ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 4 (1997) с. 544–550

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 4 (1997) p. 544–550

ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ НЕВПОРЯДКОВАНОГО СПЛАВУ. ОБЧИСЛЕННЯ ВНЕСКУ ТЕПЛОВИХ КОЛИВАНЬ АТОМІВ

З. Гурський, А. Мигаль
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
Україна, UA–290011, Львів, вул. Свєнціцького, 1
(Отримано 23 вересня 1996)

Розвинено підхід до проблеми обчислення вільної енергії бінарного невпорядкованого сплаву, коли явним чином враховуються теплові коливання атомів. Запропоновано спосіб, який дає змогу у статистичній сумі сплаву виконати точно усереднення за коливними ступенями вільности. У ґаусовому наближенні методу колективних змінних розрахована статистична сума сплаву. Показано, що у вільній енергії сплаву є члени, зумовлені взаємозв'язком конфіґураційних та коливних ступенів вільности. Інакше кажучи, у таких членах конфіґураційні та коливні ефекти не можна розділити.

Ключові слова: статистична сума, вільна енергія, теплові коливання атомів, конфіґураційні та коливні ступені вільности.

PACS number(s): 65.50.+m, 63.50.+x, 63.70.+h

I. ВСТУП

Дослідження термодинамічних властивостей невпорядкованих сплавів на мікроскопічному рівні належить до тих актуальних проблем фізики твердого тіла та матеріялознавства, які й досі не вирішені. Завдання значно ускладнюється, якщо взяти до уваги ще й теплові коливання атомів сплаву [1].

Теорія теплових коливань ідеальної ґратки та впливу фононів на різні фізичні властивості кристалів добре розвинена [2, 3]. Побудовано загальні схеми послідовного врахування ангармонічних ефектів (фонон–фононної взаємодії) та взаємодій фононів з іншими елементарними збудженнями, що є у ґратці, див., наприклад, [2].

Успіхи у вивченні коливних властивостей невпорядкованих систем із топологічним (структурним) безладом чи безладом типу заміщення набагато скромніші, незважаючи на тривалу історію [4–6].

У дослідженнях динаміки ґратки невпорядкованих систем можна виділити два методи: аналітичний та числовий. Перший пов'язаний з теоретичними розрахунками величин, які самоусереднюються. До них належить густина фононних станів. Її легко обчислити, якщо відома фононна функція Ґріна. Для пошуку усередненої за конфіґураціями чи термодинамічно функції Ґріна невпорядкованих систем є різні методи, огляд яких є, наприклад, у [4, 5].

Серед праць цього напрямку слід виділити доробок школи І.Вакарчука [7, 8]. Автори [7, 8] досліджували топологічно невпорядковані багатосортні системи атомів з парною міжатомною взаємодією у d-вимірному просторі. Розвинена техніка пошуку усереднених за конфіґураціями двочасових температурних функцій Ґріна, полюси яких визначають спектр фононних збуджень [7]. Проаналізовано загасання цих збуджень на флюктуаціях атомних густин.

В основі числових методів дослідження теплових коливань ґратки невпорядкованих сплавів є використання методу молекулярної динаміки та теореми про кількість від'ємних власних значень матриці, див. [6, 9].

Кожен підхід має свої позитивні властивості та недоліки. Наприклад, у числових методах не виникає питання про врахування ангармонізму, однак є ерґодична проблема та питання про обчислення термодинамічних властивостей (вільної енергії тощо) невпорядкованих систем [5, 6, 9].

В аналітичних методах традиційно обмежуються гармонічним наближенням. Крім того, відкрите питання послідовного врахування впливу ефектів близького порядку на коливні властивості невпорядкованого сплаву [1, 5, 6, 9].

Наша мета — розвинути спосіб розрахунку вільної енергії бінарного сплаву заміщення, коли явно беруть до уваги теплові коливання атомів. Подібна задача описана в [10, 11], але в цих працях внесок теплових коливань атомів у термодинаміку сплаву враховували феноменологічно з використанням моделі Дебая–Ґрюнайзена. Для визначення параметрів моделі (температури Дебая та її залежности від об'єму) використовували експериментальні дані про модулі пружности та константу Ґрюнайзена сплавів. Було показано, що включення у теорію ефектів теплового розширення стабілізує ґратку бінарних сплавів благородних металів [10, 11]. Особливо суттєвим виявився вплив теплових коливань атомів на вигляд фазової діяграми для системи мідь–золото [10].

Ми вільну енергію сплаву обчислювали методом колективних змінних [12] у межах мікроскопічного підходу.

II. СТАТИСТИЧНА СУМА СПЛАВУ. ВИКОНАННЯ ОПЕРАЦІЇ “ШПУР” ЗА КОЛИВНИМИ СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТИ

Розглянемо невпорядкований бінарний сплав заміщення кубічної структури, тобто з одним атомом, на елементарну комірку. Конфіґурації N атомів у сплаві задаються наборами N значень чисел заповнення $\sigma_{\mathbf{R}}$, які будемо позначати символом $\{\sigma_{\mathbf{R}}\}$, де $\sigma_{\mathbf{R}} = +1$, якщо у вузлі $\mathbf{R}$ є атом сорту A, і $\sigma_{\mathbf{R}} = -1$, якщо вузол зайнятий атомом сорту B. Гамільтоніян сплаву у наближенні попарних ефективних міжйонних взаємодій має такий вигляд [1]:

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}}\left[M_A(\delta\dot{\mathbf{R}})^2\frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2} + M_B(\delta\dot{\mathbf{R}})^2\frac{1-\sigma_{\mathbf{R}}}{2}\right] + \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}\left\{\sum_{\mathbf{q}}\left[V_{AA}(\mathbf{q})\frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2}\frac{1+\sigma_{\mathbf{R}'}}{2}\right.\right. \tag{2.1}$$

$$\left.\left. + \ V_{AB}(\mathbf{q})\frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2}\frac{1-\sigma_{\mathbf{R}'}}{2} + V_{BA}(\mathbf{q})\frac{1-\sigma_{\mathbf{R}}}{2}\frac{1+\sigma_{\mathbf{R}'}}{2} + V_{BB}(\mathbf{q})\frac{1-\sigma_{\mathbf{R}}}{2}\frac{1-\sigma_{\mathbf{R}'}}{2}\right]e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\right\} = T + U,$$

де T та U — відповідно кінетична та потенціяльна енергії сплаву; M_i — маса атома сорту i ($i = A, B$); $\delta\mathbf{R}$ — вектор зміщення атома, що є у вузлі $\mathbf{R}$, з положення рівноваги $\mathbf{R}^0$, тобто $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \delta\mathbf{R}$; символ $\delta\dot{\mathbf{R}}$ означає похідну за часом; $V_{ij}(\mathbf{q})$ — фур'є–зображення ефективної парної взаємодії атомів сортів i, j ($i, j = A, B$). Явні аналітичні вирази для $V_{ij}(\mathbf{q})$ наведені в [1].

Розкладемо $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R})$ за зміщеннями, вважаючи $|\delta\mathbf{R}| \ll |\mathbf{R}^0|$, і обмежимось у розкладі квадратичним членом (гармонічне наближення):

$$\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}^0)[1 + i\mathbf{q}\delta\mathbf{R} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}\delta\mathbf{R})^2 + \ldots]. \tag{2.2}$$

Впровадимо фур'є–зображення чисел заповнення $\sigma_{\mathbf{R}}$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}}\sigma_{\mathbf{R}}\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \tag{2.3}$$

та фур'є–компоненти теплових зміщень атомів $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$. Тоді

$$\delta\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}\in BZ}\left[\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^0} + \delta\mathbf{R}_{-\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^0}\right]. \tag{2.4}$$

Символ $\mathbf{k} \in BZ$ означає, що хвильовий вектор $\mathbf{k}$ набуває N значень у першій зоні Бріллюена.

Формулу (2.1) можна переписати таким чином, узявши до уваги (2.2)–(2.4):

$$H = H_0 + H_{ph}, \tag{2.5}$$

де

$$H_0 = V_0 + \sqrt{N}V_1\hat{\rho}_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}\in BZ}V_2(\mathbf{k})\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \tag{2.6}$$

— гамільтоніян жорсткої (нерухомої) ідеальної ґратки. Явні вирази для коефіцієнтів V_0, V_1, $V_2(\mathbf{k})$ наведені в [1]. Другий доданок у (2.5) — та частина гамільтоніяна сплаву, яка пов'язана з тепловими коливаннями атомів

$$H_{ph} = T + \sum_{\mathbf{k}\in BZ}U_{\mathbf{k}}, \tag{2.7}$$

$$T = \sum_{i=A,B}M_i\sum_{\mathbf{k}\in BZ}\delta\dot{\mathbf{R}}_{\mathbf{k}}\delta\dot{\mathbf{R}}_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}(M_A - M_B)\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'\in BZ}\delta\dot{\mathbf{R}}_{\mathbf{k}}\delta\dot{\mathbf{R}}_{\mathbf{k}'}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'}, \tag{2.8}$$

$$U_{\mathbf{k}} = \delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}f^{(0)}(\mathbf{k})\delta\mathbf{R}_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}'\in BZ}\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}f^{(1)}(\mathbf{k},\mathbf{k}')\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}'}\rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}',\mathbf{k}''}\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}f^{(2)}(\mathbf{k}'')\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}'}\left[\rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}''}\rho_{-\mathbf{k}'+\mathbf{k}''} - \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}\rho_{\mathbf{k}''}\right]. \tag{2.9}$$

Перший член у правій частині (2.7) — оператор кінетичної енергії, другий — зміна потенціяльної енергії сплаву внаслідок теплових коливань атомів. Із формул (2.8), (2.9) видно, що T, $U_{\mathbf{k}}$ залежать через $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$, $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{\mathbf{k}'}$ від конкретних конфіґурацій розміщення йонів двох сортів на вузлах ґратки, а хвильовий вектор $\mathbf{k}$ у випадку невпорядкованого сплаву вже не є “добрим квантовим числом”, оскільки фур'є–перетворення (2.4) не діягоналізує гамільтоніян H_{ph} стосовно $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$. Детальні формули для функцій $f^{(0)}(\mathbf{k})$, $f^{(1)}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$, $f^{(2)}(\mathbf{k}'')$ можна знайти в [1]. Під час виведення формул (2.5)–(2.9) зроблені такі спрощення:

а) гармонічне наближення;

б) вважається, що амплітуда теплових зміщень атомів $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ не залежить від сорту атома.

Сформуємо з векторів $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$, які відповідають різним значенням $\mathbf{k} \in BZ$, вектор–стовпець $(\delta\mathbf{R})$. Відповідно транспоновану вектор–стрічку позначимо символом $(\delta\mathbf{R})^T$. Кінетичну енергію та зміну потенціяльної енергії сплаву внаслідок теплових коливань атомів запишемо у матричному вигляді таким чином:

$$T = (\delta\dot{\mathbf{R}})^T \|M\| (\delta\dot{\mathbf{R}}), \tag{2.10}$$

$$U = (\delta\mathbf{R})^T \|\Phi\| (\delta\mathbf{R}). \tag{2.11}$$

Явний вигляд матриць маси $\|M\|$ та силових сталих $\|\Phi\|$ легко визначити з виразів (2.8), (2.9) відповідно, причому обидві матриці у зображенні хвильових векторів є недіягональними, бо у невпорядкованому сплаві нема трансляційної інваріянтности.

Припустимо, що нам вдалося розв'язати задачу на власні значення

$$(\|M\|\omega^2 - \|\Phi\|)(\delta\mathbf{R}) = 0, \tag{2.12}$$

тобто знайти $3N$ власних значень $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ та власних векторів $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}\lambda}$, де $\lambda = 1, 2, 3$ — індекс поляризації коливного збудження. Трактуючи $\delta\mathbf{R}_{\mathbf{k}\lambda}$ та $\delta\dot{\mathbf{R}}_{\mathbf{k}\lambda}$ як квантовомеханічні оператори, перейдемо від них до операторів породження та знищення коливних мод $b^+_{\mathbf{k}\lambda}$ та $b_{\mathbf{k}\lambda}$ і запишемо H_{ph} (2.7) у зображенні вторинного квантування (деталі, див., наприклад, у [2]):

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda} \left(b^+_{\mathbf{k}\lambda} b_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \tag{2.13}$$

Суттєвою відмінністю запису (2.13) від випадку ідеального кристала є те, що власні значення задачі (2.12) є невідомим функціоналом залежних від конфіґурації величин $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$, тобто

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda} = \omega_{\mathbf{k}\lambda}(\{\hat{\rho}\}), \tag{2.14}$$

де символ $\{\hat{\rho}\}$ означає множину N значень $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ (2.3) з $\mathbf{k} \in BZ$. Зрозуміло, що $\{\hat{\rho}\}$, а отже, і $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ (2.14) для кожного конкретного розподілу йонів двох сортів на вузлах ґратки є різні, тому $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ (2.14) не належить до величин, які самоусереднюються.

Розрахунок статистичної суми сплаву

$$Z = Tr_{\{ph\}} Tr_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \exp[-\beta(H_0 + H_{ph})] \tag{2.15}$$

означає підсумовування діягональних матричних елементів статистичного оператора за коливними та конфіґураційними ступенями вільности, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — стала Больцмана, T — температура.

Система власних функцій оператора H_{ph} (2.13) відома [2], тому виконання операції $Tr_{\{ph\}}$ не є утруднене [13]. Отримаємо

$$\begin{aligned} Z &= Tr_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \exp[-\beta H_0] \cdot \prod_{\mathbf{k},\lambda} \sum_{n_{\mathbf{k},\lambda}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}\left(n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}\right)\right] \\ &= Tr_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \exp[-\beta H_0] \cdot \prod_{\mathbf{k},\lambda} \left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\right]^{-1}. \end{aligned} \tag{2.16}$$

Варто зазначити, що операція $Tr_{\{ph\}}$ була виконана в (2.15) з H_{ph} (2.13) точно, без використання будь-яких наближень. Потрібно лише з'ясувати питання про явну функціональну залежність $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ від $\{\hat{\rho}\}$. Її можна записати у найбільш загальному вигляді так:

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{k}\lambda}(\{\hat{\rho}\}) &= \omega^0_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}_1 \in BZ} \varphi_1(\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\lambda)\hat{\rho}_{\mathbf{k}_1} + \sum_{\mathbf{k}_1 \in BZ} \varphi_2(\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\lambda)\hat{\rho}_{\mathbf{k}_1}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}_1} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} \varphi_3(\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda)\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{\mathbf{k}_1}\hat{\rho}_{\mathbf{k}_2}\Delta(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}) + \ldots, \end{aligned} \tag{2.17}$$

де $\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}$ — фононна частота середнього кристала, функції φ_n ($n \geq 2$) характеризують вплив n-частинкових кореляцій на частоту

$$\langle \omega_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \omega^0_{\mathbf{k}\lambda} + \sum_{\mathbf{k}_1} \varphi_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1\lambda)\langle \rho_{\mathbf{k}_1} \rangle + \ldots . \tag{2.18}$$

Позначення $\langle \ldots \rangle$ означає термодинамічне середнє, а $\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \ldots + \mathbf{k}_n)$ — символ Кронекера, відмінний від нуля, якщо сума n векторів $\mathbf{k}_1 + \ldots + \mathbf{k}_n$ дорівнює нулю або вектору оберненої ґратки. Зазначимо, що функції φ_n ($n = 1, 2, \ \ldots$) у виразі (2.17) не залежать від конфіґурації розміщення йонів двох сортів на вузлах ґратки. Ряди (2.17), (2.18) повинні бути збіжними, бо природно очікувати, що внески багаточастинкових кореляцій ($n \geq 3$) у $\langle \omega_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ швидко зменшуються із збільшенням числа n.

Для подальшого розрахунку статистичної суми сплаву (2.16) необхідно конкретизувати вираз $\omega_{\mathbf{k}\lambda}(\{\hat\rho\})$ (2.17). Знехтуємо поки що внеском n-частинкових ($n \geq 2$) ефектів у $\omega_{\mathbf{k}\lambda}(\{\hat\rho\})$ та запишемо функцію $\varphi_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)$ у вигляді

$$\varphi_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = \varphi(\mathbf{k}, \lambda)\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1). \tag{2.19}$$

Тоді

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda}(\{\hat\rho\}) = \omega^0_{\mathbf{k}\lambda} + \varphi(\mathbf{k}, \lambda)\hat\rho_{\mathbf{k}}. \tag{2.20}$$

III. ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ БІНАРНОГО СПЛАВУ

Щоб виконати операцію $Tr_{\{\sigma_\mathbf{R}\}}$ в (2.16) на кожному вузлі $\mathbf{R}$ незалежно від конфіґурації розміщення N_i атомів i-го сорту на N вузлах ґратки ($N_A + N_B = N$), перейдемо в (2.16) до статистичної суми великого канонічного ансамблю

$$\tilde Z = Tr_{\{\sigma_\mathbf{R}\}} \exp\Big\{ -\beta[H(\hat\rho_\mathbf{k}) - \sum_{i=A,B} \mu_i N_i] \Big\}, \tag{3.1}$$

де μ_i — хемічний потенціял металу i-го сорту. Символом $\exp[-\beta H(\hat\rho_\mathbf{k})]$ позначено праву частину виразу (2.16). Це позначення матиме конкретний сенс, якщо, взявши до уваги (2.20), записати $\sinh(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}/2)$ в експонентній формі:

$$\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right) = \exp\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} B_{n\lambda}(\hat\rho_\mathbf{k})\right], \tag{3.2}$$

де

$$B_{n\lambda}(\hat\rho_\mathbf{k}) = D_n\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\left[\frac{\beta\hbar}{2}\varphi_{\mathbf{k},\lambda}\hat\rho_\mathbf{k}\right]^n, \tag{3.3}$$

$$D_n\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right) = \frac{\partial^n}{\partial x^n}\ln\sinh x\bigg|_{x=\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}/2}. \tag{3.4}$$

На підставі вимоги, щоб розклад (3.2) був збіжним, легко визначити асимптотичну поведінку функції $\varphi_{\mathbf{k},\lambda}$ в області малих значень хвильового вектора $\mathbf{k}$, врахувавши, що $\omega^0_{\mathbf{k}\lambda} \sim k$ при $\mathbf{k} \to 0$. Із (3.3), (3.4) випливає: якщо

$$\varphi_{\mathbf{k},\lambda} \sim k^2 \qquad \text{при} \qquad |\mathbf{k}| \to 0, \tag{3.5}$$

то ряд у (3.2) буде швидко збіжним принаймні в області малих $\mathbf{k}$. Обмежимося в (3.2) першими трьома членами розкладу. Тоді

$$\prod_{\mathbf{k}\lambda}\left[\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda}}{2}\right)\right]^{-1} \approx 2^{-3N}\prod_{\mathbf{k}\lambda}\exp\left[-D_0\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k},\lambda}}{2}\right)\right.$$
$$\left. - D_1\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\left(\frac{\beta\hbar\varphi_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\hat\rho_\mathbf{k} - \frac{1}{2}D_2\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\left(\frac{\beta\hbar\varphi_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)^2\hat\rho_\mathbf{k}\hat\rho_{-\mathbf{k}}\right]. \tag{3.6}$$

Щоб обчислити $\tilde Z$ (3.1), скористаємося методом колективних змінних (КЗ) [12]. Вираз для $\tilde Z$ (3.1) у методі КЗ набуває вигляду (деталі див. у [1] та [14])

$$\tilde Z = 2^{-3N}\exp\left[-N\beta V_0(\mu) - \sum_{\mathbf{k}\lambda} D_0\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k},\lambda}}{2}\right)\right]\int\ldots\int\exp\left\{-\sum_{\mathbf{k}\lambda} D_1\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)\right.$$
$$\left.\times\ f_{\mathbf{k}\lambda}\rho_\mathbf{k} - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}\in BZ}\left[\beta V_2(\mathbf{k}) + \sum_\lambda D_2\left(\frac{\beta\hbar\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right)f^2_{\mathbf{k}\lambda}\right]\rho_\mathbf{k}\rho_{-\mathbf{k}}\right\} I(\rho)\prod_{\mathbf{k}\in BZ} d\rho_\mathbf{k}. \tag{3.7}$$

У (3.7) впроваджені такі позначення:

$$V_0(\mu) = V_0 - \frac{1}{2}(\mu_A + \mu_B), \tag{3.8}$$

$$f_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{\beta\hbar\varphi_{\mathbf{k}\lambda}}{2}. \tag{3.9}$$

Функція

$$I(\rho) = Tr_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}} \prod_{\mathbf{k}\in BZ} \delta\Big(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{kR})\Big) \exp\Big[-\beta V_1(\mu) \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}}\Big] \tag{3.10}$$

— якобіян переходу від залежних від конфіґурацій величин $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ (2.3) до колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}$. У (3.10)

$$V_1(\mu) = V_1 - \frac{1}{2}(\mu_A - \mu_B). \tag{3.11}$$

Якобіян переходу до КЗ (3.10) після виконання операції $Tr_{\{\sigma_{\mathbf{R}}\}}$ можна переписати так [14]:

$$I(\rho) = 2^N \exp(NM_0) Q^N \exp\Big[-a_1\sqrt{N}\rho_0 - \frac{a_2}{2} \sum_{\mathbf{k}\in BZ} \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_3}{3!\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}\in BZ} \rho_{\mathbf{k}_1}\rho_{\mathbf{k}_2}\rho_{\mathbf{k}_3}\Delta(\mathbf{k}_1 + \ldots + \mathbf{k}_3) - \ldots\Big], \tag{3.12}$$

де

$$Q = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\Big[2\pi i M_1\omega + \frac{(2\pi i)^2}{2!} M_2\omega^2 + \ldots + \frac{(2\pi i)^n}{n!} M_n\omega_n + \ldots\Big] d\omega, \tag{3.13}$$

$$M_n = \frac{\partial^n}{\partial y^n} \ln\cosh y \Big|_{y=\beta V_1(\mu)}. \tag{3.14}$$

Формули для коефіцієнтів якобіяна переходу a_1, a_2, a_3, … наведені в [14]. Якщо під час обчислення якобіяна переходу до КЗ (3.12) скористатися ґаусовим наближенням ($M_3 = M_4 = \ldots = 0$), то коефіцієнти a_i ($i = 1, 2\ldots$) можна записати в аналітичному вигляді [14]. Тоді

$$Q^G = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_2}} \exp\left(-\frac{M_1^2}{2M_2}\right), \tag{3.15}$$

$$a_1^G = \frac{M_1}{M_2}\ ; \quad a_2^G = \frac{1}{M_2}\ ; \quad a_3^G = a_4^G = \ldots = 0. \tag{3.16}$$

Всі наступні виклади вестимуться у ґаусовому наближенні, але для спрощення записів індекс "G" у виразах для Q, a_i, Z, тощо буде опущений.

Із формул (3.16), (3.14), (3.11) видно, що коефіцієнти a_i якобіяна переходу до КЗ $I(\rho)$ (3.12) є складними функціями температури, різниці хемічних потенціялів компонентів сплаву та потенціялу V_1. Статистичну суму сплаву $\tilde{Z}$ (3.7) у ґаусовому наближенні методу КЗ (див. (3.15), (3.16)) можна обчислити аналітично, а для термодинамічного потенціялу

$$\tilde{F}(T,\mu) = -k_B T \ln \tilde{Z}/N$$

отримують таку формулу:

$$\tilde{F} = V_0(\mu) + \beta^{-1}\Big[2\ln 2 - M_0 + \frac{M_1^2}{2M_2} + N^{-1}\sum_{\mathbf{k}\lambda} D_0(\omega^0_{\mathbf{k}\lambda})\Big]$$
$$- (\beta N)^{-1}\sum_{\mathbf{k}} \frac{\Big[M_1\sqrt{N}\delta_{0,\mathbf{k}} + \sum_{\lambda} D_1(\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}) f_{\mathbf{k}\lambda} M_2\Big]^2}{2M_2\Big[1+\beta\tilde{V}_2(\mathbf{k})M_2\Big]} + (\beta 2N)^{-1}\sum_{\mathbf{k}} \ln\Big[1+\beta\tilde{V}_2(\mathbf{k})M_2\Big], \qquad (3.17)$$

де

$$\tilde{V}_2(\mathbf{k}) = V_2(\mathbf{k}) + \beta^{-1}\sum_{\lambda} D_2(\omega^0_{\mathbf{k}\lambda}) f^2_{\mathbf{k}\lambda} \qquad (3.18)$$

— перенормований внаслідок теплових коливань атомів потенціял упорядкування $V_2(\mathbf{k})$.

Щоб перейти від термодинамічного потенціялу $\tilde{F}(T,\mu)$ (3.17) до вільної енергії сплаву $F(T,C)$, $C_i = N_i/N$ — концентрація атомів i-го сорту, необхідно виконати перетворення Лежандра

$$F(T,C) = \tilde{F}(T,\mu) + \sum_{i=A,B} \mu_i N_i. \qquad (3.19)$$

Рівняння

$$C_A - C_B = \frac{\partial\tilde{F}}{\partial\mu_B} - \frac{\partial\tilde{F}}{\partial\mu_A} \qquad (3.20)$$

визначає різницю хемічних потенціялів компонентів сплаву [14].

Невідомі функції $f_{\mathbf{k}\lambda}$ (3.9) шукатимемо з умови мінімуму $\tilde{F}(T,\mu)$ стосовно $f_{\mathbf{k}\lambda}$:

$$\frac{\partial\tilde{F}(T,\mu)}{\partial f_{\mathbf{k}\lambda}} = 0. \qquad (3.21)$$

Розв'язавши систему рівнянь (3.20), (3.21) для різних значень температури та складу сплаву, можна дослідити внесок теплових коливань атомів у вільну енергію сплаву залежно від зовнішніх параметрів T, C.

Проаналізуємо особливості запропонованого у цій праці підходу, його відмінності від [15, 16]. Якщо у виразі (3.6) обмежитись першим членом розкладу, то внески у вільну енергію сплаву, зумовлені конфіґураційними та коливними ступенями вільности, розділяються. Тоді жорстку ґратку можна трактувати як систему відліку [1, 15, 16], визначити її вільну енергію та кореляційні функції. Саме такий підхід використаний у [15, 16] для розвинення концепції "середнього корельованого сплаву".

Із (3.17), (3.18) добре видно, що врахування у розкладі (3.6) наступних доданків зумовлює появу у вільній енергії сплаву членів, у яких конфіґураційні та коливні ефекти вже не розділяються. Питання наскільки суттєве перенормування потенціялу впорядкування сплаву $V_2(\mathbf{k})$ внаслідок теплових коливань атомів, див. (3.18), буде темою подальших досліджень.

[1] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово–статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Київ, 1991).

[2] Дж. Рейсленд, *Физика фононов* (Мир, Москва, 1975).

[3] В. Г. Барьяхтар, Е. В. Зароченцев, Е. П. Троицкая, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов* (Наукова думка, Київ, 1990).

[4] И. М. Лифшиц, С. А. Градескул, Л. А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем* (Наука, Москва, 1982).

[5] Дж. Займан, *Модели беспорядка* (Мир, Москва, 1982).

[6] Х. Бётгер, *Принципы динамической теории решетки* (Мир, Москва, 1986).

[7] И. А. Вакарчук, В. М. Мигаль, В. М. Ткачук, Теор. мат. физ. **75**, 306 (1988).

[8] I. A. Vakarchuk, V. M. Myhal, V. M. Tkachuk, Phys. Status Solidi B **166**, 53 (1991).

[9] J. Hafner, *From Hamiltonians to Phase Diagrams* (Springer–Verlag, Berlin, 1987).

[10] T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi et al, Acta Metall. **36**, 547 (1988).

[11] T. Mohri, S. Takizawa, K. Terakura, J. Phys.: Cond. Matt. **5**, 1473 (1993).

[12] И. Р. Юхновский, *Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных* (Наукова думка, Київ, 1985).

[13] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела* (Мир, Москва, 1975).

[14] Yu. Khokhlov, Z. Gurskii, Металлофиз. нов. технол.

18, 3 (1996).
[15] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, Я. Г. Чушак, Физ. мет. металлов. **63**, 1089 (1987).
[16] Z. A. Gurskii, Ya. G. Chushak, Phys. Status Solidi B **157**, 557 (1990).

FREE ENERGY OF A DISORDERED ALLOY. CALCULATION OF THE CONTRIBUTION CAUSED BY ATOMIC THERMAL VIBRATIONS

Z. Gurskii, A. Myhal
Institute for Condensed Matter Physics of the Ukrainian Acad. Sci.
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–290011, Ukraine

A new approach to the problem of the free energy calculation for a binary disordered alloy has been developed. The explicit account of the atomic thermal vibrations is a feature of the approach proposed. A way that allows to perform averaging over configurational and vibrational degrees of freedom exactly has been advanced. The alloy partition fanction is calculated within the Gaussian approximation of the collective variables method. The free energy is shown to contain the terms caused by relations between the configurational and vibrational degrees of freedom. To put it in another way the configuration and vibration effects could not be treated separately in the alloy thermodynamics.