128, 252, 311, 329, 330]), причому, в залежності від того, скінченний чи нескінченний зразок розглядається ( $V, \tilde{V}^{\text{MnMn}}(\mathbf{q})$  є просторове фур'є-перетворення деформаційно-зумовленої частини енергії міжатоми взаємодії домішка–домішка); зокрема, для дискретного за будовою, скінченного зразка з вільною поверхнею і з періодичними граничними умовами:

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{\text{MnMn}}(\mathbf{q}) &\approx - \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}^i(\mathbf{q}) \tilde{G}_{ij}(\mathbf{q}) \tilde{F}^j(\mathbf{q}) + Q \quad (\mathbf{q} \neq \mathbf{0}), \\ Q &= \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{q} \in \text{BZ} \\ \mathbf{q} \neq \mathbf{0}}} \sum_{i,j=x,y,z} \tilde{F}^i(\mathbf{q}) \tilde{G}_{ij}(\mathbf{q}) \tilde{F}^j(\mathbf{q}), \quad (\text{A2}) \\ \tilde{V}^{\text{MnMn}}(\mathbf{0}) &\approx - \frac{1}{2} a_{0\text{Cu}}^3 \sum_{i,j=x,y,z} \sigma^{ij} L_{ij} + Q, \end{aligned}$$

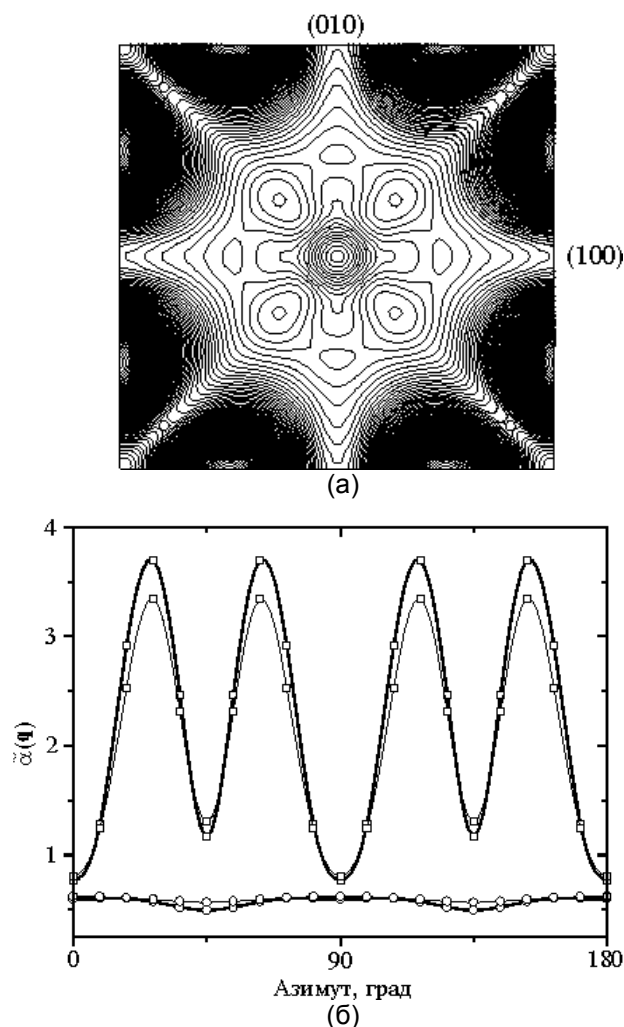
де  $L_{ij} = L_{xx} \delta_{ij}$  — компоненти тензора концентраційних коефіцієнтів «розширення» («стиснення») періоду решітки (умовного трансляційного періоду),  $a_{\text{Cu-Mn}} \equiv a_{0\text{Cu}}(1 + L_{xx} c_{\text{Mn}})$ , розчинника (ГЦК-Cu) при заміщенні вузлів в ній домішковими атомами Mn (з концентрацією  $c_{\text{Mn}} \in (0, 0,17]$ );  $\tilde{F}(\mathbf{q})$  — фур'є-компонента ефективної сили  $\mathbf{F}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ , «діючої» зі сторони домішкового іона у вузлі  $\mathbf{R}'$  на іон розчинника у вузлі  $\mathbf{R}$ ,  $\tilde{G}_{ij}(\mathbf{q})$  —  $\mathbf{q}$ -та фур'є-компонента тензора функції Гріна статичної решітки. Для розчину заміщення на основі ГЦК-решітки  $\sigma^{xx} = \sigma^{yy} = \sigma^{zz} = (C_{11} + 2C_{12})L_{xx}$ , де  $C_{ij}$  — компоненти тензора модулів пружності в позначеннях Фогта. У правій частині (A2) сумування проводиться по всій зоні Брилюена, крім її центра  $\Gamma$  ( $\mathbf{q} \in \text{BZ}, \mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ ).

Щоб перевірити справедливості вищезгаданих експериментальних даних, поданих в [283], в роботі [332] було проведено дослідження фур'є-перетворення  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  параметрів близького порядку  $\{\alpha(\mathbf{r}_l)\}$  (в скінченній кількості вузлових координатних сфер з номерами  $\{l\}$ ), отриманих в [26] для того ж ГЦК-сплаву  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ . Результати представлено на рис. 22 [332].

З порівняння результатів у [332] з результатами на рис. 3 і 5 в [283] слідує, що при  $|\mathbf{q}| \geq 0,45$  од. оберн. реш. поведінка функції  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$ , розра-

хованої в [332], ідентична поведінці функції  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ , теоретично розрахованій в [283]. Проте, при  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{0}$   $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  була явно аналітичною функцією (на відміну від  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ ) тому, що в [332]

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}_i} \alpha(\mathbf{r}_i) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (\text{A3})$$



**Рисунок 22.** (а) — фур'є-компоненти  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  параметрів близького порядку для 30-ти координаційних сфер (табл. 1 та [26]) в площині  $(hk0)$  оберненого простору [332]; (б) — азимутальний розподіл фур'є-компонент  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$ , розрахованих, приймаючи до уваги значення параметрів близького порядку для 9-ти (тонка крива) і 30-ти (товста крива) координаційних сфер (табл. 1 і [26]) при  $|\mathbf{q}| = 0,45$  од. оберн. реш. (кружечки) і  $|\mathbf{q}| = 1,1$  од. оберн. реш. (квадратики) [332].

було розраховано прямим фур'є-перетворенням обмеженого числа параметрів  $\{\alpha(\mathbf{r}_i)\}$  у прямому просторі (див. табл. 1). Дійсно, незважаючи на ідентичність поведінки таких  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  і  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  при  $|\mathbf{q}| \geq 0,45$  од. оберн. реш., в точці  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  вони поведуться по-різному: на відміну від  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ ,  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$  є аналітичною функцією. (Вибір функції  $\tilde{\alpha}(\mathbf{q})$ , що показана як приклад, не є принциповим. Для підтвердження цього, було б достатньо знайти будь-яку аналітичну при  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  функцію, яка при  $|\mathbf{q}| \geq 0,45$  (або 0,1) од. оберн. реш. поведилася б відповідно до неаналітичної функції  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ , теоретично розрахованої в [283].) Тому, міркувати про неаналітичність в точці  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$ , не досліджуючи її безпосередньо (як і її окіл), не можна, а експериментальне «доведення» власне неаналітичності інтенсивності  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  дифузного розсіяння рентгенівських променів в точці  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{0}$  було методологічно невірним. Неаналітичність може бути, але про це ще не можна судити з експериментальних даних для сплаву  $\text{Cu}_{83}\text{Mn}_{17}$ , наведених в [283]. Щоб одержати однозначний висновок щодо неаналітичності функції  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$ , необхідно досліджувати її експериментально безпосередньо в околі точки  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$  (див. також бібліографію в [47, 93]).

Слід також додати, що відтворити результати розрахунку (див. рис. 1 і 2 в [283]), які стосуються енергетичних параметрів «пружної» взаємодії між домішковими атомами та атомами заміщення складно тому, що значення відповідних вихідних параметрів (які використовувалися в рамках методу статички решітки, наприклад, параметр решітки, коефіцієнт розкладу за концентрацією, модулі пружності решітки) не було вказано, а модель динамічної матриці не було описано детально. Результати обчислень, подані на рис. 1 в [283], кількісно відрізняються від відповідних результатів роботи [331], але причина такої відмінності авторами [283] не пояснюється. Процедура підгонки, яка використовувалася для обчислення «електрохімічної» (недеформаційної) частини міжатомних взаємодій, незрозуміла. Зі слів в роботі [283] здається, що, як і зазвичай, підгонку було виконано, використовуючи дані, отримані «оберненим» методом Монте-Карло за даними розсіяння нейтронів в роботі [26]. Більше того, із незрозумілого опису процедури підгонки в [283], також, здається, впливає те що, для інтерпретації своїх вимірювань дифузного розсіяння рентгенівських променів автори [283] керувалися іншими (цитованими) експериментальними результатами, отриманими за дифузним розсіянням нейтронів [26]. Але, в такому випадку, беручи також до уваги обмеження методу розсіяння рентгенівських променів в межах найближчого околу точки  $\mathbf{q}_0 = \mathbf{0}$ , маємо зробити висновок, що, на жаль, проведене в роботі [283] цікаве експериментальне дослідження, здається, ще не відповідає розв'язанню проблеми, що винесена в її заголовок.

Тому ж здається незрозумілим те, що чудове погодження результатів чисельного розрахунку з даними експерименту з дифузного розсіяння рентгенівських променів в [283] віддалік від структурного вузла (000), отримане без адекватного (тобто без незалежного) врахування «електрохімічного» внеску у повну енергію «змішання» [26] поряд із

деформаційно-спричиненим внеском, декларується як незалежне від даних за дифузним розсіянням *нейтронів* [26]. У більш послідовній теорії, що враховує вплив деформаційної взаємодії на довгохвильові флуктуації в розподілі атомів заміщення, внесок навіть їх короткосяжної «електрохімічної» взаємодії можна і необхідно визначати (нехай навіть напівемпірично) незалежно від деформаційно-індукованого внеску, а не шляхом простого віднімання останнього з повної енергії «змішання», змодельованої в [26].

Проблеми, що мають безпосереднє відношення до предмета й об'єкта дослідження в [283], детально розглянуто в [2, 8, 127, 128], а також, наприклад, в [47, 93, 156, 160, 252, 310, 329–332].

### ДОДАТОК Б. МІЖАТОМНА КОРЕЛЯЦІЯ І ДИФУЗНЕ РОЗСІЯННЯ В РОЗЧИНАХ ВТІЛЕННЯ НА КІЛЬКОХ ПІДРЕШІТКАХ

Навіть в неупорядкованому твердому розчині  $MeX_{kX}$  (за відсутність далекосяжного ладу) розподіл втілених атомів  $X$  характеризується наявністю близького порядку в заповненні ними октаедричних чи тетраедричних міжвузловин ( $\emptyset$ ) кристалічної решітки металу  $Me$  (зокрема, ГЦУ  $\alpha$ -Y,  $\alpha$ -Sc,  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Tc). Ця кореляція є природним наслідком відмінності енергій міжатомних взаємодій компонентів втілення ( $X$  і  $\emptyset$ ).

Очевидно, що для обчислення характеристик будь-якої властивості (що визначається експериментально) розчину макроскопічних розмірів необхідно знати усереднені по відповідному статистичному ансамблю значення певних комбінацій випадкових функцій  $c_p^X(\mathbf{R})$  ( $p$  — індекс міжвузловини) [2, 50, 145, 252, 311], котрі описують внутрішні параметри стану, тобто порядок і кореляцію в розчині. Такі внутрішні параметри задаються, перш за все, за допомогою одночастинкової функції розподілу  $P_p^X(\mathbf{R}) \equiv \langle c_p^X(\mathbf{R}) \rangle$ , яка являє собою ймовірність виявлення атома сорту  $X$  в  $p$ -тій міжвузловині примітивної елементарної комірки з радіусом-вектором  $\mathbf{R}$  кристалічної решітки  $Me$ . Тут символ  $\langle \dots \rangle$  означає статистико-термодинамічне усереднення по (наприклад, канонічному) ансамблю взаємодіючих атомів втілення.

Інтенсивність  $I_{\text{diff}}(\mathbf{q})$  дифузного розсіяння випромінювання розчином втілення елемента  $X$  на однотипних (октаедричних,  $i = \text{oct}$ , або тетраедричних,  $i = \text{tet}$ ) міжвузловинах в ГЦУ- $Me$ , що спостерігається в точці оберненого простору з дифракційним хвильовим вектором  $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{V} + \mathbf{k}$ , де  $\mathbf{k}$  — цілком розташований усередині 1-ї зони Брилюєна радіус-вектор точки  $\mathbf{q}$  відносно найближчого до неї структурного відбиття в точці  $\mathbf{V}$ , відповідаючій вузлу оберненої решітки ГЦУ-кристала  $Me$ , в кінематичній теорії розсіяння визначається за формулою [2, 128, 312]:

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) \approx \langle | f_X \sum_{p=1}^{V_i} \delta c_p^X(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}_p^i) - i f_{Me} \sum_{\lambda=1}^2 (\mathbf{q} \cdot \Delta \bar{\xi}^\lambda(\mathbf{k})) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \bar{\rho}^\lambda) |^2 \rangle, \quad (\text{Б1})$$

де  $\delta\tilde{c}_p^X(\mathbf{k})$  і  $\Delta\tilde{\xi}^\lambda(\mathbf{k})$  — фур'є-компоненти просторової флуктуації  $\delta c_p^X(\mathbf{R})$  випадкової функції  $c_p^X(\mathbf{R}) = \kappa_X + \delta c_p^X(\mathbf{R})$  і (механічно рівноважних) неоднорідних зміщень  $\Delta\tilde{\xi}^\lambda(\mathbf{R})$  іонів  $Me$  із вузлів «середньої» решітки кристала-розчинника, відповідно;  $f_X$  і  $f_{Me}$  — атомні фактори розсіювання (або амплітуди когерентного розсіювання теплових нейтронів) елементів  $X$  і  $Me$ , відповідно. Записуючи (Б1), припускаємо, що спотворення решітки розчинника в твердому розчині не дуже великі, тобто для будь-якого іона  $Me$  виконується, принаймні, нерівність [2, 128]:

$$|\mathbf{q} \cdot \Delta\tilde{\xi}^\lambda(\mathbf{R})| < 1/2. \quad (Б2)$$

Згідно з квазігармонічним наближенням в методі статичної решітки [1, 2, 50, 128, 252, 311] у випадку, коли втілені атоми займають міжвузловини лише *одного* типу ( $i = \text{oct}$  або  $i = \text{tet}$ ), з урахуванням розв'язку рівняння механічної рівноваги [311], для твердого розчину з вільною (ненапруженою) поверхнею маємо

$$[\Delta\tilde{\xi}_j^\mu(\mathbf{k})]_{\text{eq}} \approx \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{p=1}^{v_i} \sum_{i=x,y,z} \tilde{G}_{ji}^{\mu\lambda}(\mathbf{k}) F_{\lambda,p}^{iX}(\mathbf{k}) \delta\tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) \quad (\mathbf{k} \neq \mathbf{0}), \quad (Б3)$$

причому компоненти тензора  $\tilde{G}_{ij}^{\mu\lambda}(\mathbf{k})$  ( $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ ) можна обчислити оберненням тензора  $A_{\lambda\mu}^{ij}(\mathbf{k})$  (див. [165]) а компоненти вектора  $F_{\lambda,p}^{iX}(\mathbf{k})$  визначаються виразами (7)–(9) із [165] у випадку  $i = \text{oct}$  ( $v_{\text{oct}} = 2$ ) і формулами (2)–(4) із [166] для  $i = \text{tet}$  ( $v_{\text{tet}} = 4$ ).

Рівняння (Б1) можна записати (з урахуванням (Б3)) у вигляді:

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) \approx \sum_{p,p'=1}^{v_i} \Phi_p^i(\mathbf{q}) \Phi_{p'}^i(\mathbf{q}) \langle \delta\tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) \delta\tilde{c}_{p'}^X(\mathbf{k}) \rangle, \quad (Б4)$$

якщо ефективна амплітуда розсіювальної здатності  $\Phi_p^i(\mathbf{q})$  кожного атома  $X$ , втіленого в міжвузлову підрешітку з номером  $p$   $i$ -того типу, в твердому розчині  $Me$ – $X$  визначається наступним виразом:

$$\Phi_p^i(\mathbf{q}) = f_X \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}_p^i) - if_{Me} \sum_{\lambda,\mu=1}^2 q^j \tilde{G}_{ji}^{\mu\lambda}(\mathbf{k}) F_{\lambda,p}^{iX}(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \bar{\rho}^\mu), \quad (Б5)$$

причому в другому доданку в (Б5) сумування відбувається по обома декартовим індексам  $i, j = x, y, z$ .

Параметри стану розчину, що характеризують кореляцію в його підсистемі атомів, втілених в однотипні міжвузловини, можна вводити різними способами [2]. Слідуючи [2, 50, 128, 252], спочатку введемо параметри  $\{\varepsilon_{pp}^{XX}(\mathbf{k})(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$ , котрі характеризують близький порядок в розподілі атомів втілення сорту  $X$  в макроскопічно однорідному твердому розчині:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') &\equiv P_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - P_p^X(\mathbf{R})P_{p'}^X(\mathbf{R}') = \\ &\equiv \langle \{c_p^X(\mathbf{R}) - P_p^X(\mathbf{R})\} \{c_{p'}^X(\mathbf{R}') - P_{p'}^X(\mathbf{R}')\} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{Б6})$$

де  $P_{pp'}^{XX}(\mathbf{k})(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \equiv \langle c_p^X(\mathbf{R}) c_{p'}^X(\mathbf{R}') \rangle$  — фактично ймовірність одночасного заміщення пари однотипних міжвузловин  $(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p^i)$  і  $(\mathbf{R}' + \mathbf{h}_{p'}^i)$  з номерами  $p$  і  $p'$  в примітивних елементарних комірках з радіусами-векторами  $\mathbf{R}$  і  $\mathbf{R}'$ , відповідно, атомами втілення сорту  $X$  (через кореляцію відхилення  $\{c_p^X(\mathbf{R}) - P_p^X(\mathbf{R})\}$  значень випадкової функції  $c_p^X(\mathbf{R})$  від її усереднених по ансамблю значень,  $P_p^X(\mathbf{R})$ , для різних позицій  $(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p^i)$  не є статистично незалежними).

З другого боку, експериментально спостерігаємою величиною є «структурний фактор» однорідного твердого розчину  $X$  в  $Me$

$$\tilde{K}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N_{uc}} \langle \delta c_p^X(\mathbf{k}) \delta c_{p'}^X(\mathbf{k}) \rangle = \tilde{\varepsilon}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) + N_{uc} \delta P_p^X(\mathbf{k}) \delta P_{p'}^X(\mathbf{k}), \quad (\text{Б7})$$

( $N_{uc}$  — число примітивних елементарних комірок), що являє собою фур'є-компоненту двочастинкового «корелятора»

$$\begin{aligned} K_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') &\equiv \langle \{c_p^X(\mathbf{R}) - \kappa_X\} \{c_{p'}^X(\mathbf{R}') - \kappa_X\} \rangle \equiv \\ &\equiv \langle \delta c_p^X(\mathbf{R}) \delta c_{p'}^X(\mathbf{R}') \rangle = \varepsilon_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \delta P_p^X(\mathbf{R}) \delta P_{p'}^X(\mathbf{R}'), \end{aligned} \quad (\text{Б8})$$

причому за визначенням

$$\delta P_p^X(\mathbf{R}) \equiv P_p^X(\mathbf{R}) - \kappa_X = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \delta P_p^X(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (\text{Б9})$$

До величини  $c_p^X(\mathbf{R}) \equiv \tilde{c}_p^X + \Delta c_p^X(\mathbf{R})$  ( $\tilde{c}_p^X = (1/N_{uc}) \sum_{\mathbf{R}} c_p^X(\mathbf{R})$  — атомна доля домішки втілення  $X$  на  $p$ -тій підрешітці міжвузловин  $i$ -того типу, причому  $\sum_{\mathbf{R}} \Delta c_p^X(\mathbf{R}) = 0$ ), як і для будь-якої функції  $f(\mathbf{R})$ , що задовольняє циклічним граничним умовам, можна застосовувати розклад:

$$f(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \tilde{f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (\text{Б10})$$

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (\text{Б11})$$

Фур'є-компонента функції  $c_p^X(\mathbf{R})$  має вид  $\tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) = N_{uc} \tilde{c}_p^X \delta_{\mathbf{k},0} + \Delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k})$  ( $\delta_{\mathbf{k},0}$  — символ Кронекера), а

$$\tilde{K}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} K_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}, \quad (\text{Б12})$$

$$\tilde{\varepsilon}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}. \quad (\text{Б13})$$

Величини  $K_{pp'}^{XX}(\mathbf{k})$ , як і  $\varepsilon_{pp'}^{XX}(\mathbf{k})$ , є функціонально залежними лише від різниці  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ , оскільки вони не змінюються при перетворенні трансляції  $\{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{R}_{\text{trans}}, \mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}' + \mathbf{R}_{\text{trans}}\}$  «середнього» кристала однорідного твердого розчину як цілого. Праворуч в (Б7) перший доданок зумовлений власне кореляцією, а другий — далеким атомним порядком в розчині, що розглядається як періодична структура, яка складається із ефективних («середніх») атомів, на яку накладаються «флуктуації» концентрації і параметрів порядку [2, 50, 128, 252, 313].

Ймовірність одночасного заміщення двох міжвузловин в «середньому» кристалі ідеального розчину (тобто для випадкового розподілу невзаємодіючих втілених атомів на міжвузловинах одного типу) рівна  $\kappa_X^2$ , причому  $\kappa_X = N_X / (v_i N_{u.c})$  — середня концентрація  $N_X$  атомів  $X$  на  $v_i N_{u.c}$  позиціях втілення  $i$ -того типу).

З точністю до ефектів близького порядку ймовірність  $P_p^X(\mathbf{R})$  виявити атом сорту  $X$  в міжвузловині  $(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p^i)$  не залежить явно від ймовірності знаходження іншого атома  $X$  в деякій (будь-якій) іншій міжвузловині  $(\mathbf{R}' + \mathbf{h}_{p'}^i)$ , і ймовірність  $P_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  одночасного заміщення міжвузловин  $(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p^i)$  і  $(\mathbf{R}' + \mathbf{h}_{p'}^i)$  втіленими атомами приблизно дорівнює добутку одночастинкових ймовірностей  $P_p^X(\mathbf{R})$  і  $P_{p'}^X(\mathbf{R}')$ :  $P_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \approx P_p^X(\mathbf{R}) P_{p'}^X(\mathbf{R}')$ , тобто  $\tilde{\varepsilon}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) = O(1/N_{u.c}^2)$ . Звідси слідує, що  $K_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) \approx N_{u.c} \delta P_p^X(\mathbf{k}) \delta P_{p'}^X(\mathbf{k})$  [50, 145].

Для макроскопічно однорідного розчину втілення в неупорядкованому стані (тобто без далекого порядку в розташуванні атомів  $X$ ) згідно з визначенням функції  $P_p^X(\mathbf{R})$ ,  $\forall \mathbf{R}$  її термодинамічно рівноважне значення  $P_p^X(\mathbf{R})|_{\text{eq}} \equiv \kappa_X$ . Ймовірність  $P_p^X(\mathbf{R})$  заповнення міжвузловини  $(\mathbf{R} + \mathbf{h}_p^i)$  атомом  $X$  може флуктуаційним чином відхилитися від  $P_p^X(\mathbf{R})|_{\text{eq}}$  на (малу, принаймні, вище, але не поблизу точки фазового перетворення типу лад–безлад  $T_K$ ) величину  $\delta P_p^X(\mathbf{R})$ :

$$P_p^X(\mathbf{R}) = \kappa_X + \delta P_p^X(\mathbf{R}) \quad (\text{Б14})$$

у розгляданому тут випадку неупорядкованого розчину. (В подальшому слід враховувати, що  $\sum_{p,R} P_p^X(\mathbf{R}) = 0$ .)

Згідно з термодинамічною теорією флуктуацій ймовірність  $w$  здійснення «флуктуацій концентрації»  $\{\delta P_p^X(\mathbf{R})\}$ , що «переводять» розчин в нерівноважний (флуктуаційний) стан оборотним чином, можна виразити (у відповідності з принципом Больцмана) за допомогою формули Ейнштейна [2, 128, 174]

$$w \sim \exp(-\delta R / (k_B T)), \quad (\text{Б15})$$

де  $k_B$  — постійна Больцмана,  $T$  — абсолютна температура розчину, а  $\delta R$  — пов'язана з виникненням флуктуацій  $\{\delta P_p^X(\mathbf{R})\}$  мінімальна зміна термодинамічного потенціалу твердого розчину втілення.

Наявність міжатомної взаємодії  $X$ - $X$  призводить до просторової



кореляції *термодинамічних* «флуктуацій концентрації» навіть в однорідному розчині. З досить великою точністю

$$\delta P_p^X(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X'}(\mathbf{k}) \approx \overline{\{\delta P_p^X(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X'}(\mathbf{k})\}}, \quad (\text{Б16})$$

де символ  $\overline{\{\dots\}}$  в правій частині означає статистичне усереднення по нормованому розподілу ймовірностей флуктуацій (Б15) для бінарного твердого розчину втілення [145].

При статистико-термодинамічному описі твердого розчину обмежимося наближенням самоузгодженого поля [143–147, 311, 313, 314]. В цьому наближенні для достатньо малих флуктуацій  $\{\delta P_p^X(\mathbf{R})\}$  на кристалографічно еквівалентних міжвузловинах зміна  $\delta R$  в  $\mathbf{k}$ -представленні [50, 145, 252, 311] можна записати у вигляді наступної білінійної форми [2, 128, 145, 150]:

$$\delta R \approx \frac{N_{u.c.}}{2} \sum_{p,p'=1}^j \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \tilde{W}_{pp'}(\mathbf{k}) \delta P_p^X(\mathbf{k}) \delta P_{p'}^X(\mathbf{k}), \quad (\text{Б17})$$

де

$$\tilde{W}_{pp'}(\mathbf{k}) = \tilde{w}_{pp'}(\mathbf{k}) + \{k_B T / [\kappa_X(1 - \kappa_X)]\} \delta_{pp'}, \quad (\text{Б18})$$

$$\delta P_p^X(\mathbf{k}) = (1/N_{u.c.}) \sum_{\mathbf{R}} \delta P_p^X(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}), \quad (\text{Б19})$$

$\tilde{w}_{pp'}(\mathbf{k}) \equiv \tilde{W}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k}) + \tilde{W}_{pp'}^{\emptyset\emptyset}(\mathbf{k}) - \tilde{W}_{pp'}^{X\emptyset}(\mathbf{k}) - \tilde{W}_{pp'}^{\emptyset X}(\mathbf{k})$  —  $\mathbf{k}$ -та фур'є-компонента енергій «змішання»  $X$  з  $\emptyset$  в розчині  $Me-X$ ;  $\delta_{pp'}$  — символ Кронекера.

Якщо представити, комплексні амплітуди  $\delta P_p^X(\mathbf{k})$  у вигляді  $\delta P_p^X(\mathbf{k}) = \delta P_p^X(\mathbf{k}) + i\tilde{\delta P}_p^X(\mathbf{k})$ , то розподіл ймовірностей значень амплітуд флуктуаційних хвиль концентрації, згідно з (Б15) і (Б17), можна апроксимувати нормальним (гаусівським) розподілом. Відповідно, оцінювання дійсних середніх значень

$$\overline{\{\delta P_p^{X'}(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X'}(\mathbf{k})\}} \quad \text{і} \quad \overline{\{\delta P_p^{X''}(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X''}(\mathbf{k})\}}$$

зводиться [174] до, обернення матриці  $\nu$ -го порядку, складеної із коефіцієнтів при  $\delta P_p^X(\mathbf{k})\delta P_{p'}^X(\mathbf{k})$  в (Б17). При цьому

$$\overline{\{\delta P_p^{X'}(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X'}(\mathbf{k})\}} \approx G(N_{u.c.})^{-1} k_B T \tilde{F}_{pp'}(\mathbf{k}). \quad (\text{Б20})$$

Елементи матриці  $\|\tilde{F}_{pp'}(\mathbf{k})\|$ , яка є оберненою до матриці  $\|\tilde{W}_{pp'}(\mathbf{k})\| \equiv \|\tilde{w}_{pp'}(\mathbf{k}) + k_B T \{\kappa_X(1 - \kappa_X)\}^{-1} \delta_{pp'}\|$ , можна представити у вигляді білінійної форми:

$$\tilde{F}_{pp'}(\mathbf{k}) = \sum_{w=1}^{v_i} \frac{\varphi_{pw}(\mathbf{k})\varphi_{p'w}^*(\mathbf{k})}{L_w(\mathbf{k})}, \quad (\text{Б21})$$

де для ермітової матриці  $\|\tilde{W}_{pp'}(\mathbf{k})\|$   $\varphi_{pw}(\mathbf{k})$  —  $p$ -та компонента нормованого на одиницю її  $w$ -го власного вектора, а  $L_w(\mathbf{k})$  — її власне значення. Із (Б18) видно, що набір векторів  $\{\|\varphi_{pw}(\mathbf{k})\|\}$  є також повним набором власних векторів для ермітової матриці  $\|\tilde{w}_{pp'}(\mathbf{k})\|$  фур'є-компоненти енергій «змішання», а власні значення  $\Lambda_w(\mathbf{k})$  цієї матриці пов'язані з  $L_w(\mathbf{k})$  слідуючим співвідношенням:

$$L_w(\mathbf{k}) = \Lambda_w(\mathbf{k}) + k_B T / [\kappa_X(1 - \kappa_X)]. \quad (\text{Б22})$$

Таким чином, з урахуванням (Б16) і (Б20)–(Б22),

$$\begin{aligned} \overline{\delta P_p^{X'}(\mathbf{k})\delta P_{p'}^X(\mathbf{k})} &\approx G(N_{u.c})^{-1} \kappa_X(1 - \kappa_X) \times \\ &\times \sum_{w=1}^{v_i} \varphi_{pw}(\mathbf{k})\varphi_{p'w}^*(\mathbf{k}) \{1 + \kappa_X(1 - \kappa_X)\Lambda_w(\mathbf{k})/k_B T\}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{Б23})$$

Нормуючий параметр  $G$  можна визначити за допомогою простого інтегрального співвідношення — «правила сум» (див., наприклад, [2, 50, 128, 130, 252, 313]), — котре для неупорядкованого розчину має наступний вигляд:

$$\sum_{\mathbf{k} \in BZ} R_{pp}^{XX}(\mathbf{k}) = N_{u.c} \kappa_X(1 - \kappa_X). \quad (\text{Б24})$$

Тут сумування по індексу  $p$  не проводиться, але проводиться сумування по всіх  $\mathbf{k}$  в першій  $BZ$  оберненого простору решітки розчинника. Приймаючи до уваги наближену рівність

$$R_{pp}^{XX}(\mathbf{k}) \approx N_{u.c} \overline{\delta P_p^X(\mathbf{k})\delta P_{p'}^{X'}(\mathbf{k})},$$

підставляючи замість  $\tilde{K}_{pp'}^{XX}(\mathbf{k})$  в (Б24) помножений на  $N_{u.c}$  вираз (Б23) (з  $p' = p$ ), сумуючи по  $p$  і зважаючи на ортонормованість векторів  $\{\|\varphi_{pw}(\mathbf{k})\|\}$  «поляризації» флуктуаційних хвиль концентрації:

$$\sum_{p=1}^{v_i} \varphi_{pw}^*(\mathbf{k})\varphi_{pw}(\mathbf{k}) = 1,$$

можна знайти

$$G^{-1} \approx (v_i N_{u.c})^{-1} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{w=1}^{v_i} k_B T \{k_B T + \kappa_X(1 - \kappa_X)\Lambda_w(\mathbf{k})\}^{-1}. \quad (\text{Б25})$$

Легко бачити, що в окремому випадку з  $v_i = 1$  (коли за визначенням  $\varphi_{pw}(\mathbf{k}) \equiv 1$ ,  $\Lambda_w(\mathbf{k}) \equiv \tilde{w}_{11}(\mathbf{k}) \equiv \tilde{w}(\mathbf{k})$  співвідношення (Б23) приймає вигляд відомої формули М. О. Кривоглаза [2, 128] (див. також [125,

130]). В той же час воно є більш зручним при оцінюванні ефектів близького порядку в бінарних розчинах втілення з  $v_i \geq 2$ , ніж формула, отримана Д. А. Бадалянном [150], для випадку «багатокомпонентних» твердих розчинів. Зазначимо також, що хоча при записуванні виразу для флуктуаційної зміни  $\delta R$  термодинамічного потенціалу розчину втілення використано наближення ССУП, в якому нехтується кореляцією в розташуванні атомів, метод флуктуаційних хвиль [2, 128, 150] дозволяє автоматично наближено врахувати кореляцію у виразі для рівноважного значення

$$\overline{\{\delta P_p^X(\mathbf{k}) \delta P_p^X(\mathbf{k})\}}$$

з точністю до членів, квадратичних (і більш високого порядку малості) за  $\Lambda_w(\mathbf{k})/(k_B T)$ .

За допомогою виразу (Б23), можна обчислити рівноважні значення структурного фактора  $K_{pp'}^{XX}(\mathbf{k})$  (Б7) і двочастинкового «корелятора»  $K_{pp'}^{XX}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  у взаємному розташуванні атомів, втілених в однотипні міжвузловини, а також встановити зв'язок інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань неупорядкованим сплавом втілення зі спектром  $\{\Lambda_w(\mathbf{k})\}$  і власними векторами  $\{|\varphi_{pw}(\mathbf{k})|\}$  матриці  $\{|\tilde{w}_{pp}(\mathbf{k})|\}$  ( $\forall \mathbf{k} \in BZ$ ) фур'є-компонент енергій «змішання» [2, 128].

Таким чином, усереднений по статистико-термодинамічному (зокрема, канонічному) ансамблю добуток  $\delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k})$ , де  $\delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) = \delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{B}) \equiv \delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{q})$  — фур'є-компонента просторових флуктуацій  $\{\delta c_p^X(\mathbf{R})\}$  випадкової функції  $c_p^X(\mathbf{R})$ , тепер можна апроксимувати наступним виразом (див. (Б7) і (Б23)):

$$\langle \delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) \delta \tilde{c}_p^X(\mathbf{k}) \rangle \approx N_{u.c} G \kappa_X (1 - \kappa_X) \times \\ \times \sum_{w=1}^{v_i} \varphi_{pw}(\mathbf{k}) \varphi_{pw}^*(\mathbf{k}) \{1 + \kappa_X (1 - \kappa_X) \Lambda_w(\mathbf{k}) / k_B T\}^{-1}. \quad (Б26)$$

Тут  $\Lambda_w(\mathbf{k})$  і  $\varphi_{pw}(\mathbf{k})$  —  $w$ -те власне значення і  $p$ -та компонента відповідального йому власного вектора (вектора «поляризації» флуктуаційної хвилі концентрації) матриці  $\|\tilde{w}_{pp}(\mathbf{k})\| \approx \|\tilde{W}_{pp}^{XX}(\mathbf{k})\|$  фур'є-компоненти енергій «змішання» (в основному енергій ефективної взаємодії атомів  $X-X$ ). Нормуючий параметр  $G(T, \kappa_X)$  визначається виразом (Б25), але в подальшому, як правило при розрахунках, маємо передумовою  $G \approx 1$  [2, 50, 128] (для розрахунку картин розподілу інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань в оберненому просторі знання її абсолютних значень і, отже, конкретного значення незалежної від  $\mathbf{k}$  величини  $G$  не є обов'язковим).

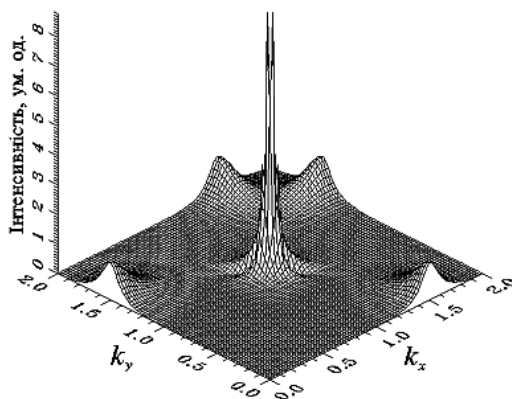
Застосовуючи (Б4), (Б5) та (Б26), можна побудувати картини розподілу інтенсивності дифузного розсіяння рентгенівських променів, теплових нейтронів або електронів як поблизу, так і вдалині від «вузлів» оберненого простору, наприклад, щільно впакованої решітки з ураху-

ванням як статичних зміщень іонів  $Me$  із вузлів його «середньої» решітки, так і близького порядку в заміщенні атомами  $X$  її октаедричних або тетраедричних міжвузловин. Порівняння результатів такого аналізу з експериментальними даними, зокрема, дозволяє робити висновки про адекватність моделі, прийнятої для напівемпіричного опису міжатомних взаємодій  $X-X$  в розчинах  $Me-X$ .

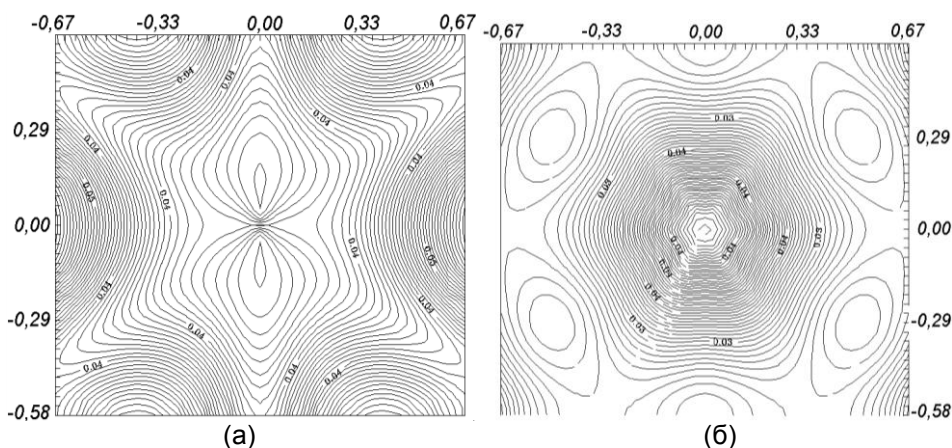
Як приклад розглянемо дифузне розсіяння нейтронів *неупорядкованими* (тобто без далекого атомного порядку) розчинами  $O$  і  $H$  на октаедричних міжвузловинах  $\alpha-Ti$  і ГЦУ- $Tc$ , відповідно, й розчинами  $\alpha-Y-H$  і  $\alpha-Sc-D$  з тетраедричною координацією втілених атомів ізотопів  $H$  [164–166, 251], а також розсіяння електронів розчинами  $N$  на октаедричних міжвузловинах  $\gamma-Fe$  і ГЦК- $Ni$  (рис. 23) [160]; для ГЦК-решітки  $v_{oct} = 1$  і  $v_{tet} = 2$ , а для ГЦУ-решітки  $v_{oct} = 2$  і  $v_{tet} = 4$ .

Зокрема, на рис. 24 представлено розраховані ізодифузні криві в площині  $k_z = 0$  для випадку розсіяння спотвореними (але ненапруженими ззовні) розчинами втілення  $\alpha-Ti-O$  і ГЦУ- $Tc-H$  (схильними до атомного впорядкування і розпаду, відповідно, [165, 166, 251] в «низькотемпературній» області).

Як відомо [2, 128], для розподілу інтенсивності безпосередньо поблизу «вузлів» оберненого простору розсіяння на неоднорідних спотвореннях кристалічної решітки розчинника грає основну роль порівняно з впливом на дифузне розсіяння ефектів близького порядку. Тому співставлення вельми різних ізодифузних кривих (поблизу  $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{B}$ ) для випадків розсіяння, наприклад, нейтронів неупорядкованими розчинами  $H$  на октаедричних міжвузловинах ГЦУ- $Tc$  (рис. 24б) і на тетраедрич-



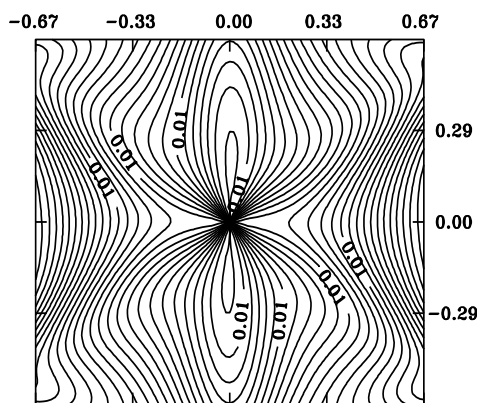
**Рисунок 23.** Інтенсивність (в умовних одиницях) дифузного розсіяння електронів в площині  $k_z = 2\pi/a_0$  в межах 1-ї ВЗ з центром у «вузловій» точці  $(1; 1; 1)2\pi/a_0$  оберненого простору спотвореним (але ненапруженим ззовні) твердим розчином втілення  $\gamma-Fe-N$  ( $\kappa_N = 0,1$ ,  $T = 1428$  К;  $f_{Fe}/f_N \approx 2,5$ ), що впорядковується. Подібна картина має місце для ГЦК- $Ni-N$  ( $\kappa_N = 0,03$ ,  $T = 760$  К;  $f_{Fe}/f_N \approx 2,634$ ) [160].



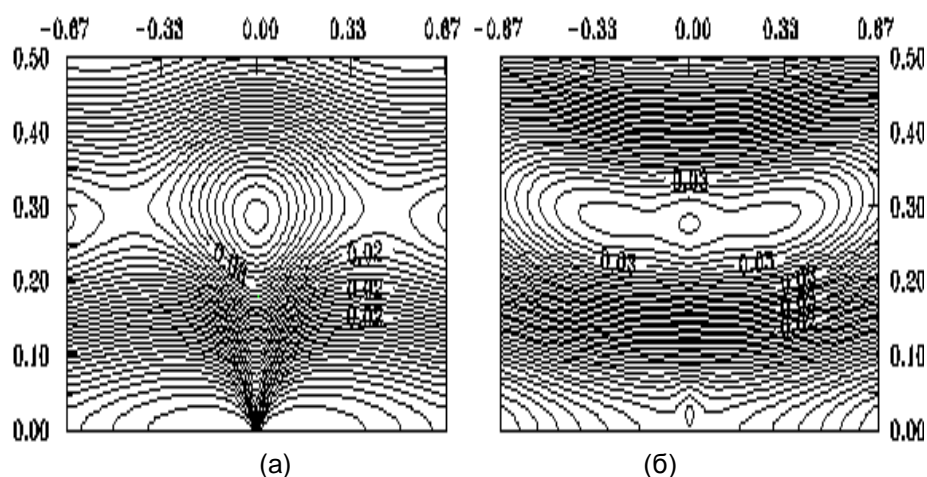
**Рисунок 24.** Ізодифузні криві в площині  $k_z = 0$  в межах 1-ї  $BZ$  з центром в початку системи координат для випадку розсіяння нейтронів неупорядкованими й спотвореними (але ненапруженими ззовні) розчинами втілення на октаедричних міжвузловинах ГЦУ-кристала: (а) —  $\alpha\text{Ti-O}$  ( $k_O = 1/12$ ,  $T = 623$  К); (б) — ГЦУ-Тс-Н ( $k_H = 0,05$ ,  $T = 298$  К).

них міжвузловинах  $\alpha\text{-Y}$  (рис. 25) демонструє можливість ідентифікації за картинами дифузного розсіяння фактичних позицій атомів втілення також в інших ГЦУ-металах.

Розчини ізотопів Н на тетраедричних міжвузловинах різних ГЦУ-рідкоземельних металів (РЗМ), таких, як  $\alpha\text{-Sc}$ ,  $\alpha\text{-Y}$ ,  $\alpha\text{-Ho}$ ,  $\alpha\text{-Lu}$ ,  $\alpha\text{-Er}$ ,  $\alpha\text{-Tm}$ , активно вивчаються як експериментально [224, 239, 243, 245, 315–319], так і теоретично [320–324], здебільшого завдяки цікавим особливостям, які спостерігаються на дифракційних картинах, зокре-

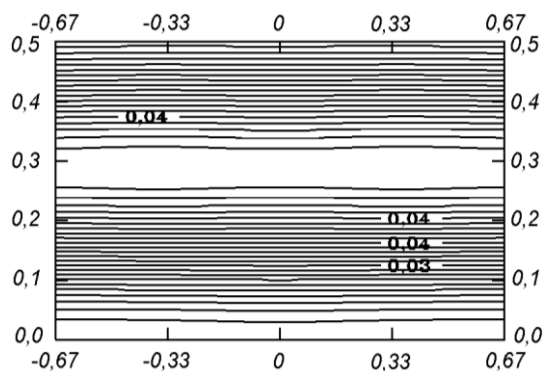


**Рисунок 25.** Те ж саме, що й на рис. 24, але для розчину Н на тетраедричних міжвузловинах ГЦУ- $\text{Y}$  ( $k_H = 0,025$ ,  $T = 298$  К).



**Рисунок 26.** Ізодифузні криві в площині  $k_y = 0$  в межах 1-ї  $BZ$  з центром в початку системи координат для випадку розсіяння нейтронів неупорядкованими спотвореними (але ненапруженими ззовні) розчинами втілення на тетраедричних міжвузловинах ГЦУ-кристала: (а) — ГЦУ- $Y-H$  ( $k_H = 0,025$ ,  $T = 298$  К); (б) — ГЦУ- $Sc-D$  ( $k_D = 0,025$ ,  $T = 303$  К).

ма, в площині  $\mathbf{k} = \{k_x; 0; k_z\}$  при дифузному розсіянні нейтронів такими твердими розчинами. Вид представлених на рис. 26 розрахованих ізодифузних кривих в площині  $k_y = 0$  для випадку розсіяння нейтронів розчинами  $\alpha Y-H$  та  $\alpha Sc-D$  і, зокрема, їх особливість на напрямку  $\Delta$  (між точками  $\Gamma$  і  $A$  1-ї  $BZ$ ) погоджується з експериментальними картинами для дифузного розсіяння нейтронів, отриманими в роботах [224, 239, 243, 245, 315] та ін. для систем ГЦУ-РЗМ- $H(D)$  (тут РЗМ = Lu, Y, Sc).



**Рисунок 27.** Ізодифузні криві в площині  $k_y = 0$  в 1-й  $BZ$  з центром в початку системи координат у випадку розсіяння нейтронів недеформованим (але напруженим ззовні) розчином втілення ГЦУ- $Sc-D$  ( $k_D = 0,025$ ,  $T = 303$  К).

Виділимо вплив деформаційних ефектів на представлений на рис. 26 розподіл інтенсивності дифузного розсіяння.

Припустимо, що в результаті деякої «компенсуючої» зовнішньої дії іони РЗМ не зміщені із вузлів (вихідної, «бездомішкової») ГЦУ-решітки  $Me$  навіть в присутності домішкових атомів втілення. Тоді як однорідна  $[\mathbf{u}^{\mu}(\mathbf{R})]_{\text{hom}}$  [311], так і неоднорідна  $\Delta_{\xi}^{\mu}(\mathbf{R})$  частини будь-якого із зміщень  $\mathbf{u}^{\mu}(\mathbf{R})$  іонів  $Me$  дорівнюють нулю, і

$$[\Delta_{\xi}^{\mu}(\mathbf{k})]_{\text{eq}} \equiv \mathbf{0}.$$

Отже, відсутня і деформаційна взаємодія втілених атомів усередині такого недеформованого (але напруженого) ГЦУ- $Me$ . Тоді

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{q}) = N_{\text{u.c.}} f_X^2 G_{\kappa_X}(1 - \kappa_X) \sum_{p,p'=1}^{v_i} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{h}_p^i - \mathbf{h}_{p'}^i\}) \times \\ \times \sum_{w=1}^{v_i} \varphi_{pw}(\mathbf{k}) \varphi_{p'w}^*(\mathbf{k}) / \{1 + \kappa_X(1 - \kappa_X) \Lambda_w^{\text{el}}(\mathbf{k}) / (k_B T)\}, \quad (\text{Б27})$$

де  $\{\Lambda_w^{\text{el}}(\mathbf{k})\}$  — спектр матриці фур'є-компонент енергій «змішання» атомів ізотопів Н з лише «електрохімічною» взаємодією між ними усередині неспотвореного ГЦУ- $Me$ .

Як видно з рис. 27, характерна особливість в розподілі інтенсивності дифузного розсіяння нейтронів на напрямку  $\Delta$  не зникла навіть при «виключенні» деформаційної взаємодії домішкових атомів втілення. Це свідчить про те, що «основний» механізм, котрий призводить до її виникнення, мабуть, зумовлений «електрохімічною» взаємодією D(H)–D(H) сильно розвинений близький порядок в розміщенні атомів D (H) по тетраедричних міжвузловинах ГЦУ-Sc (Y). В той же час неоднорідні деформаційні ефекти, індуковані D (H) в ГЦУ-Sc (Y), формують деталі ізодифузних контурів нелокалізованого розподілу інтенсивності дифузного розсіяння (рис. 26).

З іншого боку, співставлення з експериментальними картинками [224, 239, 243, 245, 315] розрахованих ізодифузних кривих, побудованих в площині  $k_y = 0$ , для випадків розсіяння нейтронів спотвореними (релаксувавшими; рис. 26) і неспотвореними (але напруженими ззовні; рис. 27) неупорядкованими розчинами втілення  $\alpha Y-H$  і  $\alpha Sc-D$  дозволяє висунути гіпотезу про те, що виявлене експериментально збільшення інтенсивності дифузного розсіяння нейтронів розчинами ГЦУ- $Me-D$  ( $Me = Lu, Sc, Y$ ) в околі точки (0 0 4/3) оберненого простору ГЦУ- $Me$  [224, 243, 245], певно, визначається міжатомними D–D кореляційними ефектами і не пов'язане з далеким атомним впорядкуванням в цих системах. Деформаційні ж ефекти, індуковані атомами D в ГЦУ- $Me$ , формують деталі ізодифузних контурів (нелокалізованого) розподілу інтенсивності.

## ДОДАТОК В. ПРО РЕЛАКСАЦІЮ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ І ЕЛЕКТРООПОРУ В СПЛАВАХ ВТІЛЕННЯ

Розглянемо кінетику релаксації близького порядку в твердому розчині втілення на прикладі сплаву  $\alpha\text{Lu-H(D,T)}$ .

Кінетику близького порядку ізотопів H (протію, дейтерію та тритію) в ГЦУ-лютеції було вивчено в роботі [235] за допомогою вимірювань залишкового питомого електроопору при ізотермічному ( $T = \text{const}$ ) відпалюванні двох зразків. Значення концентрацій водню (відношення  $c$  кількості атомів H до кількості атомів Lu) для цих зразків визначались за пониженням тиску в реакційному об'ємі під час навантаження та під час дегазації і становили:  $c=0,180$  та  $c=0,254$ . За іншою оцінкою  $c$  для цих двох зразків, яка була отримана з вимірювань питомого електроопору  $\rho$  під час загартування твердого розчину при 4,2 K та 296 K, концентрації виявилися рівними  $c_p=0,259$  та  $c_p=0,280$ , відповідно (тобто вищими за незалежну від температури границю розчинення,  $c^{\text{max}} \approx 0,20$ , в метастабільній низькотемпературній  $\alpha^*$ -фазі з наявністю близького порядку [224]).

Зміни питомого електроопору  $\rho(t, T)$  в сплаві  $\text{LuH}_c$  ( $c=0,180$  і  $c=0,254$ ) під час ізотермічного відпалювання протягом часу  $t$  спостерігалися при температурах від околу 150 K до 200 K. Було обчислено також значення ентальпії активації, 0,45 eV, яке відповідає ентальпії міграції атомів H, в інтервалі температур 160–190 K.

У міжвузловинному механізмі дифузії атомів H в ГЦУ-розчині  $\text{LuH}_c$  ( $0 \leq c \leq 0,5$ ) обернений час релаксації  $\tau_i^{-1}$  має бути пропорційним частоті стрибків атомів H  $\nu_{\text{H}_i}$  з ефективним фактором  $\chi_i$ :

$$\tau_i^{-1} = \chi_i(1 - c)\nu_{\text{H}_i}. \quad (\text{B1})$$

**ТАБЛИЦЯ 13.** Час релаксації, рівноважний залишковий питомий електроопір та різниця початкового і рівноважного залишкових питомих електроопорів ( $\rho_0 - \rho_\infty$ ) в рамках моделі кінетики першого порядку (див. (5.75)) для твердих розчинів  $\alpha\text{Lu-H}$  при різних температурах відпалювання.

Температура $T$ , K	$\text{LuH}_{0,180}$				$\text{LuH}_{0,254}$			
	Час релаксації $\tau_i$ , $10^4$ с	Рівноважний електроопір $\rho_\infty$ , мкОм·см	$\rho_0 - \rho_\infty$ , мкОм·см	Середньоквадратичне відхилення $\delta_{\rho_i}$ , мкОм·см	Час релаксації $\tau_i$ , $10^4$ с	Рівноважний електроопір $\rho_\infty$ , мкОм·см	$\rho_0 - \rho_\infty$ , мкОм·см	Середньоквадратичне відхилення $\delta_{\rho_i}$ , мкОм·см
161,8	$2,07 \pm 0,23$	$51,87 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,05$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \pm 0,17$	$66,39 \pm 0,04$	$1,76 \pm 0,04$	$5 \cdot 10^{-5}$
167,3	$1,01 \pm 0,07$	$52,95 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,03$	$7 \cdot 10^{-6}$	$0,72 \pm 0,08$	$67,63 \pm 0,04$	$1,69 \pm 0,05$	$8 \cdot 10^{-5}$
180,2	$0,12 \pm 0,02$	$56,33 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,05 \pm 0,01$	$71,41 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$3 \cdot 10^{-5}$



$v_{Hi}$  задається звичайним розподілом Больцмана,

$$v_{Hi} = v_{0i} \exp\{-E_{mi}/(k_B T)\}. \quad (B2)$$

В рівнянні (B2)  $E_{mi}$  — енергія активації міграції атомів H за  $i$ -тим «сценарієм». У випадку просторового розподілу атомів H по тетраедричних міжвузловинах, вона відповідає загальній енергії активації,  $E_{ai}$  ( $E_{ai} \approx E_{mi}$ ). Таким чином, температурна залежність  $\tau_i$  описується законом Арреніуса [224]:

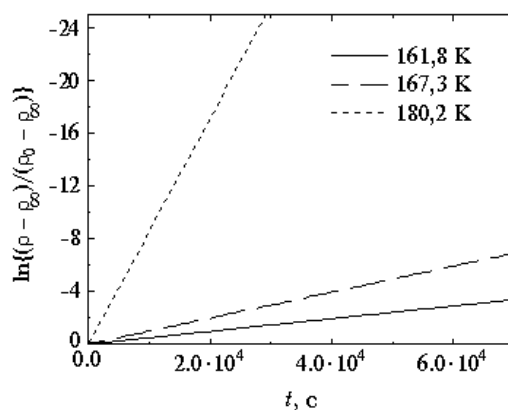
$$\tau_i = \tau_{0i} \exp\{E_{ai}/(k_B T)\}, \text{ причому } \tau_{0i} = \{\chi_i(1-c)v_{0i}\}^{-1}. \quad (B3)$$

Отже, застосовуючи приведені вище рівняння для часу релаксації (питомого електроопору), частоти стрибків (рухомості) атомів H та один із законів кінетики релаксації питомого електроопору (які в даному випадку не відрізняються від відповідних законів для твердих розчинів заміщення, — (5.75), (5.76), (5.79) або (5.80)), можна описати кінетику близького порядку ізотопів H (D, T) в ГЦУ-Lu [235].

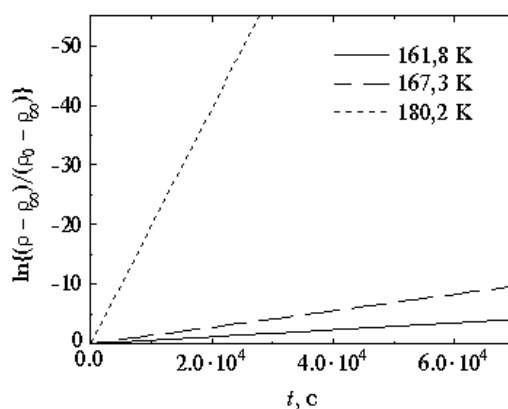
З експериментальних результатів в [235], було оцінено часи релаксації  $\{\tau_i\}$  для  $\text{LuH}_{0,180}$ ,  $\text{LuH}_{0,254}$  в рамках моделі кінетики першого та другого порядків (див. табл. 13 і 14, відповідно). Крім того, було отримано нормовані зміни питомого електроопору в цих твердих розчинах при даних температурах. Типові результати, представлені на рис. 28 і 29, свідчать про спадання нормованої зміни питомого електроопору зі спадаючою швидкістю, що прямує до асимптотичного зна-

**ТАБЛИЦЯ 14.** Час релаксації, рівноважний залишковий питомий електроопір та різниця початкового і рівноважного залишкових питомих електроопорів ( $\rho_0 - \rho_\infty$ ) в рамках моделі кінетики другого порядку ( $n = 2$  в (5.76)) для твердих розчинів  $\alpha\text{-Lu-H}$  при різних температурах відпалювання.

Температура $T, K$	$\text{LuH}_{0,180}$					$\text{LuH}_{0,254}$				
	Перший час релаксації $\tau_1, 10^4 \text{ c}$	Другий час релаксації $\tau_2, 10^4 \text{ c}$	Рівноважний електроопір $\rho_\infty, \text{ мкОм} \times \text{см}$	$\rho_0 - \rho_\infty, 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Середньоквадратичне відхилення $\delta_\rho, \text{ мкОм} \times \text{см}$	Перший час релаксації $\tau_1, 10^4 \text{ c}$	Другий час релаксації $\tau_2, 10^4 \text{ c}$	Рівноважний електроопір $\rho_\infty, \text{ мкОм} \times \text{см}$	$\rho_0 - \rho_\infty, 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Середньоквадратичне відхилення $\delta_\rho, \text{ мкОм} \times \text{см}$
161,8	$3,09 \pm 0,46$	$0,14 \pm 0,08$	$51,76 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,10$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \pm 1,09$	$0,57 \pm 0,08$	$66,04 \pm 0,12$	$1,67 \pm 0,12$	$4 \cdot 10^{-6}$
167,3	$2,52 \pm 0,54$	$0,08 \pm 0,03$	$52,67 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,16$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \pm 0,37$	$0,26 \pm 0,04$	$67,47 \pm 0,04$	$1,49 \pm 0,14$	$1 \cdot 10^{-5}$
180,2	$0,54 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,01$	$56,29 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$1 \cdot 10^{-7}$	$0,36 \pm 0,07$	$0,03 \pm 0,01$	$71,37 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,09$	$1 \cdot 10^{-6}$



(а)

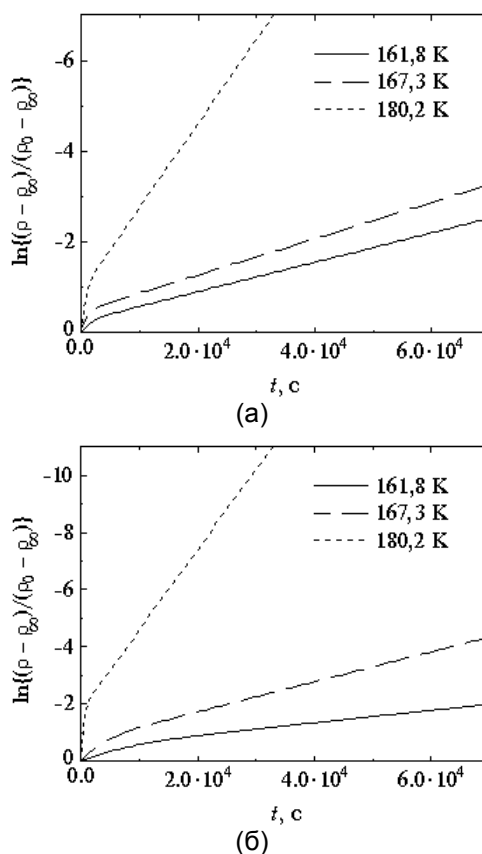


(б)

**Рисунок 28.** Залежність нормованої зміни залишкового питомого електроопору від часу ізотермічного відпалювання в рамках моделі кінетики першого порядку (див. (5.75)) для ГЦУ-твердих розчинів: (а) —  $\text{LuH}_{0,180}$ , (б) —  $\text{LuH}_{0,254}$  при вказаних температурах відпалювання.

чення, коли питомий електроопір набуває значення  $\rho_{\infty}(T, c)$  (при  $t \rightarrow \infty$ ; див. рис. 30). Зменшення питомого електроопору спричинено міграцією атомів Н для досягнення рівноважного близького порядку.

Обчисливши параметри  $\tau_{0i}$  і  $E_{ai}$  (див. табл. 15), було побудовано температурні залежності часів релаксації  $\tau$  (в рамках моделі кінетики першого порядку) і  $\tau_1, \tau_2$  (в рамках моделі кінетики другого порядку) при температурі відпалювання  $T$  для сплавів  $\text{LuH}_{0,180}$  і  $\text{LuH}_{0,254}$  (див. рис. 31). Обчислені значення енергії активації міграції  $\{E_a\}$  (0,13–0,49 еВ при  $T \in [160 \text{ K}, 180 \text{ K}]$ ; табл. 15) відрізняються від відносно високотемпературного ( $T \in [380 \text{ K}, 540 \text{ K}]$ ) значення [237] енергії активації дифузії атомів Н в низько концентрованому розчині  $\text{LuH}_{0,05}$ :  $E_a = 0,574 \pm 0,015$  еВ (див. бібліографію в [224]).

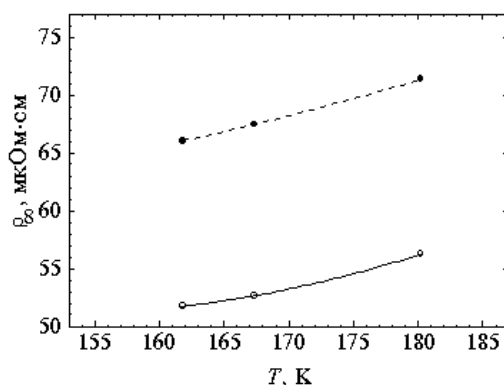


**Рисунок 29.** Залежність нормованої зміни залишкового питомого електроопору від часу ізотермічного відпалювання в рамках моделі кінетики другого порядку ( $n=2$  в (5.76)) для ГЦУ-твердих розчинів: (а) —  $\text{LuH}_{0,180}$ , (б) —  $\text{LuH}_{0,254}$  при вказаних температурах відпалювання.

Як і в [236], це зменшення величин  $\{E_{ai}\}$  може бути спричинено внеском тунельного механізму дифузії, який має місце переважно при нижчих температурах.

Дифузія атомів Н в Lu вивчалась також за допомогою вимірювань питомого електроопору при температурах від 135 К до 170 К в роботі [236]. «Фіксовані» загартуванням від 273,2 К неупорядковані атоми Н під час відпалювання при вищевказаних температурах здійснювали міграцію, сприяючи тим самим утворенню впорядкованих областей. В цій роботі було отримано ізотермічні криві залежності питомого електроопору від часу при різних температурах відпалювання в сплавах  $\text{LuH}_{0,06}$  і  $\text{LuH}_{0,12}$ .

Крім того, в [236] було отримано залежність оберненого часу релаксації залишкового питомого електроопору від температури відпалю-



**Рисунок 30.** Залежність рівноважного залишкового питомого електроопору від температури відпалу для твердих розчинів ГЦУ-LuH<sub>0,180</sub> (суцільна лінія) і LuH<sub>0,254</sub> (штрихова лінія).

вання цих сплавів. Швидкість спадання залишкового питомого електроопору виявилася залежною від швидкості впорядкування атомів Н. Отримані значення енергії активації міграції атомів Н в цих розчинах рівні  $0,428 \pm 0,003$  еВ і  $0,433 \pm 0,003$  еВ для LuH<sub>0,12</sub> і LuH<sub>0,06</sub>, відповідно. Енергія не залежала від Н-концентрації в рамках похибки експерименту.

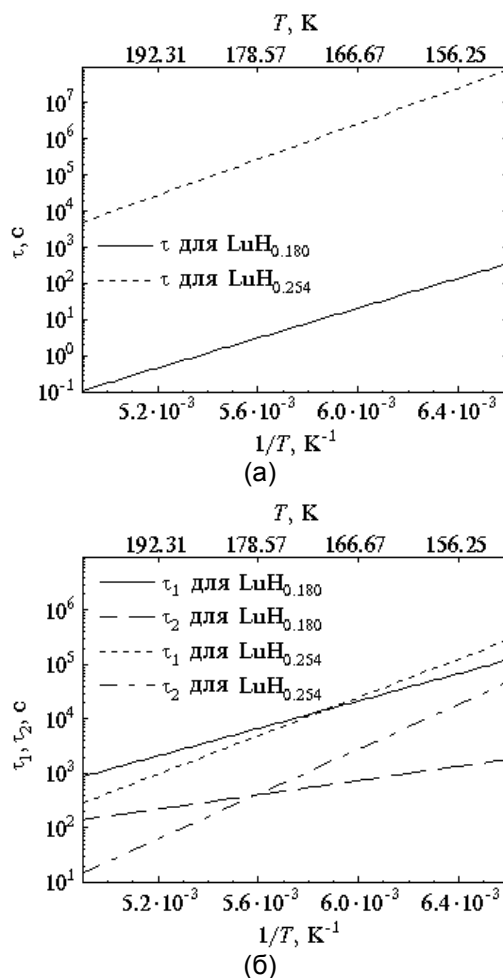
Графіки залежності нормованої зміни залишкового питомого електроопору в LuH<sub>0,06</sub> і LuH<sub>0,12</sub> (див. рис. 2, 3 в [236]) можна описати в рамках моделі кінетики 1-го й (краще) більш високого порядків.

При вказаних в [236] концентраціях Н гідрид не утворюється, і впорядкування атомів Н є спричиненим довготривалою дифузією, що спостерігалось в ефекті Горського [225, 237].

Звернімо також увагу на те, що експериментальні результати щодо залежності  $\rho = \rho(t)$ , отримані в роботі [235], для ГЦУ-твердих розчинів втілення Lu–H(D,T) було описано її авторами в рамках степеневі

**ТАБЛИЦЯ 15.** Параметри, отримані нелінійним методом найменших квадратів (за алгоритмом Левенберга–Марквардта [335–339]) в рамках моделей кінетики 1-го та 2-го порядків для двох ГЦУ-твердих розчинів  $\alpha$ Lu–H.

Сплав	Модель кінетики першого порядку		Модель кінетики другого порядку			
	Перед-експоненціальний параметр $\tau_0$ , с	Енергія активації міграції $E_a$ , еВ	Перший перед-експоненціальний параметр $\tau_{01}$ , с	Другий перед-експоненціальний параметр $\tau_{02}$ , с	Перша енергія активації міграції $E_{a1}$ , еВ	Друга енергія активації міграції $E_{a2}$ , еВ
LuH <sub>0,180</sub>	$8,59 \cdot 10^{-12}$	0,41	$6,02 \cdot 10^{-4}$	$8,77 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,13
LuH <sub>0,254</sub>	$4,05 \cdot 10^{-9}$	0,49	$6,68 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-9}$	0,35	0,41



**Рисунок 31.** Залежність часів релаксації залишкового питомого електроопору від оберненої температури відпалу в рамках моделі кінетики першого (а) та другого (б) порядків для ГЦУ-твердих розчинів Lu–Н.

( $1 < \gamma < 2,5$  в (5.80)) моделі кінетики близького порядку, яка, найбільш ймовірно, є обґрунтованою на великих часах (пізніх стадіях) процесу релаксації і/або при високих температурах. Ми ж зі свого боку пропонуємо описати ці експериментальні дані (і можливо дані в [236]) в рамках альтернативних кінетичних моделей першого ( $\gamma = 1$ ) та (краще) другого порядків, що є обґрунтованими, починаючи з малих часів (на ранніх стадіях) релаксації, коли внесок близького порядку (у координатному  $\alpha(r)$ -зображенні) в релаксацію  $\rho(t)$  може мати приблизно одноекспоненціальну або двоекспоненціальну поведінку (див. кінець розд. 5.2.1 й додаток Г).

Обчислені нами значення часів релаксації питомого електроопору (табл. 13, 14) для розчинів  $\text{LuH}_{0,180}$ ,  $\text{LuH}_{0,254}$  перевищують відповідні значення для  $\text{LuH}_{0,06}$ ,  $\text{LuH}_{0,12}$  в [236]. На наш погляд, це може бути спричинено тим, що в більш концентрованих твердих розчинах втілення близький порядок (просторові флуктуації концентрації) та його термодинамічні флуктуації можуть мати більш розвинений характер. Дійсно, відомо, що у висококонцентрованих твердих розчинах ГЦУ-Lu-N аномалія залежності похідної  $[\partial \rho_{\infty}(T, c)/\partial T]_{c=\text{const}}$  від температури  $T$  в межах температурного «сегмента» 160–190 К є яскравіше вираженою, ніж в низько концентрованих розчинах [224, 225, 238, 239, 240–248] (поряд із суттєвими особливостями дифузного розсіяння в цих розчинах; див. також [2, 128, 164, 166, 251]).

### ДОДАТОК Г. ДИFUZІЙНА РЕЛАКСАЦІЯ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ

Якщо розглянути двочастинкову кореляційну функцію  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$  — ймовірність одночасного (в момент часу  $t$ ) знаходження атомів сортів  $\alpha$  і  $\beta$  на відстані  $\mathbf{r}$  один від одного ( $\mathbf{r}$  — різниця радіус-векторів вузлів решітки Браве;  $\alpha, \beta = A, B$ ) для бінарного розчину заміщення  $A-B$ , то часова залежність її фур'є-компоненти

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}} P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

може бути представленою у вигляді (див. (5.51)) [213]:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = & a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t) + a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp(-2\lambda_2(\mathbf{k})t) + \\ & + a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp(-\lambda_1(\mathbf{k})t - \lambda_2(\mathbf{k})t), \end{aligned} \quad (\Gamma 1)$$

де  $\Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ , а  $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$  — рівноважне значення  $\mathbf{k}$ -тої фур'є-компоненти;

$$a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}), a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}), a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) —$$

коефіцієнти, що пов'язані зі значенням величини  $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$  в початковий момент часу  $t = 0$ , з якого починається процес релаксації. Із формули (Г1) слідує, що часова залежність власне фур'є-компоненти кореляційної функції носить релаксаційний характер. Величини

$$\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}^{-1}, \quad \{2\lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}, \quad \{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$$

являють собою часи дифузійних релаксацій концентраційних хвиль з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  трьох видів (інакше кажучи, «за трьома сценаріями»). Суттєвою є та обставина, що релаксація кожної моди в

$$\Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$$

відбувається незалежно одна від одної зі своїми часами релаксації (тобто за власним сценарієм). Цей останній висновок справедливий з точністю до апроксимації, що відповідає розчепленню тричастинкової кореляційної функції (5.32).

Розподіл інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань, обумовленого близьким порядком в бінарному твердому розчині, визначається виразом [212, 213, 252]:

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\alpha, \beta=A, B} f_{\alpha} f_{\beta} \Delta\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t), \quad (\Gamma 2)$$

де

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) = I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty),$$

$$I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta=A, B} f_{\alpha} f_{\beta} [ \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) - c_{\alpha} c_{\beta} ]$$

— інтенсивність дифузного розсіяння рівноважним твердим розчином,  $\mathbf{k}$  — хвильовий вектор, що характеризує відстань від точки вимірювання до найближчого вузла оберненої решітки монокристалу,  $f_{\alpha}$  і  $f_{\beta}$  — атомні фактори розсіяння компонентів  $\alpha$  і  $\beta$ , а  $c_{\alpha}$  і  $c_{\beta}$  — концентрації компонентів  $\alpha$  і  $\beta$ , відповідно.

У всіх реалістичних випадках бінарних розчинів заміщення виявляється справедливою нерівність

$$\frac{\lambda_1(\mathbf{k})}{\lambda_2(\mathbf{k})} \propto \frac{\exp(-E_{a1}/(k_B T))}{\exp(-E_{a2}/(k_B T))} \ll 1$$

(фактично через скільки-небудь помітне розходження енергій термічної активації  $E_{a1}$  і  $E_{a2}$  процесів релаксації за першим та другим «сценарієм», відповідно); напевно, воно забезпечується, якщо коефіцієнти дифузії обох компонентів істотно відрізняються [252]. Враховуючи цю обставину і підставляючи (Г1) у (Г2), отримуємо:

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \approx \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t), \quad (\Gamma 3)$$

що відповідає так званій моделі кінетики *першого* порядку, в якій точно  $\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k})$ , або

$$\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0) \approx A_1 \exp(-2\lambda_1(\mathbf{k})t) + A_2 \exp(-\lambda_2(\mathbf{k})t) \quad (\Gamma 4)$$

— для (більш реалістичної) кінетичної моделі *другого* порядку, в якій маємо передумовою нерівність  $\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k})$ , що дотримується менш жорстко ( $A_1, A_2$  — «вага» першого та другого сценаріїв релаксаційних

процесів, відповідно). Тоді для часів релаксації інтенсивності (в  $\mathbf{k}$ -зображенні) мають місце наступні наближені вирази:

$$\tau \approx 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})) \quad (\Gamma 5)$$

в рамках моделі кінетики першого порядку ( $\Gamma 3$ ) і

$$\tau_1 \approx 1/(2\lambda_1(\mathbf{k})), \quad \tau_2 \approx 1/\lambda_2(\mathbf{k}) \quad (\Gamma 6)$$

в рамках моделі кінетики другого порядку ( $\Gamma 4$ ).

Таким чином, в моделі кінетики першого порядку часова еволюція інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань (та близького порядку) характеризується одним часом релаксації ( $\Gamma 5$ ), а в моделі кінетики другого порядку — двома часами релаксації ( $\Gamma 6$ ).

Використовуючи експериментальні дані щодо інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань в кристалі, можна за допомогою формул ( $\Gamma 3$ ) або ( $\Gamma 4$ ) оцінювати часи релаксації  $\tau_i(\mathbf{k})$  (і, відповідно, мікроскопічні характеристики  $\lambda_i(\mathbf{k})$ ), й навпаки, за відомими із незалежних (приміром, резистометричних) експериментів часами релаксації визначити нормовану зміну інтенсивності  $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$  в рамках кінетичної моделі першого ( $\Gamma 3$ ) або другого ( $\Gamma 4$ ) порядків.

Однак слід відмітити, що обидві указані вище моделі не описують в повній мірі кінетику релаксації близького порядку бінарного сплаву. Для більш точного її опису слід користуватись моделлю кінетики третього порядку, яка передбачає наявність у виразі для  $\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, t)/\Delta I_{\text{diff}}(\mathbf{k}, 0)$  трьох експоненціальних доданків, а значить, і трьох часів релаксації [213].

Як було показано вище, для вивчення кінетики релаксації близького порядку (в  $\alpha(\mathbf{r})$ -зображенні) резистометричним методом (тобто за часовою залежністю питомого залишкового електроопору при ізотермічному відпалюванні твердого розчину) при певних припущеннях можна користуватись декількома кінетичними моделями (розд. 5.2.1).

Кінетична модель першого порядку з однократною поведінкою нормованої зміни питомого залишкового електроопору

$$\Delta \rho(t, T)/\Delta \rho_0(T) \approx \exp(-t/\tau(T)) \quad (\Gamma 7)$$

( $\Delta \rho(t, T) = \rho(t, T) - \rho_\infty(T)$ ,  $\Delta \rho_0(T) = \rho_0(T) - \rho_\infty(T)$ ; (5.75)) характеризується єдиним часом релаксації  $\tau(T)$ . В моделі кінетики другого порядку

$$\Delta \rho(t, T)/\Delta \rho_0(T) \approx A \exp(-t/\tau_1(T)) + (1 - A) \exp(-t/\tau_2(T)), \quad (\Gamma 8)$$

( $A$  — «вага» 1-го релаксаційного «сценарію»; див. (5.76), (5.77)) релаксація близького порядку відбувається одночасно за двома релаксаційними «сценаріями», які характеризуються своїми власними часами релаксації  $\tau_1(T)$  і  $\tau_2(T)$ .



Тож, експериментальне вимірювання питомого залишкового електроопору дає можливість оцінити часи його релаксації (в рамках кінетичної моделі першого або другого порядків), і навпаки, за відомими із незалежних (наприклад, дифракційних) експериментів часами релаксації визначити нормовану зміну питомого залишкового електроопору  $\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T)$  [214] в рамках однієї з двох, згаданих вище, моделей кінетики його релаксації.

Для точного опису кінетики релаксації близького порядку слід користуватись кінетичною моделлю більш високого порядку. Для бінарних розчинів, очевидно, такою моделлю може слугувати модель третього порядку, в рамках якої вираз для  $\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T)$  містить три експоненціальних доданки, і кінетика релаксації описується трьома релаксаційними часами («сценаріями») одночасно.

В роботі [343] було отримано експериментальні криві часової залежності питомого залишкового електричного опору для двох зразків сплаву заміщення ГЦК-Ni-11,8 ат. % Мо.

За допомогою чисельної обробки експериментальних точок (рис. 1 в [343]) нелінійним методом найменших квадратів, що базується на алгоритмі Левенберга-Марквардта [335-339], було оцінено підгоночні параметри в рамках кінетичних моделей першого (Г7) та другого (Г8) порядків (див. табл. 16 і 17, відповідно), в тому числі, часи релаксації питомого залишкового електроопору.

Середньоквадратичне відхилення  $\delta^2$  (табл. 16 і 17) апроксимуючої кривої від експериментальних точок визначалось за формулою

**ТАБЛИЦЯ 16.** Параметри, обчислені в рамках моделі кінетики 1-го порядку (Г7), для температур загартування  $T_q$  і відпалювання  $T_a$  двох зразків (див. рис. 1 в [343]) сплаву Ni-11,8 ат. % Мо ( $\mathfrak{R}^2$  — коефіцієнт кореляції).

Зразок	$T_q, ^\circ\text{C}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$\rho_\infty,$ мкОм·см	$\rho_0 - \rho_\infty,$ мкОм·см	$\tau, \text{с}$	$\mathfrak{R}^2$	$\delta^2,$ мкОм <sup>2</sup> ·см <sup>2</sup>
1	450	100	$37,44 \pm 0,002$	$-0,02 \pm 0,002$	$397 \pm 38$	0,94	$0,19 \cdot 10^{-5}$
2	450	100	$37,47 \pm 0,007$	$-0,02 \pm 0,006$	$577 \pm 161$	0,64	$1,89 \cdot 10^{-5}$
1	500	50	$37,50 \pm 0,001$	$-0,01 \pm 0,004$	$77 \pm 52$	0,32	$2,00 \cdot 10^{-5}$
2	500	50	$37,52 \pm 0,002$	$-0,02 \pm 0,003$	$391 \pm 72$	0,74	$1,72 \cdot 10^{-5}$
1	500	100	$37,45 \pm 0,002$	$-0,02 \pm 0,003$	$149 \pm 35$	0,81	$1,00 \cdot 10^{-5}$
2	500	100	$37,46 \pm 0,003$	$-0,03 \pm 0,005$	$244 \pm 43$	0,82	$2,96 \cdot 10^{-5}$
1	600	100	$37,47 \pm 0,003$	$-0,04 \pm 0,003$	$1198 \pm 183$	0,94	$2,28 \cdot 10^{-5}$
2	600	100	$37,51 \pm 0,002$	$-0,07 \pm 0,006$	$135 \pm 25$	0,94	$4,00 \cdot 10^{-5}$
1	650	50	$37,60 \pm 0,009$	$-0,04 \pm 0,008$	$1433 \pm 247$	0,78	$6,66 \cdot 10^{-5}$
2	650	50	$37,65 \pm 0,023$	$-0,06 \pm 0,022$	$3526 \pm 259$	0,91	$2,19 \cdot 10^{-5}$
1	700	100	$37,34 \pm 0,003$	$-0,02 \pm 0,003$	$238 \pm 22$	0,85	$0,63 \cdot 10^{-5}$
2	700	100	$37,35 \pm 0,002$	$-0,03 \pm 0,002$	$289 \pm 14$	0,95	$0,31 \cdot 10^{-5}$

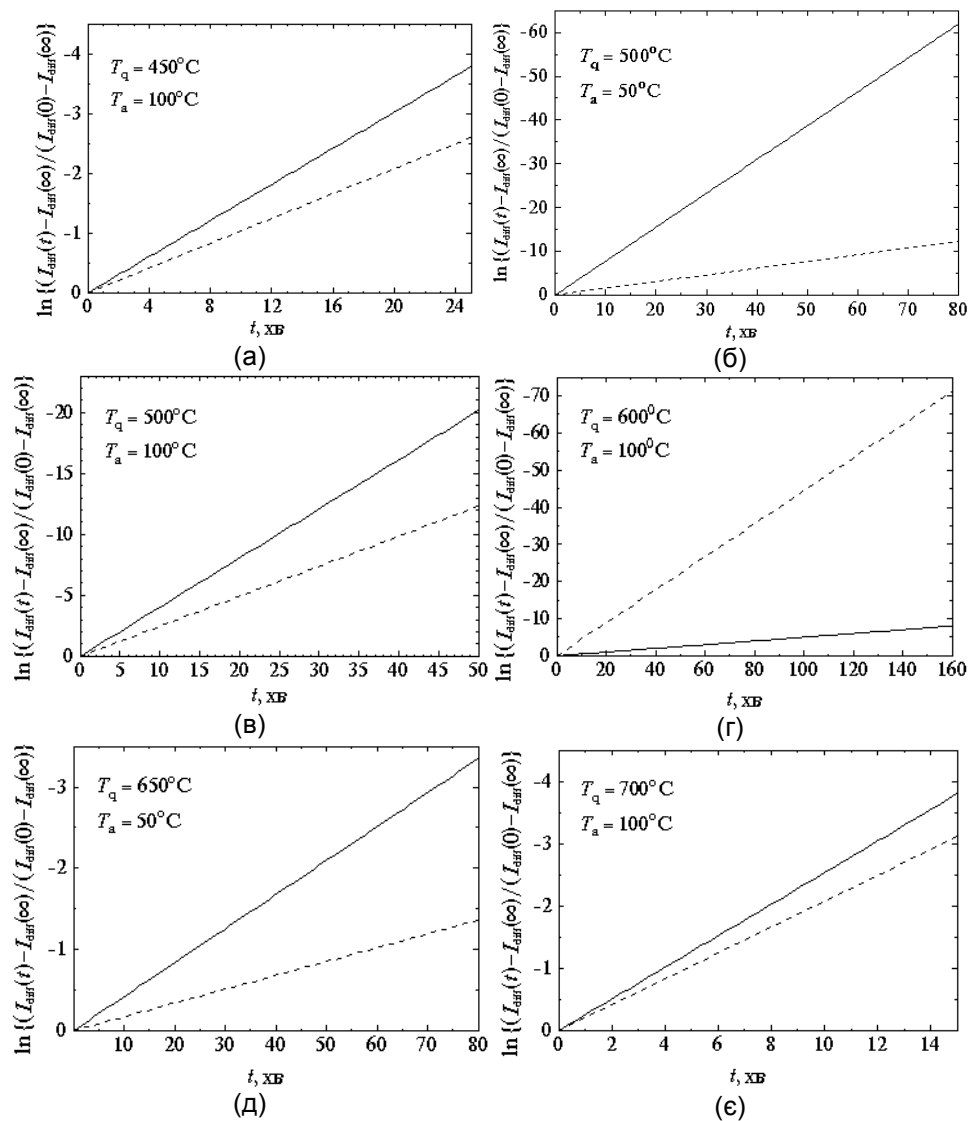
**ТАБЛИЦЯ 17.** Параметри, розраховані в рамках моделі кінетики 2-го порядку (Г8), для температур загартування  $T_q$  і відпалювання  $T_a$  двох зразків (див. рис. 1 в [343]) сплаву Ni–11,8 ат. % Мо ( $\mathcal{R}$  — коефіцієнт кореляції).

Зразок	$T_q, ^\circ\text{C}$	$T_a, ^\circ\text{C}$	$\rho_\infty,$ мкОм·см	$\rho_0 - \rho_\infty,$ мкОм·см	A	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	$\mathcal{R}^2$	$\delta^2,$ мкОм $^2$ ·см $^2$
1	450	100	$37,44 \pm$ $\pm 0,0004$	$-0,0156 \pm$ $\pm 0,0011$	0,5039	$397 \pm$ $\pm 38$	$397 \pm$ $\pm 38$	0,94	$0,25 \cdot 10^{-5}$
2	450	100	$37,47 \pm$ $\pm 0,0011$	$-0,0214 \pm$ $\pm 0,0053$	0,8406	$577 \pm$ $\pm 161$	$577 \pm$ $\pm 161$	0,64	$2,00 \cdot 10^{-5}$
1	500	50	$37,50 \pm$ $\pm 0,0010$	$-0,0106 \pm$ $\pm 0,0071$	0,5000	$77 \pm$ 52	$77 \pm$ 52	0,32	$2,00 \cdot 10^{-5}$
2	500	50	$37,53 \pm$ $\pm 0,0008$	$-0,0287 \pm$ $\pm 0,0037$	0,4775	$2563 \pm$ $\pm 704$	$110 \pm$ $\pm 35$	0,82	$1,00 \cdot 10^{-5}$
1	500	100	$37,45 \pm$ $\pm 0,0009$	$-0,0200 \pm$ $\pm 0,0004$	0,5000	$149 \pm$ $\pm 35$	$149 \pm$ $\pm 35$	0,81	$1,00 \cdot 10^{-5}$
2	500	100	$37,46 \pm$ $\pm 0,0014$	$-0,0316 \pm$ $\pm 0,006$	0,5000	$244 \pm$ $\pm 43$	$244 \pm$ $\pm 43$	0,82	$4,00 \cdot 10^{-5}$
1	600	100	$37,48 \pm$ $\pm 0,0008$	$-0,0500 \pm$ $\pm 0,0030$	0,6000	$2470 \pm$ $\pm 259$	$119 \pm$ $\pm 34$	0,98	$1,00 \cdot 10^{-5}$
2	600	100	$37,51 \pm$ $\pm 0,0011$	$-0,0800 \pm$ $\pm 0,0047$	0,2500	$1808 \pm$ $\pm 496$	$85 \pm 12$	0,98	$2,00 \cdot 10^{-5}$
1	650	50	$37,61 \pm$ $\pm 0,0160$	$-0,0655 \pm$ $\pm 0,0087$	0,7115	$2678 \pm$ $\pm 346$	$1 \pm 0$	0,84	$6,00 \cdot 10^{-5}$
2	650	50	$37,67 \pm$ $\pm 0,0008$	$-0,0904 \pm$ $\pm 0,0034$	0,8418	$6752 \pm$ $\pm 358$	$110 \pm$ $\pm 41$	0,96	$1,00 \cdot 10^{-5}$
1	700	100	$37,34 \pm$ $\pm 0,0005$	$-0,0410 \pm$ $\pm 0,0059$	0,5371	$596 \pm$ $\pm 51$	$31 \pm 7$	0,88	$0,60 \cdot 10^{-5}$
2	700	100	$37,36 \pm$ $\pm 0,0004$	$-0,0331 \pm$ $\pm 0,0016$	0,5002	$733 \pm$ $\pm 66$	$185 \pm$ $\pm 16$	0,95	$0,35 \cdot 10^{-5}$

$$\delta^2(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_{j=1}^{n^{\text{eff}}} w_j [\rho_j - f(t_j; \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p)]^2,$$

де  $n^{\text{eff}}$  — кількість експериментальних точок,  $p$  — число підгоночних параметрів,  $w_j$  — статистична вага  $j$ -ї точки (тут передбачається, що  $w_j=1$ , тобто кожна точка здійснює однаковий внесок),  $\rho_j$  —  $j$ -е експериментальне значення залишкового електроопору (залежної змінної),  $f$  — апроксимуюча функція, вид якої однозначно пов'язаний з виразами в правих частинах (Г7) або (Г8),  $t_j$  —  $j$ -е значення моменту часу експериментального вимірювання (незалежної змінної),  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_p$  — 1-й, 2-й, ...,  $p$ -й шукані параметри:  $\rho_\infty, \tau$  — у випадку моделі першого порядку ( $p=2$ ; табл. 16) і  $\rho_\infty, A, \tau_1, \tau_2$  — у випадку моделі другого порядку ( $p=4$ ; табл. 17).

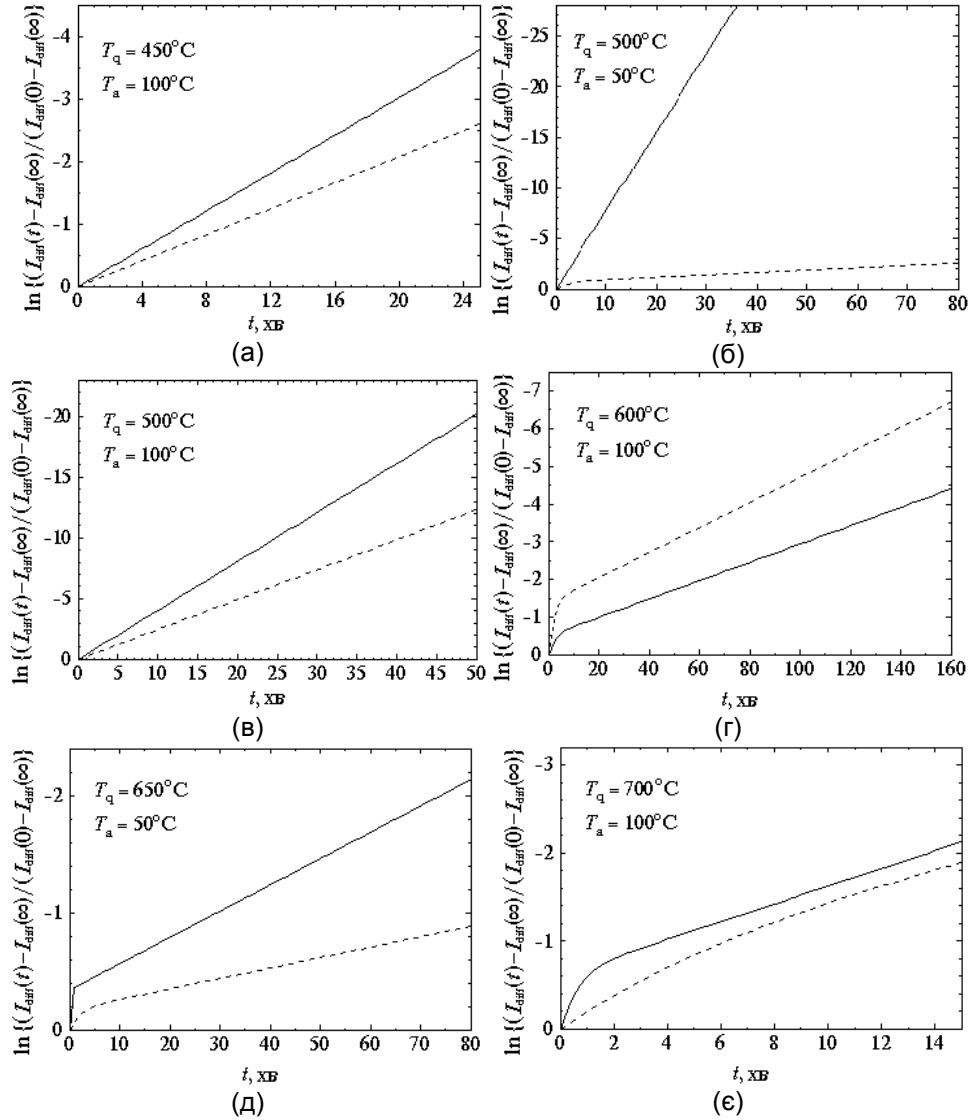
У припущенні про співпадання найбільших характерних часів релаксації дифузного розсіяння випромінювань (в  $\mathbf{k}$ -зображенні) з часами релаксації залишкового електроопору (в  $\alpha(\mathbf{r})$ -зображенні) [214] бу-



**Рисунок 32.** Часова залежність нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань (з  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$ ) в рамках моделі кінетики 1-го порядку для деяких температур загартування  $T_q$  і відпалювання  $T_a$  двох зразків (суцільна лінія — зразок 1, пунктирна лінія — зразок 2 (див. табл. 16)) сплаву заміщення ГЦК-Ni-11,8 ат.% Мо.

ло оцінено найбільші характерні часи релаксації для дифузного розсіяння.

Також було передбачено графіки часової залежності нормованої



**Рисунок 33.** Часова залежність нормованої зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань (з  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$ ) в рамках моделі кінетики 2-го порядку, для деяких температур загартування  $T_q$  і відпалювання  $T_a$  двох зразків (суцільна лінія — зразок 1, пунктирна лінія — зразок 2; див. табл. 17)) ГЦК-сплаву заміщення Ni-11,8 ат.% Мо.

зміни інтенсивності дифузного розсіяння випромінювань, що відповідає тій зірці хвильового вектора  $\mathbf{k}^*$ , яка домінує у відображенні структури близького порядку, при різних температурах загартування і відпалювання для сплаву ГЦК-Ni-11,8 ат.% Мо в рамках моделі кінетики першого (рис. 32) і другого (рис. 33) порядків. (Природно, що такий хвильовий вектор  $\mathbf{k}^*$  може і має бути визначеним лише дифракційними методами в незалежному експерименті.)

Критерієм відповідності цих графіків експериментальним точкам на рис. 1 в [343] може слугувати величина середньоквадратичного відхилення  $\delta^2$  (див. табл. 16, 17).

Підкреслимо ще раз, що вказані вище обидві моделі (1-го і 2-го порядків) описують (але не в повній мірі) кінетику релаксації близького порядку, принаймні, в (реалістичному, але граничному) випадку бінарного сплаву, що складається із компонентів з суттєво різними рухомостями.

Для більш строгого її опису слід користуватись («триекспонентною») моделлю 3-го порядку, в якій релаксаційна кінетика характеризується трьома «сценаріями» («паралельних» процесів, що протікають одночасно) і, відповідно, трьома часами релаксації.

З іншого боку, подальшому дослідженню підлягають можливі ефекти далекого атомного впорядкування (зокрема, утворення модульованих структур) при низьких температурах (в силу скінченності швидкості загартування), що також може проявлятися в кінетиці залишкового електроопору розглянутих сплавів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Київ: Наукова думка: 1983).
2. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Київ: Наукова думка: 1984).
3. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ*, **40**, № 6: 1812 (1961).
4. J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, **21**, No. 1: 24 (1950).
5. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publ. Co.: 1969).
6. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ*, **34**: 204 (1958).
7. С. В. Семеновская, А. Г. Хачатурян, *ФТТ*, **7**: 3220 (1965).
8. М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (Москва: Наука: 1967).
9. B. Borie and C. J. Sparks, Jr., *Acta Crystallogr. A*, **27**, No. 2: 198 (1971).
10. J. E. Tibbals, *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, No. 2: 111 (1975).
11. J. E. Gragg, Jr. and J. B. Cohen, *Acta Metall.*, **19**: 507 (1971).
12. P. Georgopoulos and J. B. Cohen, *J. Phys.*, **38**, C7: 191 (1977).
13. J. E. Gragg, Jr., M. Hayakawa, and J. B. Cohen, *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, No. 2: 59 (1973).
14. J. E. Epperson, P. Fyrnrohr, and C. Ortiz, *Acta Crystallogr. A*, **34**, No. 5: 667 (1978).
15. S. Lefebvre, F. Bley, M. Bessiere, M. Fayard, M. Roth, and J. B. Cohen, *Acta Cryst-*

- tallogr. A*, **36**, No. 1: 1 (1980).
16. B. Schönfeld, J. Traube, and G. Kostorz, *Phys. Rev. B*, **45**, No. 2: 613 (1992).
  17. M. P. Kulish, N. O. Melnikova, P. V. Petrenko, and V. G. Poroshin, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 9: 16 (1999).
  18. Z. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **15**, No. 12: 806 (1944).
  19. S. C. Moss, *J. Appl. Phys.*, **35**, No. 12: 3547 (1964).
  20. P. Bardhan and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A*, **32**, No. 4: 597 (1976).
  21. H. Chen, R. J. Comstock, and J. B. Cohen, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **9**: 51 (1979).
  22. D. K. Saha, K. Koga, and K. Ohshima, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **4**, No. 49: 10093 (1992).
  23. D. K. Saha and K. Ohshima, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, No. 24: 4099 (1993).
  24. D. K. Saha and K. Ohshima, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **7**, No. 17: 3203 (1995).
  25. M. Rodewald, K. Rodewald, P. De Meulenaere, and G. Van Tendeloo, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 21: 14173 (1997).
  26. H. Roelofs, B. Schönfeld, G. Kostorz, and W. Bührer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **187**, No. 1: 31 (1995).
  27. P. Füllrohr, J. E. Epperson, and V. Gerold, *Zs. Metallkunde*, **71**, No. 6: 403 (1980).
  28. H. Suzuki, J. Harada, T. Nakashima, and K. Adachi, *Acta Crystallogr. A*, **38**, No. 4: 522 (1982).
  29. B. Mozer, D. T. Keating, and S. C. Moss, *Phys. Rev. B*, **175**, No. 3: 868 (1968).
  30. J. Vrijen and S. Radelaar, *Phys. Rev. B*, **17**, No. 2: 409 (1978).
  31. W. Wagner, R. Poerschke, A. Axmann, and D. Schwahn, *Phys. Rev. B*, **21**, No. 8: 3087 (1980).
  32. J. Aalders, C. Van Dijk, and S. Radelaar, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **14**, No. 12: 2801 (1984).
  33. А. А. Кацнельсон, В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, О. В. Крисько, *Вестник МГУ*, **3**, № 2: 55 (2000).
  34. В. М. Силонов, С. Ю. Родин, *Вестник МГУ* (1996), 25 с. (Рук. деп. в ВИНТИ 11.06.96, № 1952–В96).
  35. В. М. Силонов, С. Ю. Родин, у кн.: *Структур. основы модиф. матер. методами нетрадиц. технол. (4 Межгос. семин. МНТ–IV, Обнинск, 17–19 июня 1997 г.)* (Обнинск: 1997), с. 110.
  36. В. М. Силонов, С. Ю. Родин, *Физ. мет. металловед.*, **86**, № 2: 67 (1998).
  37. G. J. Stanisiz, J. Soltys, and J. M. Holeyder, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, No. 36: 6327 (1989).
  38. В. Г. Порошин, Н. П. Кулиш, П. В. Петренко, Н. А. Мельникова, С. П. Репецкий, *Физ. мет. металловед.*, **87**, № 2: 65 (1999).
  39. R. V. Chepulskii, *Solid State Communs.*, **115**, No. 9: 497 (2000).
  40. M. B. Stearns, *Phys. Rev.*, **129**, No. 3: 1136 (1963).
  41. А. А. Кацнельсон, Ю. И. Устиновщиков, *ФММ*, **46**, № 3: 649 (1978).
  42. Ф. А. Сидоренко, В. Я. Эльнер, Б. В. Рыженко, П. В. Гельд, *ФТТ*, **21**, № 4: 1216 (1979).
  43. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах* (Москва: Наука: 1977).
  44. W. Schmatz, *Neutron Diffraction* (Ed. H. Dachs) (Berlin, Heidelberg, New York: Springer–Verlag: 1978).
  45. M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A*, **35**, No. 5: 745 (1979).
  46. M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A*, **35**, No. 5: 975 (1979).
  47. В. Семеновская, А. И. Китайгородский, А. А. Смирнова, *Кристаллография*, **23**, № 2: 299 (1978).
  48. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: Физматгиз: 1958).
  49. Т. Муто, Ю. Такаги, *Теория явлений упорядочения в сплавах* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1959).

50. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
51. D. de Fontaine, *Solid State Physics* (Eds. H. Ehrenreich, F. Seits, and D. Turnbull) (New York: Academic Press: 1979), vol. **34**, p. 73.
52. М. А. Матыгина, А. А. Смирнов, *Вопр. физ. мет. металловед.* (Изд. АН УССР: 1964), № 19, с. 136.
53. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ*, **32**, № 6: 1368 (1957).
54. P. C. Clapp and S. C. Moss, *Phys. Rev.*, **142**: 418 (1966).
55. S. C. Moss and P. C. Clapp, *Phys. Rev.*, **171**, No. 3: 764 (1968).
56. S. Wilkins, *Phys. Rev. B*, **2**, No. 10: 3935 (1970).
57. А. С. Лашко, *Вопр. физ. мет. металловед.* (Изд. АН УССР: 1962), № 15, с. 80.
58. E. Metcalfe and J. A. Leake, *Acta Metall.*, **23**, No. 9: 1135 (1975).
59. K. Oshima, D. Watanabe, and J. Harada, *Acta Crystallogr. A*, **32**, No. 5: 883 (1976).
60. S. Lefebvre, F. Bley, M. Fayard, and M. Roth, *Acta Metall.*, **29**: 749 (1981).
61. S. Lefebvre, F. Bley, and P. Cenedese, *Mat. Res. Sos. Symp. Proc.*, **21**: 369 (1984).
62. P. Cenedese, F. Bley, and S. Lefebvre, *Mat. Res. Sos. Symp. Proc.*, **21**: 351 (1984).
63. K. Adachi and T. Nakashima, *J. Phys. Soc. Japan*, **40**: 25 (1976).
64. T. Nakashima, Mizunos, T. Iso, Satok. J. Hitani, and K. Adachi, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**: 187 (1977).
65. J. Vrijen, *Diffuse Neutron Scattering Study of Clustering in Cu–Ni Alloys* (ECN report: 1977).
66. F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrac, P. Cenedese, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2329 (1989).
67. F. Klaiber, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *Acta Crystallogr. A*, **43**: 525 (1987).
68. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B*, **17**, No. 7: 2926 (1978).
69. A. Finel, *Thuse* (Paris: Univ. Pierre et Marie Curie: 1986).
70. V. Gerold and J. Kern, *Acta Crystallogr. A*, **40**: C432 (1984).
71. F. Livet, *Acta metall.*, **35**: 2915 (1987).
72. В. И. Богданов, Д. Л. Фукс, А. В. Михайлов, Л. Б. Протопопова, *Физ. мет. металловед.*, **52**, № 2: 345 (1981).
73. A. O. E. Animalu and V. Heine, *Phil. Mag.*, **12**: 1249 (1965).
74. A. O. E. Animalu, *Proc. Roy. Soc.*, **294**: 376 (1966).
75. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения* (Москва: Мир: 1971), т. 1.
76. Л. Тот, *Карбиды и нитриды переходных металлов* (Москва: Мир: 1974).
77. Р. Андриевский, Я. Уманский, *Фазы внедрения* (Москва: Наука: 1977).
78. А. А. Кацнельсон, П. П. Сафронов, В. Г. Моисеенко, В. М. Силюнов, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 1: 110 (1977).
79. Л. А. Сафронова, А. А. Кацнельсон, С. В. Свешников, Ю. М. Львов, *Физ. мет. металловед.*, **43**, № 1: 76 (1977).
80. C. M. Van Baal, *Physica*, **64**, No. 3: 571 (1973).
81. Z. Racz and M. F. Collins, *Phys. Rev. B*, **21**, No. 1: 229 (1980).
82. N. S. Golosov, L. E. Popov, and L. Ya. Pudan, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, No. 7: 1149 (1973).
83. R. Kirkuchi, *J. Chem. Phys.*, **60**, No. 3: 1071 (1974).
84. J. W. Cahn and R. Kirkuchi, *Acta Metall.*, **27**, No. 8: 1329 (1979).
85. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Modulated Structures* (New York: AIP Conf. Proc.: 1979), No. 53, p. 133.
86. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, *ФТТ*, **13**, № 2: 381 (1971).
87. S. V. Semenovskaya, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**, No. 1: 291 (1974).
88. S. V. Semenovskaya and D. M. Umidov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**, No. 2: 627 (1974).
89. V. T. Bublik, S. S. Gorelik, A. A. Zaitsev, and A. Y. Polyakov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **66**, No. 2: 427 (1974).
90. V. T. Bublik, M. B. Karman, V. F. Kleptsin, and V. N. Leikin, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **32**, No. 2: 631 (1975).

91. V. T. Bublik and A. A. Zaitsev, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **39**, No. 1: 345 (1977).
92. V. T. Bublik, *Kristall und Technik*, **12**, No. 8: 849 (1977).
93. С. В. Семеновская, А. А. Смирнова, А. И. Китайгородский, *Кристаллография*, **23**, № 1: 99 (1978).
94. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы* (Москва: Наука: 1971).
95. M. Doiyama, T.-M. Wang, M. Shimotomai, and T. Iwata, *Mater. Sci. Forum*, **15/18**: 1305 (1987).
96. S. V. Divinski and L. N. Larikov, *Met. Phys. Adv. Tech.*, **17**: 1009 (1999).
97. В. И. Гоманьков, И. М. Пузей, В. Н. Сигаев, Е. В. Козис, Е. И. Мальцев, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, № 7: 1458 (1972).
98. X. Jiang, G. E. Ice, C. J. Sparks, L. Robertson, and P. Zschack, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 5: 3211 (1996).
99. J. L. Robertson, G. E. Ice, C. J. Sparks, X. Jiang, P. Zschack, F. Bley, S. Lefebvre, and M. Bessiere, *Phys. Rev. Let.*, **82**, No. 14: 2911 (1999).
100. Y. Austin Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **10**, No. 5: 513 (1989).
101. F. Bley, P. Cenedese, and S. Lefebvre, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **21**: 355 (1984).
102. P. Cenedese, F. Bley, and S. Lefebvre, *Acta Crystallogr. A*, **40**: 228 (1984).
103. F. Bley, P. Guyot, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **33**, No. 7: 1235 (1985).
104. R. J. Wakelin and E. L. Yates, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B*, **66**: 221 (1953).
105. J. Paulevй, D. Dautreppe, J. Laugier, and Neel, *J. Phys. Radium*, **23**: 841 (1962).
106. M. Roth, A. Chamberod, and L. Billard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **7**: 104 (1978).
107. H. Ferjani, *Thèse de 3ème cycle* (Paris: Univ. P. et M. Curie: 1978).
108. W. Bendick and W. Pepperhoff, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**: 57 (1981).
109. V. G. Vaks and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**: 1351 (1991).
110. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadyay, and M. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**: 408 (2001).
111. И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Киев: Наукова думка: 1985).
112. И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Киев: Наукова думка: 1991).
113. И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, В. И. Вараницкий, *УФЖ*, **29**, № 9: 1389 (1984).
114. З. А. Гурский, В. И. Вараницкий, *Физ. мет. металловед.*, **57**, № 5: 883 (1984).
115. И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, Я. Г. Чушак, *УФЖ*, **33**, № 1: 134 (1988).
116. Л. И. Ястребов, А. А. Кацнельсон, *Основы одноэлектронной теории твердого тела* (Москва: Наука: 1981).
117. F. Solal, R. Caudron, F. Ducastelle, A. Finel, and A. Loiseau, *Phys. Rev. Let.*, **58**, No. 21: 2245 (1987).
118. D. Schryvers and S. Amelinckx, *Acta Metall.*, **34**: 43 (1986).
119. K. Oshima and J. Harada, *Acta Crystallogr. A*, **32**: 883 (1976).
120. M. Bessiere, Y. Calveyrac, S. Lefebvre, D. Gratias, and P. Cenedese, *J. Physique*, **47**: 1961 (1986).
121. K. Ohshima, D. Watanabe, and J. Harada, *Acta Crystallogr. A*, **32**: 883 (1976).
122. J. Kulik, S. Takeda, and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **35**: 1137 (1987).
123. J. Kulik, D. Gratias, and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **40**, No. 13: 8607 (1989).
124. S. Banerjee, K. Urban, and M. Wilkens, *Acta Metall.*, **32**: 299 (1984).
125. R. V. Chepulsii, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, No. 7: 1505 (1998).
126. М. А. Кривоглаз and А. А. Смирнов, *The Theory of Order—Disorder in Alloys* (London: McDonald: 1964).
127. М. А. Кривоглаз, *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals* (New York: Plenum: 1969).
128. М. А. Кривоглаз, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons—Fluctuations in Solids* (Berlin: Springer: 1996).
129. R. V. Chepulsii and V. N. Bugaev, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**: 1469 (1998).



130. R. V. Chepul'skii and V. N. Bugaev, *Solid State Commun*, **105**, No. 10: 615 (1998).
131. R. V. Chepul'skii and V. N. Bugaev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**: 7309 (1998).
132. R. V. Chepul'skii and V. N. Bugaev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**: 7327 (1998).
133. R. V. Chepul'skii, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**: 1473 (1998).
134. R. V. Chepul'skii, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 8645 (1999).
135. V. N. Bugaev and R. V. Chepul'skii, *Acta Crystallogr. A*, **51**, No. 4: 456 (1995).
136. V. N. Bugaev and R. V. Chepul'skii, *Acta Crystallogr. A*, **51**, No. 4: 463 (1995).
137. R. V. Chepul'skii, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 8661 (1999).
138. R. V. Chepul'skii, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 13: 8606 (2000).
139. М. А. Кривоглаз, С. П. Репецкий, *Физ. мет. металловед.*, **32**, № 5: 899 (1971).
140. R. Brout, *Phys. Rev.*, **115**, No. 4: 824 (1959).
141. R. Brout, *Phys. Rev.*, **118**, No. 4: 1009 (1960).
142. R. Brout, *Phys. Rev.*, **122**, No. 2: 469 (1961).
143. R. Brout, *Phase Transitions* (New York—Amsterdam: University of Brussels: 1965).
144. A. G. Khachaturyan, *Phys. Status Solidi (b)*, **60**, No. 1: 9 (1973).
145. A. G. Khachaturyan, *J. Prog. Mat. Sci.*, **22**, No. 1/2: 1 (1978).
146. F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys* (New York: Elsevier: 1991).
147. D. de Fontaine, *Solid State Physics* (Eds. H. Ehrenreich, F. Seits, and D. Turnbull) (New York: Academic Press: 1994), vol. **47**, p. 33.
148. D. de Fontaine, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, No. 8: 1285 (1973).
149. S. V. Semenovskaya, *Phys. Status Solidi (b)*, **87**, No. 2: 733 (1978).
150. Д. А. Бадалян, *ФТТ*, **21**, № 7: 2017 (1979).
151. W. Schweika and H. Haubold, *Phys. Rev. B*, **37**, No. 16: 9240 (1988).
152. B. Schönfeld, L. Reinhard, G. Kostorz, and W. Bührer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **148**, No. 2: 457 (1988).
153. L. Reinhard, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 4: 1727 (1990).
154. L. Reinhard, J. L. Robertson, S. C. Moss, G. E. Ice, P. Zschack, and C. J. Sparks, *Phys. Rev. B*, **45**, No. 6: 2662 (1992).
155. L. Reinhard, B. Schönfeld, G. Kostorz, and W. Bührer, *Z. Metallkd.*, **84**, No. 4: 251 (1993).
156. В. Б. Молодкин, В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофизика*, **14**, № 10: 42 (1992).
157. B. Schönfeld, H. Roelofs, A. Malik, G. Kostorz, J. Plessing, and H. Neuhäuser, *Acta Mater.*, **44**, No. 1: 335 (1996).
158. S. Y. Yu, B. Schönfeld, and G. Kostorz, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 14: 8535 (1997).
159. M. S. Blanter and A. G. Khachaturyan, *Metall. Trans. A.*, **9**, No. 6: 753 (1978).
160. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофизика*, **14**, № 10: 14 (1992).
161. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsynman, *Proc. 3rd International Conf. 'High Nitrogen Steels 93'* (Kiev: IMPh: 1993), vol. **1**, p. 106.
162. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsynman, *Proc. 3rd International Conf. 'High Nitrogen Steels 93'* (Kiev: IMPh: 1993), vol. **1**, p. 114.
163. V. M. Nadutov, V. A. Tatarenko, C. L. Tsynman, and K. Ullakko, *Металлофиз. новейшие технол.*, **16**, № 8: 34 (1994).
164. V. A. Tatarenko and C. L. Tsynman, *Solid State Ionics*, **101–103**: 1061 (1997).
165. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 11: 9 (1997).
166. В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 3: 25 (1998).
167. C. Wolverton and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 6867 (1995).
168. D. Le Bolloc'h, R. Caudron, and A. Finel, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 5: 2801 (1998).
169. I. Tsatskis, *Phys. Lett. A*, **241**, No. 1–2: 110 (1998).
170. I. Tsatskis, *Preprint cond-mat/9801089*: 1998.
171. С. Штейнберг, *Изв. вузов. Физика*, **30**, № 3: 86 (1987).
172. Д. Бадалян, А. А. Мурадян, Д. К. Мелик-Вартанян, *Изв. вузов. Физика*, **31**, № 8:

- 62 (1988).
173. Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах* (Москва: Наука: 1989).
  174. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1 (том V)* (Москва: Наука: 1976).
  175. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamysenko, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **18**, No. 8: 1641 (1988).
  176. C. Wolverton and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **52**: 8813 (1995).
  177. C. Wolverton, A. Zunger, and B. Schönfeld, *Solid State Commun.*, **101**: 519 (1997).
  178. D. O. Christy and G. L. Hall, *Phys. Rev.*, **132**, No. 5: 1958 (1963).
  179. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (Cambridge: University Press: 1952).
  180. E. A. Guggenheim, *Mixtures* (Oxford: Clarendon Press: 1952).
  181. C. Bichara, C. Bergman, J. P. Gaspard, and J. C. Mathieu, *Scr. Metall.*, **16**, No. 10: 1121 (1982).
  182. V. I. Tokar, I. V. Masanskii, and T. A. Grishchenko, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, No. 50: 10199 (1990).
  183. I. V. Masanskii, V. I. Tokar, and T. A. Grishchenko, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 9: 4647 (1991).
  184. R. A. Tahir-Kheli, *Phys. Rev.*, **188**, No. 3: 1142 (1969).
  185. J. M. Sanchez, *Physica A*, **111**: 200 (1982).
  186. V. Pierron-Bohnes, S. Lefebvre, M. Bessiere, and A. Finel, *Acta Metall.*, **38**, No. 12: 2701 (1990).
  187. A. Finel, *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations* (Eds. P. E. A. Turchi and A. Gonis) (New York: Plenum: 1994), p. 495.
  188. J. M. Sanchez, V. Pierron-Bohnes, and F. Mejia-Lira, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 6: 3432 (1995).
  189. V. Gerold and J. Kern, *Acta Metall.*, **35**, No. 2: 393 (1987).
  190. N. Metropolis, A. W. Rozenbluth, M. N. Rozenbluth, A. N. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, No. 6: 1087 (1953).
  191. *Методы Монте-Карло в статистической физике* (Ред. К. Биндер) (Москва: Мир: 1979).
  192. K. Binder, *Festkorperprobleme*, **26**: 133 (1986).
  193. K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction* (Berlin: Springer: 1988).
  194. R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**, No. 6: 988 (1951).
  195. N. S. Golosov, L. E. Popov, and L. Ya. Pudan, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, No. 7: 1157 (1973).
  196. R. Kikuchi and H. Sato, *Acta Metall.*, **22**, No. 9: 1099 (1974).
  197. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A*, **128**, No. 2: 334 (1984).
  198. T. Mohri, J. M. Sanchez, and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **33**, No. 8: 1463 (1985).
  199. D. de Fontaine, A. Finel, and T. Mohri, *Scripta metall.*, **20**, No. 7: 1045 (1986).
  200. D. Le Bolloc'h, A. Finel, and R. Caudron, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 18: 12082 (2000).
  201. I. R. Yukhnovskii, Z. A. Gurskii, and Ya. G. Chushak, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **163**: 107 (1991).
  202. P. Gehlen and J. B. Cohen, *Phys. Rev.*, **139**, No. 3A: 844 (1965).
  203. J. E. Gragg, Jr., P. Bardhan, and J. B. Cohen, *Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors* (Eds. R. E. Mills, E. Ascher, and R. I. Jaffee) (New York: McGraw-Hill: 1971), p. 309.
  204. T. L. Polgreen, *Acta Metall.*, **33**, No. 2: 185 (1985).
  205. S. H. Rahman and M. Rodewald, *Acta Crystallogr. A*, **51**, No. 2: 153 (1995).
  206. S. H. Rahman, *Acta Crystallogr. A*, **49**: 68 (1993).
  207. U. Gahn and W. Pitsch, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2455 (1989).
  208. U. Gahn and W. Pitsch, *Acta Metall.*, **37**, No. 2: 391 (1989).

209. C. P. Herrero, L. Urrerra, and R. Ramirez, *Chem. Phys. Lett.*, **183**, No. 3–4: 199 (1991).
210. X. Гулд, Я. Тобочник, *Компьютерное моделирование в физике. Часть Вторая* (Москва: Мир: 1990).
211. И. Н. Кидин, М. А. Штремель, *Физ. мет. металловед.*, **11**, вып. 5: 641 (1961).
212. А. Г. Хачатурян, *ФТТ*, **9**, № 9: 2594 (1967).
213. А. Г. Хачатурян, *ФТТ*, **11**, № 12: 3534 (1969).
214. H. E. Cook, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, No. 10: 2427 (1969).
215. F. Bleuy, Z. Amilius, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, **36**, No. 7: 1643 (1988).
216. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Ю. С. Уманский, *ФТТ*, **12**, № 4: 975 (1970).
217. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, *ФТТ*, **12**, № 12: 3632 (1970).
218. A. Caplain, and W. Chambron, *Acta Metall.*, **25**: 1001 (1977).
219. H. E. Cook, D. de Fontaine, and J. E. Hilliard, *Acta Metall.*, **17**, No. 6: 765 (1969).
220. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ*, **5**: 1115 (1957).
221. F. Zernike, *Physica*, **7**: 565 (1940).
222. C. B. Walker and D. T. Keating, *Phys. Rev.*, **130**: 1726 (1963).
223. H. E. Cook, *Acta Metall.*, **18**: 297 (1970).
224. P. Vajda, *Hydrogen in Rare-Earth Metals, Including  $RH_{2+x}$  Phases*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring) (Amsterdam: Elsevier Science B.V.: 1995), vol. **20**, Chap. 137, p. 207.
225. Yuh Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, in *Springer Series in Materials Science* (Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag: 1993), vol. **21**.
226. C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, and V. Pierron-Bohnes, *Acta Metall.*, **33**, No. 3: 369 (1985).
227. B. Sitaud and O. Dimitrov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**: 7061 (1990).
228. М. А. Штремель, Ф. Ф. Сатдарова, *Физ. мет. металловед.*, **27**: 396 (1969).
229. W. Pьschl and H. P. Aubauer, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **102**: 447 (1980).
230. G. Bessenay, *Doctoral Dissertation* (Paris: Univ. of Paris VI: 1986).
231. A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York: Academic Press: 1972).
232. E. Balanzat and J. Hillairet, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**: 1977 (1981).
233. A. Schulze and K. Льске, *Acta Metall.*, **20**: 529 (1972).
234. P. L. Rossiter and P. Wells, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **4**: 354 (1971).
235. P. Jung and R. Лдссер, *J. Alloys & Compounds*, **190**: 25 (1992).
236. K. Yamakawa and H. Maeta, *Defect and Diffusion Forum*, **143–147**: 933 (1997).
237. J. Вцлkl, H. Wipf, B. J. Beaudry, and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Stat. Solidi (b)*, **144**: 315 (1987).
238. J. N. Daou, A. Lucasson, and P. Lucasson, *Solid State Communs*, **19**: 895 (1976).
239. J. P. Burger, J. N. Daou, A. Lucasson, P. Lucasson, and P. Vajda, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **143**: 111 (1985).
240. J. E. Bonnet, D. K. Ross, D. A. Faux, and I. S. Anderson, *J. Less-Common. Metals*, **129**: 287 (1987).
241. T. H. Metzger, P. Vajda, and J. N. Daou, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **143**: 129 (1985).
242. O. Blaschko, G. Krexner, J. Pleschiutchnig, G. Ernst, J. N. Daou, and P. Vajda, *Phys. Rev. B*, **39**, No. 9: 5605 (1989).
243. O. Blaschko, G. Krexner, J. N. Daou, and P. Vajda, *Phys. Rev. Letters*, **55**, No. 26: 2876 (1985).
244. J. Pleschiutchnig, W. Schwarz, O. Blaschko, P. Vajda, and J. N. Daou, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 6: 5139 (1991).
245. O. Blaschko, *J. Less-Common. Metals*, **172–174**: 237 (1991).
246. P. Vajda, J. P. Daou, J. P. Burger, K. Kai, K. A. Gschneidner, Jr., and I. J. Beaudry, *Phys. Rev. B*, **34**, 5154: (1986).
247. J. N. Daou and P. Vajda, *Ann. chim. (Fr.)*, **13**, No. 7: 567 (1988) (in French).

248. J. N. Daou, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, and J. P. Burger, *Phil. Mag. A*, **53**: 611 (1986).
249. H. Chen and J. B. Cohen, *J. Physique*, **38**, C7: 314 (1977).
250. Э. В. Козлов, В. М. Дементьев, Н. М. Кормин, Д. М. Штерн, *Структуры и стабильность упорядоченных фаз* (Томск: Изд-во Том. ун-та: 1994).
251. V. A. Tatarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, No. 5: 469 (2001).
252. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
253. A. Kerrache, H. Bouzara, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, and M. A. Khan, *Computational Materials Science*, **17**: 324 (2000).
254. Р. В. Чепульський, *Нові аналітичні наближення у теорії близького порядку бінарних сплавів* (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: ІМФ НАН України: 1998).
255. K. S. Singwi and A. Sjölander, *Phys. Rev.*, **120**, No. 4: 1093 (1960).
256. М. А. Кривоглаз, С. П. Репецкий, *ФТТ*, **8**, № 10: 2908 (1966).
257. М. О. Кривоглаз, С. П. Репецкий, *УФЖ*, **11**: № 11: 1215 (1966).
258. S. Asenov, T. Ruskov, T. Tomov, and I. Spirov, *Phys. Lett. A*, **79**, No. 4: 349 (1980).
259. J. G. Mullen, *Phys. Lett. A*, **79**, No. 5/6: 457 (1980).
260. W. Petry, G. Vogl, and W. Mansel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, No. 23: 1862 (1980).
261. M. Ait-Salem, T. Springer, A. Heidemann, and B. Alefeld, *Phil. Mag. A*, **39**, No. 6: 797 (1979).
262. F. Pröbst, F. E. Wagner, and M. Karger, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**, No. 9: 2081 (1980).
263. G. Gultz, A. Heidemann, H. Mehrer et al., *Phil. Mag. A*, **41**, No. 5: 723 (1980).
264. Т. Шпрингер, у кн.: *Динамические свойства твердых тел и жидкостей* (Москва: Мир: 1980), с. 335.
265. S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, and C. Vogl, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 9: 5313 (1983).
266. J. Bardeen and C. Herring, in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (London: John Wiley: 1952), p. 261.
267. M. C. D. Ure and P. A. Flinn, *Phys. Rev. B*, **15**, No. 3: 1261 (1977).
268. J. Vrijen, J. Aalders, C. Van Dijk, and S. Radelaar, *Phys. Rev. B*, **22**, No. 4: 1503 (1980).
269. W. Wagner, R. Poerschke, and H. Wollenberger, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **12**, No. 3: 405 (1982).
270. D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **23**, No. 5: 553 (1975).
271. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Кристаллография*, **5**, № 1: 71 (1960).
272. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, *Физ. мет. металловед.*, **26**, № 6: 1064 (1968).
273. П. Ш. Дажаев, А. А. Кацнельсон, *Физ. мет. металловед.*, **30**, № 3: 663 (1970).
274. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, М. Д. Кондратьева, Г. П. Ревкевич, *Физ. мет. металловед.*, **35**, № 2: 355 (1968).
275. А. А. Кацнельсон, *Изв. вузов. Физика*, № 10: 17 (1971).
276. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Кристаллография*, **16**, № 6: 1259 (1971).
277. H. E. Cook, *Mater. Sci. Eng.*, **25**: 127 (1976).
278. H. Chen and J. B. Cohen, *Acta Metall.*, **27**, No. 4: 603 (1979).
279. И. А. Данилюк, *Физ. проч. и пластич. матер. (Тез. докл. 14 Междунар. конф., 27–30 июня 1995)* (Самара: 1995), с. 443.
280. С. Dimitrov, A. Z. Menshikov, and A. E. Teplykh, *Ann. Phys. (Fr.)*, **22**, No. 3: 145 (1997).
281. J. K. Okamoto, C. C. Ahn, and B. Fultz, *J. Appl. Phys.*, **77**, No. 9: 4380 (1995).
282. B. Fultz and H. H. Harndeh, *Hyperfine Interact.*, **45**, No. 1–4: 55 (1989).
283. H. Reichert, V. N. Bugaev, O. Shchyglo, A. Schöps, Y. Sikula, and H. Dosch, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, No. 23: 236105 (2001); H. Reichert, V. Bugaev, O. Shchyglo, A. Schöps, I. Ramsteiner, Y. Sikula, H. Dosch, and V. Honkimäki, *Phys. Rev. Lett.*, **88**,

- No. 20: 209604 (2002).
284. P. L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys* (Cambridge: Cambridge Univ. Press: 1987).
  285. W. Pfeiler, *Acta Metall.*, **36**: 2417 (1988).
  286. W. Wagner, R. Poerschke, and H. Wollenberger, *Phil. Mag. B*, **43**: 345 (1981).
  287. S. Radelaar, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**: 1375 (1966).
  288. M. Afyouni, V. Pierron-Bohnes, and M. C. Cadeville, *Acta Metall.*, **37**, No. 9: 2339 (1989).
  289. Ge Yu, K. Lüke, and W. Kohl, *Progr. Nat. Sci.*, **5**, No. 4: 450 (1995).
  290. M. Migschitz and W. Pfeiler, in: *Stability of Materials, Series B: Physics* (Eds. A. Gonis, P. E. A. Turchi, and J. Kudrnovsky) (New York: Plenum Press: 1996), vol. **355**, p. 713.
  291. M. Migschitz, F. Langmayr, and W. Pfeiler, *Mat. Sci. Eng. A*, **177**: 217 (1994).
  292. W. Kohl, R. Scheffel, H. Heidseik, and K. Lüke, *Acta Metall.*, **31**: 1895 (1983).
  293. J. Hillairet, *Defect and Diffusion Forum*, **66–69**: 1015 (1989).
  294. F. Langmayr, *Diploma Thesis* (University of Vienna: 1988).
  295. J. C. Parlebas and F. Gautier, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**: 1044 (1974).
  296. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**, Part 1: 183 (2001).
  297. V. A. Tatarenko and T. M. Radchenko, *Вісник Черкаського університету, Фізика (Bulletin of Cherkasy State University, Physics)*, **36–37**: 249 (2001–2002).
  298. R. Kozubski and M. C. Cadeville, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **18**: 2569 (1988).
  299. H. Sato and R. Kikuchi, *Acta Metall.*, **24**: 797 (1976).
  300. R. W. Cahn, *Acta Metall.*, **35**: 2737 (1987).
  301. S. Shankar and L. L. Seigle, *Metall. Trans. A*, **9**: 1467 (1978).
  302. K. Maier, H. Mehrer, E. Lessman, and W. Schüle, *Phys. Stat. Solidi (b)*, **78**: 689 (1976).
  303. W. Gust, M. B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, and B. Predel, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **64**: 187 (1981).
  304. H. W. Allison and H. Samelson, *J. Appl. Phys.*, **30**: 1419 (1959).
  305. M. M. P. Janssen, *Metall. Trans.*, **4**: 1623 (1973).
  306. N. Njah, *Thesis* (Paris: University of Paris: 1989).
  307. Г. Циглер, *Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды* (Москва: Мир: 1966).
  308. И. Дьярмати, *Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы* (Москва: Мир: 1974).
  309. N. L. Peterson, *J. Nucl. Mater.*, **69/70**: 3 (1978).
  310. R. V. Chepulskii and V. A. Tatarenko, *Phil. Mag. A*, **81**, No. 2: 311 (2001).
  311. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
  312. М. А. Кривоглаз, Тю Хао, *Металлофизика. Сер. Дефекты и свойства кристаллической решетки* (Киев: Наукова думка: 1968), вып. 24, с. 63.
  313. А. А. Кацнельсон, А. И. Олемской, *Микроскопическая теория неоднородных структур* (Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та: 1987).
  314. Ю. В. Шулепов, Е. В. Аксененко, *Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения* (Киев: Наукова думка: 1981).
  315. J. E. Bonnet, D. K. Ross, D. A. Faux, and I. S. Anderson, *J. Less-Common. Metals*, **172–174**, Part B: 485 (1991).
  316. F. H. Spedding and B. J. Beaudry, *J. Less-Common. Metals*, **25**, No. 1: 61 (1971).
  317. B. J. Beaudry and F. H. Spedding, *Metal. Trans. B*, **6**: 419 (1975).
  318. L. Lichty, R. J. Schoenberger, D. R. Togerson, and R. G. Barnes, *J. Less-Common. Metal.*, **129**, Part 1: 31 (1987).
  319. D. Khatamian and F. D. Manchester, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, **9**, No. 3: 252, 307

- (1988).
320. C. Koudou, C. Minot, and C. Demangeat, *Europhys. Lett.*, **13**, No. 3: 263 (1990).
  321. B. J. Min and K.-M. Ho, *Phys. Rev. B*, **40**, No. 11: 7532 (1989).
  322. S. E. Weber, Feng Liu, S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Less-Common Metals*, **172–174**, Part B: 485 (1991).
  323. Feng Liu, M. Challa, S. N. Khanna, and P. Jena, *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 1396 (1989).
  324. F. Cordero, *Phys. Rev. B*, **47**: 7674 (1993).
  325. G. E. Ice and C. J. Sparks, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 9: 17 (2000).
  326. R. V. Chepulsii, J. B. Staunton, E. Bruno, B. Ginatempo, and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B*, **65**: 064201-1 (2001).
  327. R. V. Chepulsii, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: L193 (2002).
  328. P. A. Flinn, *Phys. Rev.*, **104**: 350 (1956).
  329. В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 11: 60 (1999).
  330. V. A. Tatarenko, *Defect and Diffusion Forum*, **194–199**, Part 2: 1793 (2001).
  331. M. S. Blanter, *Phys. Status Solidi (b)*, **181**, No. 2: 377 (1994).
  332. R. V. Chepulsii and V. A. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, No. 20: 209603 (2002).
  333. M. J. Portmann, B. Schönfeld, G. Kostorz, and F. Altorfer, *Phys. Rev. B*, **65**: 024110 (2001).
  334. М. А. Кривоглаз, Тю Хао, *Металлофизика. Сер. Дефекты и свойства кристаллической решетки* (Киев: Наукова думка: 1968), вып. 24, с. 84.
  335. Nelder and Mead, *Computer Journal*, **7**: 308 (1965).
  336. Spiegel, *Mathematical Handbook* (New York: McGraw-Hill Book Company: 1990).
  337. Seber and Wild, *Nonlinear Regression* (New York: John Wiley & Sons: 1989).
  338. Press et al., *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (New York: Cambridge University Press: 1988).
  339. R. I. Shrager, *Communications of the ACM*, **15**: 41 (1972).
  340. В. И. Гоманьков, Е. В. Козис, И. М. Пузей, Е. И. Мальцев, *Докл. IV Всес. совещ. по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов (Томск, сент. 1972 г.)* (Ред. В. Е. Панин, Н. В. Никитина) (Томск: ТГУ: 1974), ч. I, с. 164.
  341. Ю. Л. Родионов, Г. Г. Исфандияров, О. С. Сарсенбин, *Физ. мет. металловед.*, **48**, вып. 5: 979 (1979).
  342. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Abstracts of Fifth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy (Lufthansa Training Center, Seeheim, Germany, May 21–25, 2002)* (Mainz: Universitdt Mainz: 2002), P-47.
  343. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, С. П. Репецкий, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 5: 691 (2002).
  344. Т. М. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Acta Cryst. A*, **58**, Suppl.: 319 (2002).
  345. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (Москва: Мир: 1978), т. 1.
  346. D. de Fontaine and H. E. Cook, *Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors* (Eds. R. E. Mills, E. Ascher, and R. I. Jaffee) (New York: McGraw-Hill: 1971), p. 257.
  347. H. Ackermann, S. Crusius, and G. Inden, *Acta metall.*, **34**, No. 12: 2311 (1986).