

ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ¹⁾

Ф. Ч. Никс и В. Шокли, Нью-Йорк, США

ВВЕДЕНИЕ

УПОРЯДОЧЕННЫЕ СПЛАВЫ ТИПА ЗАМЕЩЕНИЯ

Среди сплавов различных типов известны так называемые твердые растворы типа замещения, получаемые прибавлением различных количеств металла В к металлу А. Кристаллы такого сплава весьма сходны с кристаллами чистого металла с той только разницей, что в некоторых узлах решетки атомы А замещены атомами В. На протяжении многих лет думали, что это замещение является делом чистого случая и что нет никакого порядка в размещении атомов в узлах решетки. Недавно ^{23A, 25A, 2)}, однако, с помощью главного арбитра в вопросах строения кристаллов — рассеяния рентгеновских лучей — было установлено, что в большом числе случаев атомы металлов расположены в решетке сплава столь же определенным образом, как различные ионы в кристаллической решетке соли.

Впервые предположение о существовании упорядоченных структур было высказано Тамманном ^{19A, 21A}, но оно основывалось не на рентгеновских данных, а на результатах следующих химических опытов. Тамманн нашел, что обработанные соответствующим образом сплавы Си — Аи, содержащие более 50 ат. % Си, подвергаются действию азотной кислоты, которая растворяет медь, но не золото. На образцы, содержащие 50 ат. % или меньше Си, кислота не действует. Отсюда он сделал заключение, что 50% сплав Си — Аи представляет собой упорядоченное расположение атомов и что лишние атомы легко удаляются, так как они не входят в это правильное расположение.

В настоящее время окончательным свидетельством в пользу существования упорядоченных расположений или, как их называют, „сверхструктур“ являются „сверхструктурные линии“ на рентгенограммах. Рис. 1 дает схематическое изображение сверхструктуры и рассеиваемого ей пучка рентгеновских лучей. Атомы А и В обра-

¹⁾ Rev. Mod. Phys., 10. I, 1938. Перевод Б. Н. Финкельштейна.

²⁾ Литература будет дана в конце статьи в следующем номере.

зуют правильную решетку; в этом случае в некоторых узлах, которые мы назовем α -узлами, должны находиться атомы А, а в дру-

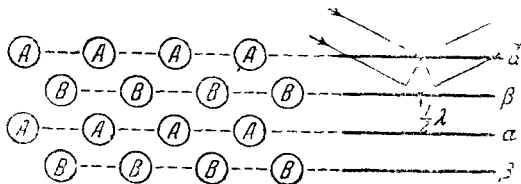


Рис. 1. Сверхструктура и происхождение сверхструктурной линии

гих — β -узлах — атомы В. Будем считать атом А находящимся на „законном“ месте, когда он находится в α -узле, и находящимся на „незаконном“ месте, когда он расположен в β -узле; аналогичные определения применим и к атомам В. В полностью упорядоченном состоянии на рис. 1 все атомы находятся на „законных“ местах. Теперь представим себе, что пучок рентгеновских лучей падает на кристалл и отражается таким образом, что разность хода лучей, отраженных двумя плоскостями, содержащими α -узлы, равна длине волны, а отраженных соседними α - и β -плоскостями, — половине длины волны. Тогда все лучи, рассеянные атомами А, будут находиться в одной фазе друг с другом и в противоположной фазе с лучами, рассеянными атомами В. Если рассеивающие факторы обоих атомов различны, то эти лучи не погасят друг друга, и на фотопластинке получится дифракционная линия. Рассмотрим, что получится в том случае, когда атомы расположены беспорядочно, так что равные количества атомов А и В находятся в α - и β -узлах. Тогда α -узлы обуславливают появление рассеянных волн, амплитуды которых равны среднему значению амплитуд, получающихся соответственно от атомов А и В; то же самое имеет место и для β -узлов. Волны, рассеянные α - и β -узлами, обладающие теперь одинаковыми амплитудами, полностью гасят друг друга, и на фотопластинке не получается линии.

Подобные линии, появление которых обусловлено наличием сверхструктуры, известны под названием „сверхструктурных линий“. Их присутствие на рентгенограмме является доказательством существования сверхструктуры, а их интенсивность является до некоторой степени мерой приближения сверхструктуры к совершенству. Рис. 2 изображает рентгенограмму Cu_3Au в неупорядоченном состоянии (справа), в полностью упорядоченном состоянии (слева) и в промежуточном состоянии (середина). Сверхструктурные линии указаны слева.

Впервые сверхструктурные линии были наблюдаемы Бэйном^{28A} для Cu_3Au и Фрагменом^{25B} для Fe_3Si , а первое рентгенографическое исследование упорядоченной структуры было произведено Иоган-

соном и Линде^{25А} для сплава CuAu. В указанных случаях эксперимент значительно облегчался большой разницей рассеивающих (атомных) факторов. В некоторых случаях атомы обладают почти одинаковыми рассеивающими способностями, и сверхструктурные

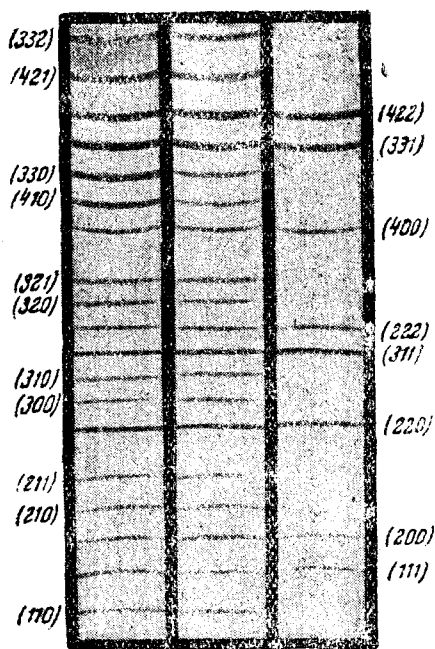


Рис. 2. Рентгенограмма со сверхструктурными линиями (ретушь)

для нас достаточным, и отложим более подробное рассмотрение до § 5 и 16.

линии настолько слабы, что их почти невозможно обнаружить. Выработанная недавно методика сделала возможным исследование подобных сплавов; замечательным примером такого исследования является работа Джонса и Сайкса²⁷ по изучению β-латуни, в которой оба элемента Cu и Zn находятся рядом в периодической таблице, а потому рассеивают примерно с одинаковой силой. Обзор упорядоченных структур, изученных рентгенографически до настоящего времени, приведен в ч. II, § 16.

Все до сих пор исследованные сверхструктуры характеризуются следующей общей чертой: атомы одного сорта стремятся быть окруженными атомами другого сорта.

Мы ограничимся этим утверждением, пока вполне

ПРЕВРАЩЕНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ — РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Интересные исследования сверхструктур могут быть произведены путем изучения явлений, происходящих при нагревании сплава. Проследим за этим процессом, происходящим с полностью упорядоченной сверхструктурой, подобной изображенной на рис. 1, начиная с низкой температуры.

С возрастанием температуры сначала проявляется только большая амплитуда тепловых колебаний атомов около положений равновесия. Когда этот эффект достигает значительной величины, то случайные пары или небольшие группы атомов приобретают достаточную энергию для того, чтобы сорваться со своих мест в решетке и обменяться местами друг с другом. Этот обмен приводит к тому, что некоторое число атомов попадает на „незаконные“ места: атомы А в β-узлы и атомы В в α-узлы.

Таким образом неупорядоченность в размещении атомов проявляется в двух тесно связанных друг с другом отношениях: с локальной точки зрения соседи некоторых атомов принадлежат к тому же сорту, в то время как — в соответствии с тенденцией иметь неодинаковых соседей — они должны были быть атомами другого сорта; с точки зрения больших расстояний в кристалле эта неупорядоченность проявляется в том, что некоторые β -узлы заняты атомами А. Для характеристики упорядоченности сплава в обоих упомянутых отношениях приняты следующие определения: „близкий“, или „локальный“, порядок, обозначаемый буквой σ , количественное определение которого дано в § 2, является мерой того, насколько хорошо в среднем каждый атом окружен соседями другого сорта; $\sigma = 1$ представляет наилучшим образом упорядоченное расположение, а $\sigma = 0$ — полную неупорядоченность. „Дальний порядок“, или „порядок на дальних расстояниях“, обозначаемый буквой S и количественно определяемый в § 1, является мерой того, насколько полно α -узлы заняты атомами А и β -узлы — атомами В; $S = 1$ представляет полный порядок, а $S = 0$ — беспорядок.

Стремление атомов окружаться атомами другого сорта проявляется в образовании при весьма низких температурах идеальной сверхструктуры. При более высоких температурах, когда благодаря тепловому движению атомы попадают на незаконные места, эта тенденция приводит к возвращению таких атомов на законные места. При всякой температуре, ниже некоторой критической температуры, рассматриваемой ниже, осуществляется определенное состояние равновесия, характеризующееся определенным числом атомов, находящихся на незаконных местах; при этом число случаев за единицу времени, когда атомы благодаря тепловому движению переходят с законных мест на незаконные, равно числу случаев, когда атомы переходят с незаконных мест на законные благодаря тепловому движению и упорядочивающему влиянию, оказываемому на атомы в незаконных местах их соседями, находящимися на законных местах. Так как с повышением температуры возрастает число атомов на „незаконных“ местах, то некоторые из соседей таких атомов тоже окажутся на „чужих“ местах и будут стремиться там остаться, вместо того чтобы перейти в правильное положение.

Следовательно, с повышением температуры возрастает не только беспорядок, но и легкость перехода к неупорядоченному размещению. Этот процесс происходит поэтому со все возрастающей скоростью, пока не достигается некоторая критическая температура T_c , когда „порядок на дальних расстояниях“ S исчезает скачком. По аналогии с теорией ферромагнетизма эта температура получила название „точки Кюри упорядочения“. На рис. 3 представлен один возможный вид этого процесса; существует также другой тип процесса, описанный в § 1, когда величина S не претерпевает разрыва, а непрерывно уменьшается вплоть до нуля.

Однако даже выше T_c существует некоторый местный порядок, обусловленный стремлением атомов иметь соседей другого сорта. Хотя это стремление теперь уже не способно создать „дальний

порядок" во всем кристалле, оно все же — в противовес разупорядочивающему действию теплового движения — препятствует установлению полного беспорядка и обеспечивает наличие значительного числа пар разноименных соседей. Для их уничтожения кристалл должен быть нагрет до еще более высокой температуры.

Рассмотрение теорий, объясняющих и предсказывающих различные стадии явлений упорядочения, является основным предметом

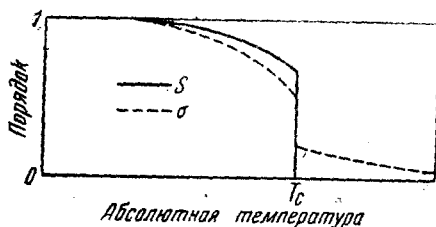


Рис. 3. Зависимость степени порядка на далеких и близких расстояниях от температуры

гистерезисе. Брегг и Вильямс^{34С} заново развили теорию, расширив и упростив ее во многих отношениях. Дальнейшее развитие связано преимущественно, с работой Бете^{35В}. Другие вопросы, рассматриваемые в этой части, относятся к переходу системы в равновесное состояние и к эффектам, связанным с изменением состава сплава.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОБРАЖЕНИЯ

Для создания беспорядка, для перевода атомов на „чужие“ места и преодоления упорядочивающей силы требуется энергия. Эта добавочная энергия проявляется в „аномальной теплоемкости“, т. е. в добавочной теплоемкости к той, которая получается из закона Дюлонга и Пти. Эта энергия и теплоемкость связаны с расположением атомов в решетке и часто обозначаются термином „конфигурационная энергия“ и „конфигурационная теплоемкость“. Скорость разупорядочения возрастает от нуля до максимального значения при температуре немного ниже T_c . На рис. 4 изображена температурная зависимость теплоемкости. Добавочная теплоемкость выше T_c

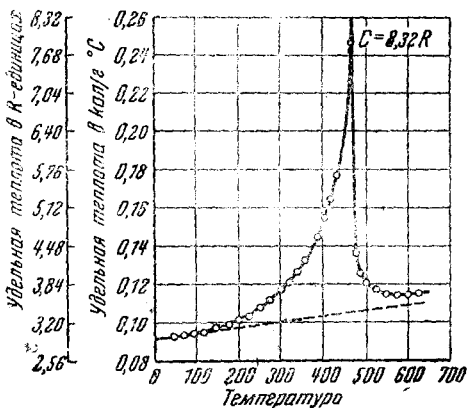


Рис. 4. Зависимость теплоемкости от температуры для β -латуни с 48,9% (атомн.) Zn. Штрихованная прямая вычислена из теплоемкостей Cu и Zn по правилу смеси

обусловлена локальным порядком σ , требующим затраты энергии для своего уменьшения. Измерения энергии, приводящие к кризам, аналогичным изображенным на рис. 4, представляют собой важное орудие для исследования сверхструктур. Там, где не дают ответа рентгеновские лучи, существование подобных кривых теплоемкостей дает косвенное подтверждение наличия сверхструктуры (опасность спутать с теплоемкостью, обусловленной ферромагнетизмом, легко может быть устранена). Мы рассмотрим подобное измерение энергии в § 14, ч. II.

Другие проявления упорядочения

Кроме тепловых, имеются еще другие физические явления, на которые состояние упорядоченности сплава оказывает глубокое влияние. Они представляют интерес по двум причинам: во-первых, подобно аномальным теплоемкостям, они являются теми косвенными признаками, которые оказываются полезными при изучении превращений упорядочения и для установлений существования упорядоченных структур; и, во-вторых, они дают возможность использования явлений упорядочения для получения материалов с новыми желательными свойствами. Одним из наиболее поразительных косвенных проявлений упорядочения является представленное на рис. 5 поведение удельного сопротивления³⁶¹. Мы видим, что на нормальную линейную зависимость от температуры накладывается быстрое возрастание, заканчивающееся скачком при T_c ; читатель сразу же отметит тесную связь этого факта с увеличением беспорядка на дальних расстояниях, происходящего с возрастанием температуры (рис. 3).

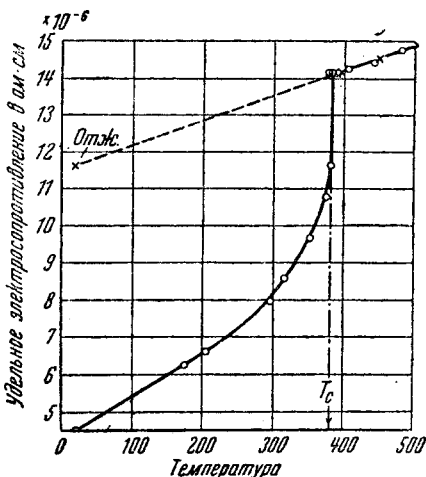


Рис. 5. Зависимость электросопротивления от температуры для Cu_3Au . Сплав находился в равновесном состоянии при температурах выше 350°C

Магнитные и механические свойства также зависят от упорядочения.

Общий обзор влияния, оказываемого упорядочением на эти и различные другие свойства, занимает ряд разделов второй части. Рассматривается также и вопрос о том, как эти изменения приводят к установлению упорядоченных структур в тех случаях, которые еще не были окончательно исследованы с помощью рентгеновских лучей.

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Явления упорядочения в сплавах принадлежат к общему классу явлений, известных под названием „кооперативных явлений“. Физические системы, в которых обнаруживаются кооперативные эффекты, содержат определенное число единиц, совместным своим действием обуславливающих определенное „кооперативное“ свойство, величина которого является мерой степени кооперации: в нашем случае такими единицами являются образующие сверхструктуру атомы. Этот процесс носит вообще следующий характер: способность отдельных единиц противостоять путем объединения разрушающим действиям (например теплового движения) значительно возрастает при увеличении существующей степени кооперации и притом столь значительно, что когда разрушающее действие не слишком велико, то устанавливается „кооперативное“ состояние.

Из числа кооперативных явлений лучше всего известны три: ферромагнетизм, вращение молекул в твердых телах и явления упорядочения в сплавах. Из этих явлений последнее начато изучением позже остальных, но в большей степени, чем другие, обеспечено наличием удовлетворительной теории. Последние успехи в этом отношении выдвинули, как нам кажется, новую точку зрения, которая будет способствовать пониманию всей области этих явлений; действительно, в настоящее время делается попытка распространения некоторых методов теории упорядочения в сплавах на другие кооперативные явления^{37V}.

ЧАСТЬ I. ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ

А. ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ ПРОСТОГО ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

В последующих четырех параграфах мы будем иметь дело со сплавами определенного постоянного простого состава. Далее, мы предположим, что для всех состояний упорядочения — от полного порядка до совершенно случайного размещения — не происходит сколько-нибудь значительного изменения в положении узлов решетки; таким образом мы рассматриваем только вопрос о размещении атомов в неизменной решетке. Некоторые теории оказываются достаточно общими для того, чтобы их можно было применять к большому числу различных решеток. Другие справедливы лишь для простой, пространственноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток. В этих случаях все узлы равноценны, и только определенное размещение атомов в решетке делает какой-либо узел более пригодным для атомов какого-либо одного сорта, чем для атомов другого сорта.

В действительности, иногда имеются небольшие искажения решетки, обычно связываемые со степенью упорядочения; в других же случаях при упорядочении происходит полное изменение типа решетки. Мы отложим рассмотрение этих явлений до части II и пока

будем пренебрегать этими эффектами. Мы оставим также в стороне досадные вопросы терминологии, возникающие в случае таких сплавов, когда отсутствие в строгом смысле этого слова повторяющейся элементарной ячейки делает неправильным применение термина „решетка“.

Мы рассмотрим только бинарные сплавы (оба химических элемента обозначим соответственно буквами А и В) и притом только двух определенных составов: один — с равным числом атомов А и В; ему соответствует химическая формула АВ; другой — с тремя атомами В на один атом А, описываемый формулой АВ₃. Дальше, при обобщении наших рассуждений на другие сплавы, сплав будет характеризоваться атомными процентами компоненты А; указанные выше случаи соответствуют 50 и 25%. Для рассматриваемых случаев всегда можно выбрать α -узлы — по одному на каждый атом А — так, чтобы они сами образовали пространственную решетку. Остальные узлы будут β -узлами, и их будет достаточно для размещения атомов В. Благодаря равноценности всех узлов α -узлы можно выбрать различными способами, причем не существенно, как сделан этот выбор.

Энергия, теплоемкость и другие свойства сплава, кроме расположения атомов или состояния упорядочения, зависят еще от многих других факторов. Например, энергия сплава зависит не только от этого расположения, но и от тепловых колебаний. Дальше, при отсутствии специальной оговорки, будет предполагаться, что эффекты, обусловленные изменением упорядочения, и эффекты, обусловленные тепловыми колебаниями, могут быть друг от друга отделены и что это разделение выполнено. Вычисляемые здесь энергия, энтропия и теплоемкости связаны с состоянием упорядочения. Они представляют собой так называемые „аномальные“ или „конфигурационные“ части соответствующих величин. Обычные величины, связанные, например, с законом Дюлонга и Пти, рассматриваться не будут.

§ 1. Теория Брэгга и Вильямса^{34С, 35Е, 35V}

Основным представлением теории Брэгга и Вильямса является понятие „дальнего порядка“. Нашей первой задачей будет дать количественное определение этого понятия. Мы увидим, как отсюда получится теория, предсказывающая существование критической температуры и существование, а иногда и отсутствие скрытой теплоты. Отсутствие в этой теории представления о „близком порядке“ является ее недостатком, который устраняется теорией Бете, рассматриваемой в следующем параграфе.

Предположим, что определенным образом выбраны α -узлы и в них размещены атомы А. Тогда остальные β -узлы заняты атомами В. Пусть общее число атомов, равное общему числу узлов, составляет N . В настоящей статье мы всюду будем рассматривать грамм-атом вещества; следовательно, $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ и $Nk = R = 1,986 \text{ кал/град. г-атом}$. Обозначим через F_A концентрацию ато-

мов А, а следовательно, и концентрацию α -узлов; тогда $F_B = 1 - F_A$ представляет соответствующую величину для В и β .

При нарушении идеально упорядоченного расположения некоторые из атомов А перейдут в β -узлы, вытеснив равное число атомов В, которые перейдут в α -узлы. Для описания таких случаев мы указываем концентрацию α -узлов, попрежнему занятых „своими“ атомами; обозначим эту величину через r_α . Концентрация неправильно занятых α -узлов будет $w_\alpha = 1 - r_\alpha$. Подобным же образом r_β и w_β представляют концентрацию правильно и неправильно замещенных β -узлов. Число атомов А в β -узлах равно $w_\beta F_\beta N$ и равно числу атомов В в α -узлах $w_\alpha F_\alpha N$. Отсюда следуют уравнения

$$1 = F_A + F_B = r_\alpha + w_\alpha = r_\beta + w_\beta, \quad (1,1)$$

$$w_\alpha F_A = w_\beta F_B. \quad (1,2)$$

В состоянии полного упорядочения r_α и r_β равны единице, w_α и w_β равны нулю. В совершенно неупорядоченном состоянии вероятность того, что данный узел занят атомом А, равна F_A ; следовательно, концентрация α -узлов, занятых атомами А, также равна F_A , и в наших обозначениях получается $r_\alpha = w_\beta = F_A$ и $w_\alpha = r_\beta = F_B$. Параметр S , введенный Брэггом и Вильямсом для характеристики состояния упорядочения, должен быть определен таким образом, чтобы он был равен единице для полного упорядочения и нулю — в противоположном случае.

	Порядок	Беспорядок
r_α	1	F_A
w_α	0	F_B
r_β	1	F_B
w_β	0	F_A
S	1	0

Приведенная таблица указывает на возможность различным способом выразить S через другие параметры; как показывают уравнения (1,1) и (1,2), эти способы равноценны, и мы положим

$$S = \frac{r_\alpha - F_A}{1 - F_A} = 1 - \frac{w_\alpha}{F_B} = \frac{r_\beta - F_B}{1 - F_B} = 1 - \frac{w_\beta}{F_A}. \quad (1,3)$$

Степень упорядочения как функция упорядочивающей энергии и температуры. Рассмотрим сначала тепловое равновесие при некоторой постоянной температуре T . Прежде всего мы предполагаем, что в состоянии равновесия существует определенная упорядочивающая энергия V ; при обмене местами атома А, занимавшего α -узел, и атома В, занимавшего β -узел, получаются два атома на „чужих“ местах, и энергия кристалла возрастает на V . Относительно этой энергии предполагается, что она тождественна для всех пар узлов решетки и не зависит от флуктуаций местного порядка. Это предположение не согласуется с опи-

санием превращения упорядоченной структуры в неупорядоченную, которое было дано в введении, и, как мы увидим дальше, основано на теории Бете (§ 2).

В конце этого параграфа мы приведем строгий вывод условия равновесия, пользуясь принципами статистической механики. Но перед этим мы рассмотрим сначала более простой метод, примененный впервые Брэггом и Вильямсом, получившими с его помощью свои результаты. Мы можем ограничиться рассмотрением одних только атомов А, потому что коль скоро их положение задано, тем самым определяется распределение атомов В. Предположим, что все атомы А, за исключением одного, неподвижны, и определим вероятность того, находится ли этот атом на своем или на чужом месте. Этот атом будет перемещаться в решетке, обмениваясь местами с соседними с ним атомами В. Он проведет часть времени f_α в α -положениях, и часть времени f_β — в β -положениях; наша задача сводится к нахождению отношения $\frac{f_\alpha}{f_\beta}$, т. е. отношения вероятности для этого

атома оказаться в правильном положении к вероятности оказаться в неправильном положении. К счастью, можно пренебречь динамикой процесса обмена положениями и, зная только, что такие процессы существуют, найти ответ в классической статистике. Для рассматриваемого атома имеются $w_\alpha F_A N$ доступных (т. е. не занятых другими атомами А) правильных положений и $r_\beta F_B N$ доступных неправильных положений. Эти неправильные положения оказы-

ваются, однако, в неблагоприятных условиях вследствие больцмановского множителя $e^{-\frac{V}{kT}}$, соответствующего дополнительной энергии V , связанной с пребыванием атома А в неправильном положении. Следовательно, для рассматриваемого атома А отношение вероятности находиться в правильном положении к вероятности оказаться в неправильном положении равно

$$\frac{w_\alpha F_A N}{r_\beta F_B N e^{-\frac{V}{kT}}} \quad (1,4)$$

Если сплав находится в равновесном состоянии, то поведение выбранного нами атома А должно быть типично для всех атомов А, и распределение последних между α -и β -узлами должно выражаться приведенным отношением.

Число атомов А в α - и β -положениях равно соответственно $r_\alpha F_A N$ и $w_\beta F_B N$; отсюда для условия статистического равновесия получается

$$\frac{r_\alpha F_A N}{w_\beta F_B N} = \frac{w_\alpha F_A N}{r_\beta F_B N} e^{\frac{V}{kT}} \quad (1,5)$$

или, если выразить наши результаты словами

$$\frac{\text{число } \alpha\text{-мест, занятых атомами A}}{\text{число } \beta\text{-мест, занятых атомами A}} = \frac{\text{число } \alpha\text{-мест, не занятых атомами A}}{\text{число } \beta\text{-мест, не занятых атомами A}} \cdot e^{\frac{V}{kT}}. \quad (1,6)$$

Эти выражения легко приводятся к виду

$$\frac{r_\alpha r_\beta}{w_\alpha w_\beta} = e^{\frac{V}{kT}} \quad (1,7)$$

или, выражая через S ,

$$\left\{ \left[\frac{1}{F_B(1-S)} \right] - 1 \right\} \left\{ \left[\frac{1}{F_A(1-S)} \right] - 1 \right\} = e^{\frac{V}{kT}}. \quad (1,8)$$

Легко видеть, что величины в скобках положительны и что значению $S=0$ соответствует значение $\frac{V}{kT}=0$, т. е. равенство нулю энергии упорядочения или обращения в бесконечность температуры; S принимает значение, равное единице, при $\frac{V}{kT}$, стремящемся к бесконечности. Промежуточные значения $\frac{V}{kT}$ дадут значения S , лежащие в интервале между идеальным порядком и совершенным беспорядком.

Существенно отметить, что в уравнении (1,8) S является функцией одной переменной $\frac{V}{kT}$. Выражение, которое получится при решении (1,8) относительно S , представим в виде

$$S = S\left(\frac{V}{kT}\right) = S(X), \quad (1,9)$$

$$X = \left(\frac{V}{kT}\right). \quad (1,10)$$

В простом случае АВ ($F_A = F_B = \frac{1}{2}$) из (1,8) следует

$$S = \operatorname{tgh}\left(\frac{X}{4}\right). \quad (1,11)$$

Зависимость энергии упорядочения от степени порядка. Мы только что показали, как энергия упорядочения и температура T определяют с помощью классической статистики степень порядка S . Однако этим сделана только половина дела, потому что энергия упорядочения V сама непосредственно определяется степенью порядка сплава. Отложим пока дальнейшее рассмотрение соотношения $S(X)$ и обратимся к вопросу о зависимости V от степени порядка.

Если сплав полностью упорядочен, то образование пары атомов, занимающих незаконные места, требует затраты определенной энергии, которую мы обозначим через V_0 . Однако по мере разупорядочения сплава количество энергии, затрачиваемой на такой обмен, местами становится меньше. Это легче всего видеть для состояния, в котором все атомы размещены совершенно случайно (полный беспорядок). В этом случае разделение узлов на α - и β -узлы не имеет физического смысла, различие между ними является чисто формальным и сводится к запоминанию того положения, которое имело место при существовании сверхструктуры. Следовательно, в этом случае не будет затрачиваться энергия на обмен атомами двух узлов, и V будет равно нулю. Следовательно, V зависит от степени порядка таким образом, что принимает максимальное значение V_0 при $S=1$ и достигает минимума — нуля — при $S=0$. Наиболее простое допущение о связи между V и S , удовлетворяющее этим условиям, которое мы примем в этом параграфе и которое было сделано Брэггом и Вильямсом, выражается формулой

$$V = V_0 S. \quad (1,12)$$

Оно является, как указали Брэгг и Вильямс, довольно грубым приближением. Действительно, энергия упорядочения для любой пары атомов зависит от расположения их ближайших соседей и только косвенно зависит от распределения атомов в α -и β -узлах по всей решетке. Этот недостаток в весьма большой степени устранен в теории Бете, рассматриваемой в § 2, в которой вся энергия сверхструктуры обусловлена взаимодействием ближайших пар атомов.

Существование зависимости $V(S)$ еще раз подчеркивает идею, лежащую в основе описываемой теории: сила, стремящаяся создать в решетке порядок, зависит от уже достигнутой степени упорядочения. Существенной чертой, отличающей соотношение $V(S)$ от $S(X)$, является его определенность. Функция $V(S)$ имеет определенное значение независимо от температуры, независимо от того, находится ли система в равновесии или нет; с другой стороны, если система не находится в равновесии, то соотношение $S(X)$ между S , V и T не имеет уже места.

Предположение, сделанное Брэггом и Вильямсом относительно энергии упорядочения, приводит к простому выражению для энергии сплава. Для того чтобы от сплава, характеризуемого порядком S , перейти к сплаву с порядком $S + dS$, мы должны переместить определенное число атомов A из неправильных положений в правильные. Это число находится из соотношения (1,3), определяющего порядок, и равно

$$F_A N d r_\alpha = F_A N F_B d S.$$

Для каждого из этих перемещений энергия уменьшается на величину $V = V_0 S$; следовательно, изменение энергии сплава равно

$$dE = - V N F_A F_B d S = - N V_0 F_A F_B S d S.$$

Путем интегрирования, полагая энергию в полностью упорядоченном состоянии равной нулю, получаем

$$E(S) = \frac{1}{2} NV_0 F_A F_B (1 - S^2) = E_0 (1 - S^2) \quad (1,13)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} NV_0 F_A F_B. \quad (1,14)$$

Здесь E_0 представляет полную энергию превращения одного грамм-атома сплава из упорядоченного в неупорядоченное состояние. В этом параграфе, независимо от того, какую теорию мы рассматриваем, мы всегда будем подразумевать под E_0 энергию, потребную для перевода сплава из состояния полного порядка в совершенно неупорядоченное состояние. Для случаев АВ и АВ₃ мы получаем $E_0 = \frac{NV_0}{8}$ и соответственно $\frac{NV_0}{32}$; эти значения приведены в первой строке табл. 1 на стр. 361.

Статистическое равновесие, случай АВ. Если приписать температуре постоянное значение T_1 , то мы имеем два уравнения для двух неизвестных V и S . Совместное решение этих уравнений приводит к условию равновесия.

Для ясности напомним уравнения в несколько измененном виде

$$S = S\left(\frac{V}{kT_1}\right) = S(X), \quad (1,15)$$

$$S = \frac{V}{V_0} = \left(\frac{kT_1}{V_0}\right) \left(\frac{V}{kT_1}\right) = \frac{kT_1}{V_0} X. \quad (1,16)$$

Теперь мы видим, что правые части этих уравнений можно считать функциями X ($=$

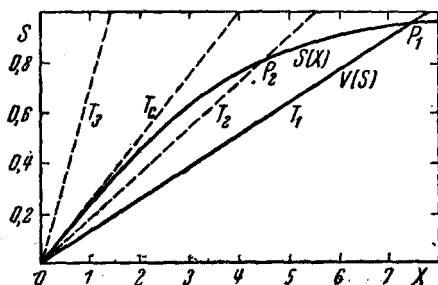


Рис. 6. $V(S)$ для различных температур и $S(X)$; случай АВ

$= \frac{V}{kT_1}$). Условие равновесия соответствует значению X , для которого они равны, т. е. $\left(\frac{kT_1}{V_0}\right) X = S(X)$, причем соответствующие значения V и S оказываются равновесными значениями. Для того чтобы решить эти уравнения, Брэгг и Вильямс построили графики

правых частей в функции от X . Точка пересечения двух кривых дает искомое условие.

Рис. 6 представляет собой такой график для случая АВ. Кривая $S(X)$ показывает, что для больших значений X , т. е. для больших энергий упорядочения или низких температур, S приближается к единице — полному порядку, в то время как для малых V или больших T S приближается к нулю. Функция $V(S)$, конечно, изображается прямой, проходящей через начало координат и обра-

зующей с осью абсцисс угол, тангенс которого равен $\frac{kT_1}{V_0}$. Точка пересечения P_1 дает равновесные значения S и V для температуры T_1 . Для более высоких температур, например T_2 , наклон $V(S)$ круче, между тем как кривая $S(X)$ остается без изменения. Точка пересечения перемещается к P_2 в сторону меньших степеней упорядочения. С повышением температуры P перемещается все ниже вдоль кривой $S(X)$ до тех пор, пока, наконец, например, при T_3 прямая $V(S)$ больше не пересекается с $S(X)$ — за исключением начала координат.

Интересно найти температуру, при которой P достигает начала координат; это и есть критическая температура, выше которой не существует „дальнего порядка“. Когда прямая $S = \frac{kT}{V_0} X$ касается кривой $S(X)$ в начале координат, то $\frac{kT}{V_0}$ равняется значению $\frac{dS(X)}{dX}$ при $X=0$. Из уравнения (1,11) без труда находим для $X=0$

$$\frac{dS}{dX} = \frac{1}{4}.$$

Отсюда получаем $\frac{kT}{V_0} = \frac{1}{4}$ или, вводя $E_0 = \frac{NV_0}{8}$,

$$T_c = \frac{V_0}{4k} = \frac{2E_0}{R}, \quad (1,17)$$

где T_c обозначает критическую температуру. Это значение помещено во второй строке табл. 1.

Неравновесное состояние. При некоторых обстоятельствах сплав не будет находиться в состоянии равновесия; его степень упорядочения будет изменяться с течением времени. В одном из последующих параграфов мы обсудим этот вопрос с количественной точки зрения, теперь же ограничимся тем, что покажем, куда будет стремиться система.

Предположим, что сплав находится при температуре T , соответствующей прямой $V(S)$ на рис. 7. Так как эта прямая является графическим изображением соотношения $V = V_0 S$, которое согласно сделанному предположению всегда справедливо, то каждое возможное состояние системы представлено точкой на этой прямой. Предположим, что система характеризуется порядком S_1 , указанным

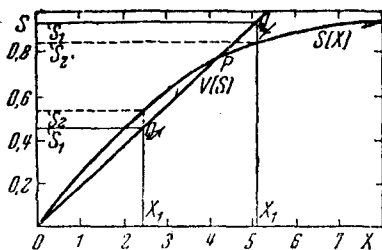


Рис. 7. Приближение системы к равновесию

на нижней части прямой. Тогда ее состояние изображается точкой Q с абсциссой X_1 . Если бы температура и энергия упорядочения имели бы значения, соответствующие $X = X_1$, то тогда равновесное значение порядка было бы $S_2 = S(X_1)$. Следовательно, когда система находится в состоянии, характеризуемом значением $X = X_1$, то она

будет стремиться к состоянию S_2 . В рассматриваемом случае S_2 больше S_1 ; следовательно, упорядочение в системе будет возрастать с течением времени, и точка Q будет приближаться к P . Аналогичным рассуждением можно показать, что Q будет двигаться вверх во всех тех случаях когда S_2 выше S_1 , и вниз, когда S_2 ниже S_1 , т. е. вверх во всех тех случаях, когда $S(X)$ проходит выше $V(S)$.

Мы видим, таким образом, что P представляет собой состояние устойчивого равновесия. Этого, однако, нельзя сказать о начале координат потому, что хотя оно и представляет собой решение уравнений (1,15) и (1,16), но мы видим, что любое флуктуационное отклонение от него приводит к положению, когда $S(X)$ больше $V(S)$, в результате чего система будет стремиться к большим значениям S до тех пор, пока не будет достигнута точка P .

Статистическое равновесие, случай AB_3 . Брэгг и Вильямс рассмотрели также сплавы других формул, отличных от AB .

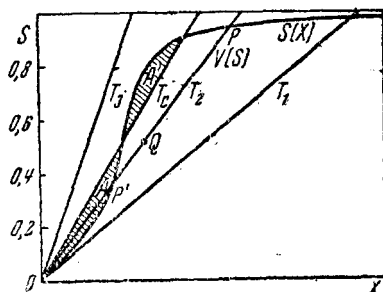


Рис. 8. $V(S)$ для различных температур и $S(X)$; случай AB_3

Тип AB_3 соответствует ряду сплавов, представляющих интерес в физическом отношении, как, например, $Cu_3 Au$; для него кривая S в функции от X изображена на рис. 8. Этот рисунок представляет только схему, так как нужно было в увеличенном масштабе изобразить изменение кривизны кривой $S(X)$ для того, чтобы показать его на чертеже таких размеров. Мы видим существенную разницу между этим случаем и случаем AB , заключающуюся в том, что теперь можно получить три совместные решения уравнений (1,15 и 1,16):

$$S = S(X),$$

$$S = \frac{V}{V_0} = \frac{kT}{V_0} X.$$

Прямая $V(S)$, соответствующая температуре T_2 , три раза пересекает кривую $S(X)$: в начале координат, в P' и в P . Если применить сюда теорию неравновесных состояний, развитую в предыдущем параграфе, то мы увидим, что P' неустойчиво и что начальное состояние, соответствующее точке Q , будет стремиться к P , если оно выше P' , и к началу координат, — если оно ниже P' .

Из этого рассуждения мы должны заключить, что при любой температуре, которой соответствуют три пересечения кривых, должны быть два устойчивых состояния сплава, одно из которых соответствует полному беспорядку. Эти два состояния, обладающие различными степенями упорядочения и различными запасами энергии, должны рассматриваться как различные фазы вещества; предположение, что они могут находиться в равновесии в широком интервале

температур, противоречит правилу фаз Гиббса. С помощью рассуждений, основанных на рассмотрении свободной энергии и приведенных дальше в настоящем параграфе, можно показать, что для температур ниже некоторой определенной критической температуры T_c система в точке P обладает меньшей свободной энергией, чем при $S=0$, и поэтому представляет состояние термодинамического равновесия; выше T_c равновесным является состояние с $S=0$. Прямая, соответствующая T_c , указана на рисунке; для нее равновелики площади петель A и A' , и, как будет показано дальше, это условие включает в себе равенство свободных энергий. Для критической температуры получается

$$S = 0,467$$

$$T_c = \frac{0,205 V_0}{k} = \frac{2,18 E_0}{R}. \quad (1,18)$$

Некоторые предсказания теории. *Порядок.* Если проделать все вычисления для определения зависимости порядка от температуры, то получатся кривые Брэгга — Вильямса, приведенные на рис. 9—14. Другие кривые относятся к теориям, которые будут рассмотрены позже. Во всех случаях температура дана в приведенных единицах: частное от деления RT на всю конфигурационную энергию, соответствующую переходу системы из состояния полного порядка к состоянию неупорядоченности.

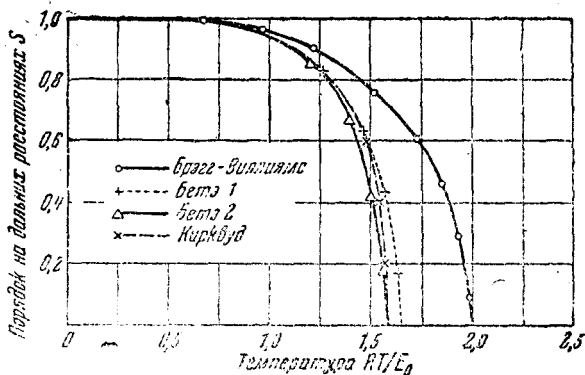


Рис. 9. Зависимость дальнего порядка от температуры для случая АВ. Простая кубическая решетка для кривых Бетте и Кирквуда

Мы видим, что порядок в сплаве АВ падает до нуля при определенной критической температуре, принимая все значения между единицей и нулем. Однако в случае AB_3 при T_c происходит скачок, и порядок от значения 0,467 падает сразу до нуля. Читатель легко может проверить, что эти результаты находятся в согласии с качественными предсказаниями, основанными на рассмотрении рис. 6 и 8.

Энергия. Зависимость порядка от температуры может быть под-

ставлена в уравнение (1,13) $E(S) = E_0(1 - S^2)$ и отсюда построены кривые на рис. 11 и 12, изображающие зависимость энергии от температуры.

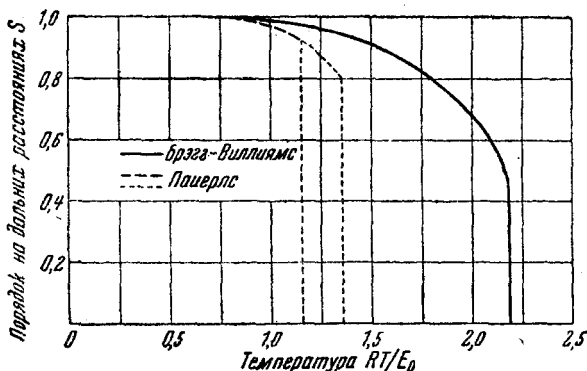


Рис. 10. Зависимость дальнего порядка от температуры для случая AB_3 . Гранецентрированная решетка для кривой Пайерлса

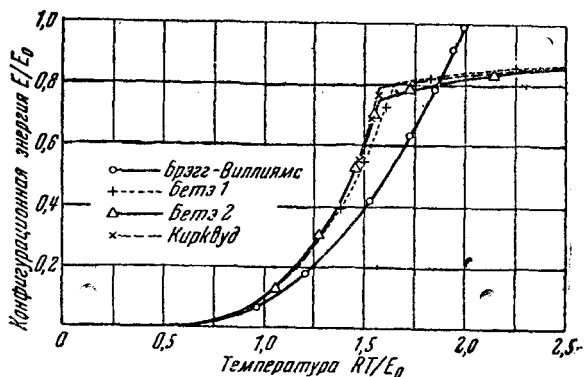


Рис. 11. Зависимость кочфигурационной энергии от температуры для случая АВ. Простая кубическая решетка для кривых Бетте и Кирквуда

В случае AB_3 при T_c происходит разрыв непрерывности для порядка, а следовательно, и для энергии. Это изменение энергии проявляется в виде скрытой теплоты, которая должна быть сообщена сплаву для превращения его при критической температуре из состояния порядка $S = 0,467$ в состояние порядка $S = 0$. Величину скрытой теплоты легко вычислить из формулы для $E(S)$

$$Q = E(0) - E(0,467) = (0,467)^2 E_0 = 0,218 E_0 = 0,0205 NV_0 = 0,100 RT_c. \quad (1,19)$$

Как мы уже сказали, в теории Брэгга — Вильямса необходима вся энергия превращения E_0 для того, чтобы получить сплав с состоя-

ТАБЛИЦА 1¹⁾

Все величины относятся к 1 атому	AB Брэгг— Вильямс	AB Простая кубическая, $Z = 6$			AB Пространственноцентрированная кубическая, $Z = 8$		AB ₂ Брэгг— Вильямс	AB ₃ Гринецентрированная кубическая, $Z = 12$ Пайерльс
		Бете 1-е прил.	Бете 2-е прил.	Кирквуд	Бете 1-е прил.	Кирквуд		
E_0	$\frac{NV_0}{8}$	$\frac{3\Delta v}{2}$	$\frac{3Nv}{2}$	$\frac{3Nv}{2}$	$2Nv$	$2Nv$	$\frac{3Nv_0}{32}$	$\frac{3Nv}{4}$
$\frac{RT_c}{E_0}$	2	1,644	1,581	1,577	1,738	1,707	2,19	1,33
$\frac{E(T_c-)_c}{E_0}$	1	0,800	0,754	0,789	0,857	0,854	0,792	0,18
$\frac{Q}{E_0}$	0	0	0	0	0	0	0,218	0,26
$\frac{E(T_c+)_c}{E_0}$	1	0,800	0,754	0,789	0,857	0,854	1,00	0,54
$\frac{E_c(z)}{E_0}$	0	0,200	0,246	0,211	0,143	0,146	0	0,46
$\frac{RT_c}{E(T_c+)_c}$	2	2,055	2,097	2	2,028	2	2,19	2,38
$\frac{\varphi(T_c-)_c}{R}$	0,693	0,633	0,628	0,626	0,652	0,650	0,462	0,19
$\frac{\varphi(Q)}{R}$	0	0	0	0	0	0	0,100	0,27
$\frac{\varphi_c(z)}{R}$	0,693	0,633	0,626	0,626	0,652	0,650	0,562	0,46
$\frac{\varphi(\infty)}{R}$	0	0,0604	0,065	0,067	0,0411	0,043	0	0,10
	0,693	0,693	0,693	0,693	0,693	0,693	0,562	0,562
$\frac{C(T_c-)_c}{R}$	1,50	1,90	2,14	4,233	1,78	2,207	2,36	—
$\frac{C(T_c+)_c}{R}$	0	0,119	0,203	0,134	0,081	0,0858	0	0,16

¹⁾ E_0 — энергия превращения от совершенного порядка к полной неупорядоченности; T_c — критическая температура; $E(T_c)$ — конфигурационная энергия непосредственно ниже T_c ; Q — скрытая теплота при T_c ; $E(T_c+)$ — конфигурационная энергия непосредственно выше T_c , энергия, необходимая для разрушения сверхструктуры; $E_c(z)$ — энергия порядка на близких расстояниях непосредственно выше T_c ; $\varphi(T_c)$ — энтропия непосредственно ниже T_c ; $\varphi(Q)$ — изменение энтропии, обусловленное скрытой теплотой; $\varphi(T_c+)$ — энтропия непосредственно выше T_c ; $\varphi_c(z)$ — энтропия, связанная с близким порядком непосредственно выше T_c ; $\varphi(\infty)$ — полное изменение энтропии; $C(T_c)$ — теплоемкость непосредственно ниже T_c ; $C(T_c+)$ — теплоемкость непосредственно выше T_c .

нием порядка $S=0$ при температуре непосредственно выше T_c . Это перестает быть справедливым для теорий, рассматриваемых дальше и вводящих понятие порядка на близких расстояниях: там для этого требуется только часть E_0 , обозначаемая символом $E(T_{c+})$. Обозначим через $E(T_{c-})$ энергию, требуемую для достижения

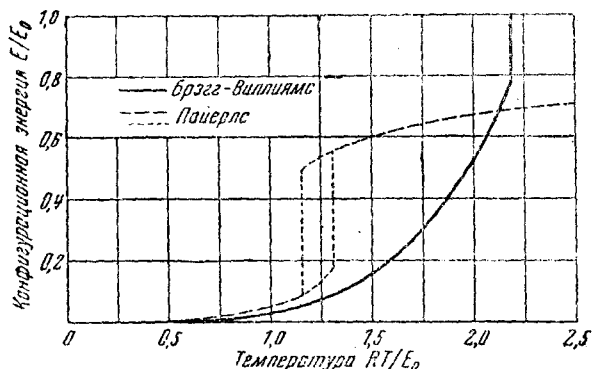


Рис. 12. Зависимость конфигурационной энергии для случая АВ₃. Графецентрированная решетка для кривой Пайерльса

критической температуры без совершения перехода. Тогда $E(T_{c+}) - E(T_{c-}) = Q$ представляет скрытую теплоту. Эти величины приведены также в табл. 1. Энергия, которая получится за счет уничтожения локального порядка выше T_c , равна

$$E_0 - E(T_{c+}) = E_c(\sigma).$$

Интересно сравнить критическую температуру с энергией $E(T_{c+})$, необходимой для перевода сплава в состояние с дальним порядком, равным нулю ($S=0$). С этой целью вычислено отношение $\frac{RT_c}{E(T_{c+})}$. Все теории дают для этой величины примерно одинаковые значения — около 2.

Теплоемкость. Конфигурационная теплоемкость находится дифференцированием: $C = \frac{dE}{dT}$. Эта величина обладает, как показывается ниже, следующим интересным свойством: для всех значений V_0 она является одной и той же функцией S или $\frac{RT}{E_0}$. Из соображений размерности или из приведенных выше вычислений можно прийти к заключению, что равновесное значение S должно быть функцией $\frac{RT}{E_0} = y$. Комбинируя этот результат с уравнением (1,13), находим

$$C = \frac{d}{dT} E_0(1 - S^2) = -2RS \frac{dS(y)}{dy}. \quad (1,20)$$

Таким образом ни E_0 , ни V_0 или T не входят сюда явно, и C зависит только от аналитического вида S как функции от $\frac{RT}{E_0}$.

Вычисление $\frac{dS}{dy}$ довольно сложно, и за подробностями мы отсылаем читателя к соответствующей работе^{38С}. Результаты для АВ и АВ₂ показаны на рис. 13 и 14.

Энтропия. С возрастанием энергии и беспорядка при повышении температуры связано также и увеличение энтропии. Его можно вычислить двумя вполне эквивалентными друг другу способами: пользуясь соотношением $d\Phi = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T}$ или выражением $\Phi = k \ln W$, где W — априорная вероятность. Для наших целей нам удобнее воспользоваться последним соотношением.

Для данного значения S , отличного от единицы, существует множество способов, которыми можно разместить атомы. Мы определяем априорную вероятность состояния с порядком S как величину, пропорциональную числу способов создания порядка $W(S)$. Тогда мы получаем соотношение

$$\Phi = k \ln W(S). \quad (1,21)$$

Для того чтобы найти $W(S)$ рассмотрим $F_A N$ атомов на α -местах. Число способов, которыми можно их разместить (считая неразличимыми расположения, отличающиеся только перестановками атомов А между собой и атомов В между собой), дается известным выражением

$$W_\alpha = \binom{F_A N}{r_\alpha F_A N} = \frac{(F_A N)!}{(r_\alpha F_A N)! (w_\alpha F_A N)!} \cdot (1,22)$$

Аналогичное выражение определяет число способов, которым можно разместить атомы в β -узлах. Априорная вероятность состояния S определяется выражением

$$W(S) = W_\alpha W_\beta; \quad (1,23)$$

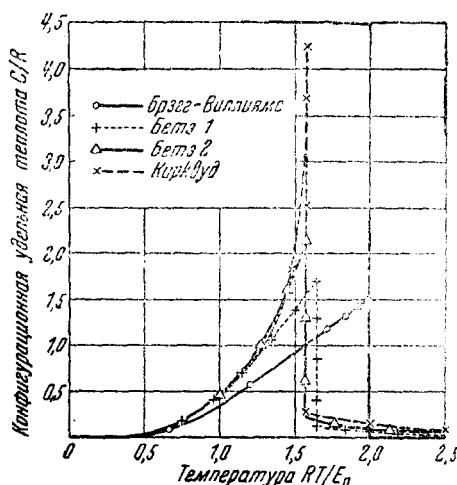


Рис. 13. Зависимость конфигурационной теплоемкости от температуры для случая АВ. Простая кубическая решетка для кривых Бете и Кирквуда

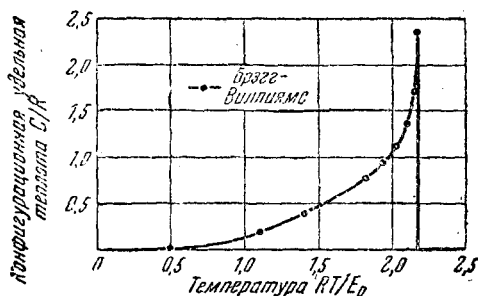


Рис. 14. Зависимость конфигурационной теплоемкости от температуры для случая АВ₂

применение формулы Стирлинга дает

$$\Phi(S) = k \ln W(S) = -kN [F_A (r_a \ln r_a + w_a \ln w_a) + \\ + F_B (r_\beta \ln r_\beta + w_\beta \ln w_\beta)]. \quad (1,24)$$

Это соотношение можно выразить через

$$\Phi(S) = k \ln W(S) = -R [F_A \{1 - F_B(1 - S)\} \ln \{1 - F_B(1 - S)\} + \\ + F_A F_B (1 - S) \ln F_B (1 - S) + \\ + F_B [1 - F_A(1 - S)] \ln [1 - F_A(1 - S)] + \\ + F_B F_A (1 - S) \ln F_A (1 - S)]. \quad (1,25)$$

Читатель без труда обнаружит, что каждое выражение, от которого берется логарифм, положительно и не превышает единицы; следовательно, каждый член суммы в квадратных скобках отрицателен, а Φ положительно. Дальнейшее рассмотрение покажет, что предельные значения для $S=1$ и $S=0$

$$\Phi(1) = 0,$$

$$\Phi(0) = -R (F_A \ln F_A + F_B \ln F_B). \quad (1,26)$$

Отсюда получаются следующие значения для изменений энтропии при переходе от порядка к беспорядку:

$$AB \triangle \Phi = R \ln 2 = 0,693 R = 1,37 \text{ кал/град. г-атом}, \quad (1,27)$$

$$AB_3 \triangle \Phi = R \frac{1}{4} (4 \ln 4 - 3 \ln 3) = 0,562 R = \\ = 1,11 \text{ кал/град. г-атом}. \quad (1,28)$$

Эти два значения должны получиться из любой теории, которая предполагает, что при низких температурах имеется полный порядок, а при высоких температурах — беспорядок, и не являются частным результатом приближения Брэгга — Вильямса.

Мы можем также вычислить энтропию для температуры непосредственно ниже критической; положив в уравнении (1,25) $S=0,467$, получаем $\Phi(0,467) = 0,462 R$. В этом случае легко вычислить энтропию также и другим способом. Энтропия выше T_c , когда $S=0$, была уже вычислена и оказалась равной $0,562 R$. Скрытая теплота равна $0,100 RT_c$, и, таким образом, изменение энтропии при T_c равно $0,100 R$. Следовательно, энтропия непосредственно ниже T_c равна

$$0,562 - 0,100 R = 0,462 R. \quad (1,29)$$

То обстоятельство, что теория Брэгга—Вильямса приводит к результатам, согласующимся с термодинамикой, является следствием теоремы, доказываемой в последующих параграфах; метод Брэгга—Вильямса эквивалентен методу статистической механики, основан-

ному на рассмотрении свободной энергии; как известно, такая трактовка всегда приводит к результатам, согласным с термодинамикой, и может быть применена к выводу основных термодинамических принципов.

Вывод уравнений Брэгга—Вильямса из принципа свободной энергии. Воспользуемся выражением для энтропии, полученным в последнем разделе, для того чтобы заново и более строго получить основные результаты теории Брэгга—Вильямса. В нашем изложении мы будем следовать Вильямсу³⁵ и Фаулеру³⁶.

Статистический вес какого-либо состояния равен произведению его априорной вероятности на больцмановский множитель. Таким образом вес состояния, характеризуемого степенью порядка S , равен

$$\gamma(S) = W(S) e^{-\frac{E(S)}{kT}}, \quad (1,30)$$

где $W(S)$ было вычислено выше (уравнение 1,25), и $E(S)$ определяется уравнением (1,13)

$$E(S) = \frac{1}{2} NV_0 F_A F_B (1 - S^2). \quad (1,31)$$

Равновесное состояние при данной температуре соответствует максимальному значению $\gamma(S)$. Для того чтобы определить это состояние, будем искать то S , которое обращает в максимум величину $\ln \gamma(S)$ вместо $\gamma(S)$. Для $\ln \gamma(S)$ получаем выражение

$$\ln \gamma(S) = \ln W(S) - \frac{E(S)}{kT}. \quad (1,32)$$

Хотя мы будем иметь дело с $\ln \gamma(S)$ в приведенной здесь форме, перепишем это выражение еще в следующем виде:

$$\begin{aligned} -kT \ln \gamma(S) &= E(S) - kT \ln W(S) = E(S) - T\Phi(S) = \\ &= F(S). \end{aligned} \quad (1,33)$$

Как показывают написанные соотношения, величина $\ln \gamma(S)$ весьма просто связана со свободной энергией F . Таким образом наше рассуждение представляет несколько упрощенное доказательство того, что термодинамическое условие равновесия как минимума свободной энергии является следствием статистического требования максимума вероятности¹⁾.

Будем искать значение S , обращающее $\ln \gamma(S)$ в максимум. Выражения, стоящие в правой части уравнения (1,32), являются известными функциями, данными в формулах (1,25) и (1,13).

¹⁾ Так как строгое рассмотрение термодинамических аналогий невозможно, в настоящем обзоре мы ограничимся этой грубой иллюстрацией. За исчерпывающим изложением подобных вопросов читатель должен обратиться к³⁷.

Произведя вычисления, получим

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{d \ln \gamma(S)}{dS} = \frac{d \ln W(S)}{dS} - \frac{1}{kT} \frac{d \ln E(S)}{dS} = \\
 &= NF_A F_B \left[-\ln \left(\frac{1}{F_A(1-S)} - 1 \right) - \ln \left(\frac{1}{F_B(1-S)} - 1 \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{kT} NV_0 F_A F_B S \right] = NF_A F_B \left[-\ln \left(\frac{1}{F_A(1-S)} - 1 \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \ln \left(\frac{1}{F_B(1-S)} - 1 \right) + \frac{V_0 S}{kT} \right]. \quad (1,34)
 \end{aligned}$$

Множитель $NF_A F_B$ можно перенести в другую сторону и написать

$$L(S) = \frac{\ln \gamma(S)}{NF_A F_B}, \quad (1,35)$$

$$X_1(S) = S \frac{V_0}{kT}, \quad (1,36)$$

$$X_2(S) = \ln \left[\frac{1}{F_A(1-S)} - 1 \right] \left[\frac{1}{F_B(1-S)} - 1 \right]. \quad (1,37)$$

Условие равновесия эквивалентно обращению в максимум величины L

$$\frac{dL}{dS} = X_1(S) - X_2(S) = 0. \quad (1,38)$$

Для того чтобы решить эти уравнения, построим графики для $X_1(S)$ и $X_2(S)$ в функции от S . Результаты для случая AB_3 показаны на рис. 15. По причинам,

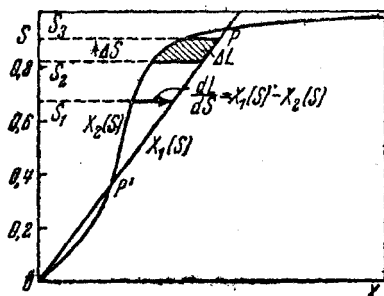


Рис. 15. Сравнение метода свободной энергии с методом $v(S)$ и $S(X)$

которые скоро станут очевидными, мы по оси ординат откладываем S , а по оси абсцисс — X_1 и X_2 . Мы видим, что получаются такие же кривые, как на рис. 8 для $S(X)$ и $V(S)$. Доказательство их тождественности мы дадим немного ниже, а сейчас займемся изучением этих кривых в их новом аспекте.

Для какого-либо значения S , например S_1 , производная $\frac{dL}{dS}$

равна расстоянию по горизонтали $X_1 - X_2$ между обеими кривыми. Когда эта разность положительна, то увеличение S связано с возрастанием вероятности; изменение L при переходе, например, от S_2 к S_3 изображается заштрихованной площадью между кривыми.

Продолжая это рассуждение, можно показать, что P' всегда дает меньшее значение L и, следовательно, $\ln \gamma(S)$, чем $S=0$ или P , и

что $S=0$ и P дают одинаковое значение для $\ln \gamma(S)$ только в том случае, если T выбрано так, чтобы были равновелики площади двух петель между X_1 и X_2 . Когда T ниже этой критической температуры, то состояние P является более вероятным, а когда T выше T_c , то более вероятным оказывается состояние $S=0$.

Мы должны еще проверить, что эти кривые ничем не отличаются от кривых $S(X)$ и $V(S)$. Вспоминая прежнее определение [уравнение (1,10)] величины

$$X = \frac{V}{kT},$$

мы видим, что

$$V(S) = V_0 S = kTX$$

совпадает с

$$X = X_1(S) = \frac{V_0}{kT} S.$$

Старое уравнение (1,8), из которого было выведено выражение для $S(X)$, гласило

$$\left(\frac{1}{F_A(1-S)} - 1 \right) \left(\frac{1}{F_B(1-S)} - 1 \right) = e^{\frac{V}{kT}} = e^X.$$

Логарифм этого выражения дает, очевидно, соотношение между S и X , выражаемое формулой для $X_2(S)$.

Мы видим, таким образом, что требование равенства площадей, заключенных между пересечениями кривых $V(S)$ и $S(X)$, эквивалентно условию максимума для $\ln \gamma(S)$ или условию минимума для свободной энергии.

§ 2. Теория Бете^{35B}

Введение. Слабостью метода Брэга—Вильямса является его макроскопический характер. Энергия упорядочения, действующая на какой-либо отдельный атом, предполагается зависящей от распределения в кристалле остальных атомов, а не, как, казалось, должно было быть, только от его ближайших соседей. Поэтому следовало ожидать появление теории, основывающейся на учете отдельных атомов и сил взаимодействия между ними. Значительный успех в этом направлении был достигнут Бете^{35B}, работа которого была продолжена Пайерльсом^{36B} и другими. Бете предполагал, что атомы взаимодействуют попарно, так что каждые два атома обладают взаимной потенциальной энергией, которая, однако, быстро уменьшается с увеличением расстояния между атомами. Он предположил это уменьшение столь быстрым, что считал отличной от нуля величиной только потенциальную энергию двух атомов, являющихся ближайшими соседями (теория Бете может быть обобщена путем

рассмотрения взаимодействий с атомами, находящимися по отношению к данному в следующей координационной сфере. Эта возможность была исследована Чангом^{37 У}.

Сплавы, которые мы рассматриваем в этом параграфе, обладают простыми решетками; в них легко определить число ближайших соседей для каждого атома (мы здесь пренебрежем влиянием небольших искажений решетки, в результате которых ближайшие соседи могут перейти в следующую координационную сферу). Число ближайших соседей каждого атома в решетке¹⁾ зависит от типа последней. Мы обозначим его через z . Зависимость z от типа решетки следующая:

Простая кубическая	6
Пространственноцентрированная кубическая	8
Гранецентрированная кубическая	12
Гексагональная плотная упаковка	12
Двумерная квадратная сетка	4

Предположение относительно энергии. Таким образом каждый атом окружен z ближайшими соседями, которым соответствует z связей с отличными от нуля значениями потенциальной энергии. Так как каждая связь приходится на пару атомов, то всего на атом приходится половина энергии, соответствующей одной связи. Если оба атома принадлежат сорту А, то их взаимную потенциальную энергию обозначим через φ_{AA} ; если оба атома — сорта В, то через φ_{BB} ; если один атом — сорта А, а другой — сорта В, то через φ_{AB} . В настоящей статье делается допущение, что эти значения энергии являются константами обоих металлов и исключается влияние на них порядка, состава или механического состояния. Это допущение (отличающееся от аналогичного допущения Бете только явным указанием на пределы его применимости) назовем „гипотезой о взаимодействии ближайших соседей“.

В этом случае можно получить простое выражение для энергии сплава. Пусть число пар (в дальнейшем пару, образованную соседними атомами, будем называть просто парой) типа АА, ВВ и АВ будет соответственно Q_{AA} , Q_{BB} и Q_{AB} . Тогда, приписывая каждой паре соответствующую потенциальную энергию и суммируя по всем парам в решетке, получим для полной энергии

$$E = \varphi_{AA} Q_{AA} + \varphi_{BB} Q_{BB} + \varphi_{AB} Q_{AB}. \quad (2,1)$$

Может показаться, что преимуществом теории Бете является наличие трех параметров φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} , которыми можно распоряжаться, в то время как теория Брэгга—Вильямса располагала только одним, V . Но такое предположение, как будет показано ниже, основано на заблуждении; в действительности же параметры Бете имеют

¹⁾ Называемое также координационным числом (*Прим. первое*).

смысл не сами по себе, а только в определенной линейной комбинации

$$v = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}. \quad (2,2)$$

Причина важности v заключается в том, что обмен местами каких-либо двух атомов в кристалле связан с изменением энергии на величину, кратную v . Рассмотрим, например, обмен местами атомов А и В, не являющихся ближайшими соседями¹⁾. Пусть у первого атома a соседей принадлежат к сорту А и $(z - a)$ — к сорту В, и пусть у атома В будет a' соседей А и $(z - a')$ соседей В. Полная энергия, связанная с этими двумя атомами, равна

$$av_{AA} + (z - a + a')v_{AB} + (z - a')v_{BB}. \quad (2,3)$$

Если поменять оба атома местами, то получится энергия

$$a'v_{AA} + (z - a' + a)v_{AB} + (z - a)v_{BB}, \quad (2,4)$$

и изменение энергии равно

$$(a' - a)v_{AA} + (a' - a)v_{BB} - 2(a' - a)v_{AB} = 2(a' - a)v. \quad (2,5)$$

Мы имеем здесь частный пример общего результата, приведенного в дополнении 1. Там показано, что для сплава данного постоянного состава

$$Q_{AB} = \text{const} - 2Q_{AA} = \text{const}' - 2Q_{BB}. \quad (2,6)$$

Пользуясь этими уравнениями, можно представить E в одном из следующих трех видов:

$$E = \begin{cases} 2vQ_{AA} + \text{const}, \\ 2vQ_{BB} + \text{const}, \\ -vQ_{AB} + \text{const}. \end{cases} \quad (2,7)$$

Значения const здесь различны, но они и не интересуют нас, так как не влияют на изменения конфигурационной энергии.

Теперь мы видим, что при положительном v получаются меньшие значения энергии при образовании пар из различных атомов за счет пар одинаковых атомов. Это согласуется с наблюдаемым фактом, что в упорядоченных структурах одинаковые атомы стремятся находиться вдали друг от друга. Отрицательное значение v заставило бы одинаковые атомы стремиться друг к другу и привело бы при низких температурах к выделению чистых металлов.

Следует отметить одну важную в практическом отношении особенность этих соотношений. При проведении вычислений иногда значительно легче сосчитать число пар АА, чем пар АВ. Таким образом, применяя первое из трех выражений для E , мы должны сосчитать только число пар АА, применяя третье — только число пар АВ. К этому же результату можно прийти и другим путем:

¹⁾ Читатель легко может убедиться, что это ограничение не существенно.

так как важна только величина φ , то результаты, получаемые с помощью φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} , получатся и в том случае, если положить $\varphi_{AB} = \varphi_{BB} = 0$ и $\varphi_{AA} = 2\varphi$. В этом случае принимается во внимание только взаимодействие между атомами, образующими пары AA. Аналогичный прием можно применить для исключения других типов пар.

Порядок на близких расстояниях. Бете вводит в своей теории новый параметр σ , характеризующий порядок. Этот параметр определяется так же, как у Брэгга и Вильямса, в том отношении, что он выбирается равным единице для полного порядка и нулю — для совершенно неупорядоченного состояния. Однако он отличен в том отношении, что связан не с α - и β -местами решетки, а с поведением ближайших соседей. Обозначим через Q общее число пар в решетке. Через N и z оно выражается следующим соотношением:

$$Q = \frac{z}{2} N. \quad (2,8)$$

Тогда доля пар, образованных различными атомами, составит

$$q = \frac{Q_{AB}}{Q}. \quad (2,9)$$

В состоянии полного порядка q достигает максимального значения q (макс), равного единице в некоторых простых случаях, а в совершенно неупорядоченном состоянии — меньшего значения q (бесп).

Бете определяет параметр σ соотношением

$$\sigma = \frac{q - q(\text{бесп})}{q(\text{макс}) - q(\text{бесп})}; \quad (2,10)$$

этот параметр принимает предельные значения — единица и нуль — соответственно для полностью упорядоченного и совершенно неупорядоченного состояний.

Параметр σ указывает, как в среднем каждый атом окружен соседями, т. е. он является мерой порядка непосредственно вокруг каждого атома и поэтому получил название „порядка на близких расстояниях“ или „местного“ (локального) порядка — в противоположность порядку на дальних расстояниях S , который указывает распределение атомов по α - и β -местам во всей решетке.

Пределы, которыми ограничивается применение теории Бете. При обсуждении теории Бете мы ограничимся, так же как и он сам в своей оригинальной работе, сплавами типа АВ. Далее, мы предположим, что в этом случае все ближайшие соседи данного α -узла являются β -узлами и наоборот. Это имеет место для простой и пространственноцентрированной кубических решеток и двумерной квадратной сетки. Примером упорядоченной структуры в случае простой кубической решетки является решетка каменной соли, в которой α -узлы образуют гранецентрированную решетку, занятую ионами одного знака, а β -узлы заняты

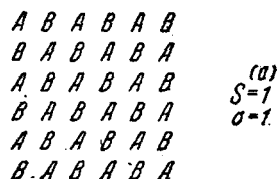
ионами другого знака. Решетка хлористого цезия представляет аналогичный пример для пространственноцентрированной решетки. Упорядоченная структура двумерной сетки изображена на рис. 16(a), где места, занятые атомами А, можно считать α -узлами, а места, занятые атомами В, — β -узлами.

Для этих простых случаев легко определить предельные значения q (макс) и q (бесп). Для совершенного порядка все пары принадлежат к типу АВ и q (макс) = 1. Для неупорядоченного распределения вероятность того, что у данного атома какой-либо сосед окажется атомом другого сорта, равна половине; поэтому половина пар принадлежит к типу АВ и q (бесп) = $\frac{1}{2}$.

Отсюда находим

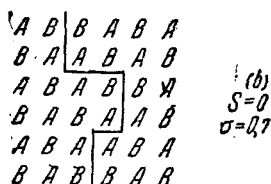
$$\sigma = 2\left(q - \frac{1}{2}\right). \quad (2,11)$$

Применяя третье выражение для энергии, получаем для энергий наилучше упорядоченного и совершенно неупорядоченного состояний:



Полный порядок

$$\begin{aligned} -v Q_{AB}(\text{макс}) &= -v Q = \\ &= -\frac{1}{2} N z v. \end{aligned} \quad (2,12)$$



Полная неупорядоченность

$$\begin{aligned} -v Q_{AB}(\text{бесп}) &= -v Q q(\text{бесп}) = \\ &= -\frac{1}{4} N z v. \end{aligned} \quad (2,13)$$

Следовательно, энергия превращения, обозначаемая так же, как и в теории Брэгга—Вильямса, равна

$$E_0 = \frac{1}{4} N z v, \quad (2,14)$$

а энергия промежуточных состояний, выраженная через σ , равна

$$E = E_0 (1 - \sigma). \quad (2,15)$$

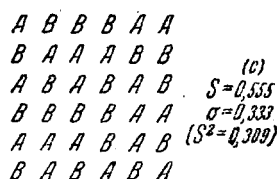


Рис. 16. Изображение различных степеней дальнего и ближнего порядка

Сравнивая друг с другом различные теории, мы будем приписывать одно и то же значение величине E_0 . Приравнявая значения E_0 , следующие из теорий Брэгга—Вильямса и Бете, получаем

$$V_0 = 2 z v. \quad (2,16)$$

Это уравнение имеет вполне определенный физический смысл. Рассмотрим состояние, отличающееся от идеального порядка только

тем, что два атома находятся на „незаконных“ местах. Хотя такое состояние можно осуществить путем обмена ближайших соседей, в действительности же гораздо более вероятно, что два атома, оказавшиеся на „незаконных“ местах, не являлись ближайшими соседями: первый вариант можно осуществить $\frac{1}{2} Nz$ способами, а второй $\frac{1}{4} N^2$ способами. Следовательно, „первое возбужденное состояние“ сплава соответствует появлению двух атомов на „незаконных“ местах в различных частях решетки. В теории Брэгга — Вильямса энергия решетки по определению равна V_0 ; в теории Бете каждый атом уменьшает число пар неодинаковых атомов на z , следовательно, энергия равна $2 zv$ или — при одинаковом E_0 — равна V_0 .

Мы видим, таким образом, что при одинаковых значениях полной энергии превращения обе теории приводят к согласным результатам для состояний, близких к полностью упорядоченному состоянию. Мы увидим дальше, что обе теории сходятся в области низких температур.

Соотношение между S и σ . На рис. 16(a) изображено полностью упорядоченное состояние, когда число возможных пар АВ является наибольшим. Следовательно, как S , так и σ равны единице. Легко видеть, что для такой решетки оба эти условия эквивалентны: полная упорядоченность на далеких расстояниях предполагает таковую же на близких расстояниях и наоборот. На рис. 16(b), однако, мы видим, что с точки зрения порядка на дальних расстояниях половина атомов находится на правильных, а половина — на неправильных местах, и, следовательно, $S=0$. Такой случай более подробно разобран во 2-й части. Его можно описать, сказав, что кристалл состоит из двух областей, „сдвинутых по фазе“ друг относительно друга. В каждой из них имеется совершенный порядок, однако для кристалла в целом $S=0$. Несколько иначе обстоит дело с σ ; в рассматриваемом случае $\sigma=0,7$. Это отклонение σ от единицы обусловлено, очевидно, существованием поверхности раздела между областями. Чем больше области, тем меньше относительное значение поверхности раздела и тем ближе приближается σ к единице, хотя S остается равным нулю.

В теории Брэгга—Вильямса малая энергия соответствует высокой степени порядка на дальних расстояниях, и, следовательно, устойчивым при низких температурах является состояние, характеризующееся порядком на дальних расстояниях. В теории Бете связь между энергией и порядком на дальних расстояниях не является столь тесной; действительно, мы только что показали возможность достигнуть почти минимума энергии, т. е. $\sigma=1$ при отсутствии порядка на дальних расстояниях. Эти соображения заставляют поднять следующий вопрос: будет ли следовать из предпосылок Бете в результате всех математических выводов существование порядка на дальних расстояниях? Эту трудность он устраняет, рассматривая вероят-

ность появления границы раздела. Отношение вероятности существования границы к вероятности ее отсутствия равно произведению числа способов, которыми можно эту границу осуществить, на больцмановский множитель, в который входит добавочная энергия, обусловленная ее наличием. После того как получена оценка величины этой вероятности, могут быть сделаны два заключения: вероятность появления границы исчезающе мала при низких температурах;

она достигает большого значения при определенной критической температуре, независимой от размеров кристалла, если только велико число атомов. Это вычисление аналогично доказательству существования критической температуры в теории Бете. Однако для вычисления критической температуры нужно обратиться к косвенному методу, также предложенному Бете.

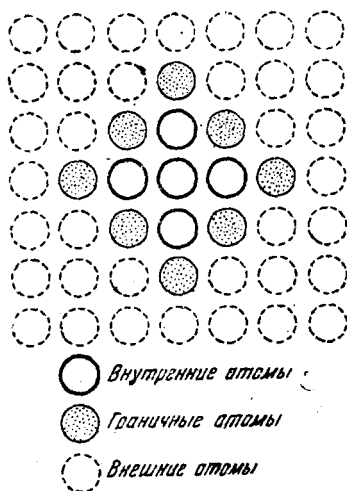


Рис. 17. Выбор совокупности узлов для косвенного метода Бете

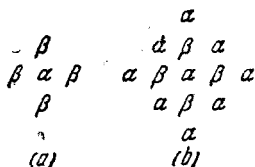


Рис. 18. Два приближения Бете: а — первое; б — второе

Если бы теории Брэгга—Вильямса и Бете совпадали, то мы могли бы, приравняв друг другу выражения энергии для этих теорий [уравнения (1,13) и (2,15)], положить

$$E = E_0(1 - \sigma) = E_0(1 - S^2) \text{ или } \sigma = S^2.$$

В действительности же $\sigma > S^2$ (например выше $T_c \sigma > 0 = S$), за исключением $T=0$, когда $S = \sigma = 1$ и $T = \infty$, когда $S = \sigma = 0$. Таким образом для достижения состояния с данной степенью дальнего порядка, характеризуемой величиной S , по теории Бете требуется меньше энергии, чем по теории Брэгга—Вильямса.

Косвенный метод Бете. Представления о взаимодействии ближайших соседей, близком и дальнем порядке должны быть объединены для построения теории равновесия. С этой целью выберем произвольную совокупность узлов, как указано на рис. 17, и подвергнем ее детальному рассмотрению. Будем, далее, делать различие между двумя частями этой совокупности: внутренней, которая может состоять из одного или нескольких узлов, и пограничной. Выбор сделан таким образом, что ближайшие соседи внутренних узлов, сами к ним не принадлежащие, образуют границу. Все прочие узлы

решетки образуют внешнюю область. Бете произвел вычисления для совокупностей двух размеров. В меньшей совокупности рис. 18(a), рассмотренной в качестве первого приближения, внутренняя часть образована одним α -узлом, а граница состоит из z соседних β -узлов. В большей совокупности, рис. 18(b), рассмотренной в качестве второго приближения, внутреннюю часть образует вся меньшая совокупность, а граница образована соседними α -узлами.

Выбранная нами для рассмотрения совокупность узлов физически ничем не отличается от любой другой подобной совокупности в решетке. Следовательно, заключения, полученные из ее рассмотрения, можно с тем же успехом применить к любой другой совокупности. Далее, как установлено ранее, имеет место полная симметрия между атомами А и В и α - и β -узлами. Следовательно, если справедливо какое-либо утверждение относительно распределения атомов А по α -узлам, то должно быть также справедливо аналогичное утверждение относительно атомов В в β -узлах. Однако в совокупности, рассматриваемой Бете, выделен один α -узел, являющийся ее центром. Поэтому рассмотрение произвольно выбранной группы, если только не добавить указания, как обеспечивается возможность произвольного выбора, может привести к заключениям, несовместимым с физической симметрией между α - и β -узлами. Как мы увидим ниже, решение уравнения Бете и получается из требования, чтобы эта несовместимость не имела места.

Если атомы каким-либо образом размещены по пограничным узлам, то оказывается возможным вычислить вероятность определенного размещения внутри. Действительно, так как известны все ближайшие соседи внутренних атомов (или в первом приближении — одного атома), то отсюда можно определить энергию и вычислить больцмановский множитель. Так как общее число атомов во всем кристалле весьма велико, то априорная вероятность произвольно выбранному атому оказаться атомом А или атомом В равна $\frac{1}{2}$, независимо от того, сколько было до того выбрано атомов. Таким образом вероятности полностью определяются рассмотренным выше больцмановским множителем. Однако мы еще не знаем, какое принять расположение для пограничных атомов.

Предположим, что во внешней области существует порядок на дальних расстояниях. Это окажет влияние на то, что происходит на границе в том отношении, что заставит атомы А занять α -места, а атомы В — β -места. Для характеристики этого эффекта введем энергию упорядочения u , величину которой мы определим позже; благодаря влиянию внешней области энергия атома, занимающего „незаконное“ место на границе, больше на величину u , чем энергия атома на „своем“ месте. Теперь мы можем вычислить вероятности различных размещений, поскольку известны все необходимые значения энергии. Результаты этих вычислений будут выражены в функции трех переменных: две из них — σ и T — считаются известными, а третья — u — неизвестной,

На первый взгляд может показаться, что придется ввести множество значений u и что невозможно остановиться на одном из них. Однако, мы увидим, что противоречий можно избежать только в том случае, если будет выбрано определенное значение u . Это значение должно как раз соответствовать равновесному дальнему порядку во внешней области, и с его помощью мы можем вычислить для равновесного состояния все относящиеся к нему данные.

Для того чтобы найти истинное значение u , заметим прежде всего, что в центре группы находится α -узел и что своими ближайшими соседями он имеет z β -узлов. Далее, мы предположим, что в целом кристалле имеется равное число атомов и узлов обоих сортов. Всякая правильная теория должна симметрично трактовать α - и β -узлы, и, следовательно, вероятность r_α найти атом на своем месте в центральном α -узле равна вероятности r_β найти атом на своем месте в одном из соседних β -узлов. Далее мы можем вычислить $r_\alpha(v, T, u)$ и $r_\beta(v, T, u)$ в функции известных величин v и T и неизвестной величины u . Уравнение

$$r_\alpha(v, T, u) = r_\beta(v, T, u) \quad (2,17)$$

может служить для определения u в функции двух других переменных.

Таким образом, беря определенные значения v и T , можно воспользоваться уравнением (2,17) для определения u . В первом приближении каждый пограничный атом имеет одного соседа во внутренней области и $(z-1)$ — во внешней. Теория показывает, что при низких температурах u равно $(z-1)v$ в соответствии с влиянием $(z-1)$ внешних соседей, находящихся на своем месте. Аналогичные результаты получаются и во втором приближении.

Вероятность любого размещения во внутренней области и на границе, выраженная через v и T и через известную теперь величину u , полностью определена. Благодаря этому можно во всей решетке определить порядок на дальних расстояниях; обозначим через r общее значение величин $r_\alpha(v, T, u)$ и $r_\beta(v, T, u)$. Тогда r представляет собой вероятность того, что центральный узел или какой-либо ближайший к нему соседний узел занят атомом, находящимся на своем месте. Как мы знаем, рассматриваемая группа типична для всей решетки, и, следовательно, вероятность того, что любой узел занят атомом, находящимся на своем месте, равна r . Следовательно, по определению дальнего порядка [уравнение (1,3)] находим, что $S = 2\left(r - \frac{1}{2}\right)$. Мы можем также вычислить вероятность того, что какая-либо пара состоит из разных атомов; эта вероятность q определяется уравнением (2,9); приведем также уравнения (2,11) и (2,15): $\sigma = 2\left(q - \frac{1}{2}\right)$ и $E = E_0(1 - \sigma)$. Эти величины, так же как и S , относятся ко всей решетке.

Результаты обоих приближений Бете лишь незначительно отличаются друг от друга. Второе приближение считают более точным,

потому что для него граница находится дальше от центральных атомов. При этом все ошибки, которые вводятся в результате несколько упрощенных допущений относительно влияния внешней области, будут в меньшей степени влиять на центральные атомы, к которым применяется уравнение (2,17), потому что промежуточные атомы учитываются более точно. Незначительное различие между результатами обоих приближений позволяет предположить, что влияние подобных ошибок мало и что оба приближения достаточно точны.

Результаты теории Бете для сплава АВ. С помощью описанного выше метода Бете вычислил зависимость S и σ от температуры для простой кубической решетки в первом и втором приближении. Результаты показаны на рис. 9, 11 и 13 и в табл. 1. Некоторые детали вычислений в первом приближении даны в дополнении 2.

Теория Бете предсказывает для случая АВ, что так же, как и в теории Брэгга и Вильямса, величина S обращается в нуль при определенной критической температуре T_c , не претерпевая никакого скачка. Поэтому для T_c отсутствует скрытая теплота превращения. В теории Бете при критической температуре исчезает u ; это значит, что для внешней области исчезает различие между атомами А и В. Поэтому равновероятна возможность найти на границе атом любого сорта и $S=0$. Однако благодаря взаимодействию между атомами группы каждый атом стремится в еще большей степени иметь своим соседом атом другого сорта, чем того же самого, и хотя S обращается в нуль, но σ остается отличным от нуля. Поэтому необходима только часть энергии E_0 для получения сплава при T_c ; так как в этом случае скрытая теплота отсутствует, то энергии непосредственно ниже и выше T_c равны, и искомая энергия выразится соотношением $E(T_c-) = E(T_c+)$. Отношение этой величины к критической температуре оказывается почти таким же, как в теории Брэгга—Вильямса, как показывает строка $\frac{RT_c}{E(T_c)}$ в табл. 1.

Для того чтобы нагреть сплав выше T_c и уничтожить порядок на близких расстояниях, необходима добавочная энергия. Она обуславливает появление аномальной теплоемкости выше критической температуры. В этом отношении теория Бете представляет значительное усовершенствование теории Брэгга и Вильямса, в которой отсутствует аномальная теплоемкость выше критической температуры; как мы увидим в § 14, части 2, опыт обнаруживает значительную аномальную теплоемкость выше T_c . Немного ниже критической температуры теплоемкость имеет пик, как это имело место в теории Брэгга—Вильямса, благодаря быстрому исчезновению порядка на дальних расстояниях. Непосредственно выше критической температуры ее величина значительно меньше в соответствии с медленным уменьшением выше T_c порядка на близких расстояниях. Предельные значения теплоемкости непосредственно ниже и выше скачка показаны в табл. 1.

Изменения энтропии. До сих пор мы не представили никаких соображений, оправдывающих применение приближенного метода Бете. В отношении метода Брэгга и Вильямса, основанного на применении соотношений $V(S)$ и $S(X)$, было показано, что он дает математически строгое решение, находящееся в соответствии с физическими предпосылками; это следовало из рассмотрения принципа свободной энергии в конце § 1. Приближенный метод Бете, как будто, не дает возможности такой простой иллюстрации с помощью понятия свободной энергии, и для проверки его точности как метода математического решения задачи, основанной на представлении о взаимодействии ближайших соседей, мы должны обратиться к другим способам. Так как для метода Бете нет соответствующей статистико-механической модели, приводящей к рассмотрению свободной энергии, то поэтому удовлетворительное численное согласие теории Бете с предсказаниями термодинамики является не тривиальным, как в случае теории Брэгга и Вильямса, а служит в большей или меньшей степени мерой абсолютной точности его метода аппроксимации.

Для термодинамической проверки теории Бете нужно вычислить изменение энтропии при переходе от полного порядка к совершенно неупорядоченному состоянию. Как указывалось в § 1, эта величина должна определяться уравнением (1,27)

$$\Delta \Phi = R \ln 2 = 0,693 R. \quad (2,18)$$

В теории Бете ее можно получить интегрированием теплоемкости

$$\Delta \Phi = \int_0^{\infty} c \frac{dT}{T}. \quad (2,19)$$

Во втором приближении получается

$$\Delta \Phi = 0,689 R \text{ (Бете)}. \quad (2,20)$$

Это хорошее согласие вместе с незначительностью различия между результатами первого и второго приближений заставляет предположить, что это приближение является достаточно хорошим.

Было бы также интересно знать изменение энтропии при переходе от совершенного порядка до критической температуры. К сожалению, Бете этого не дает. Однако это можно оценить с помощью его данных, относящихся к изменению энтропии между критической температурой и состоянием полной неупорядоченности. Комбинируя эти величины с точным значением энтропии для полностью неупорядоченного состояния, мы вычислили значения энтропии, приведенные в табл. 1.

Применение Пайерльсом теории Бете к случаю AB_3 ³⁶ G. Пайерльс применил гипотезу о взаимодействии ближайших соседей к сплавам, содержащим неравные количества атомов А и В. Его результаты могут быть применены к Cu_3Au . Следующие две

особенности значительно увеличивают вычислительные трудности его работы по сравнению с работой Бете. Во-первых, атомов В в три раза больше атомов А, вследствие чего исчезает лежащая в основе теории Бете симметрия между α - и β -узлами. Далее, гранецентрированная решетка системы $\text{Cu} - \text{Au}$ оказывается сложнее простой кубической или пространственнокубической решеток. В последних ближайшие соседи какого-либо атома никогда не являются ближайшими соседями друг для друга; в гранецентрированной решетке у каждого ближайшего соседа данного атома среди своих ближайших соседей четыре атома оказываются также ближайшими соседями данного атома.

Эти затруднения носят чисто математический характер. Приходится ввести несколько значений энергии ϵ , а также оказываются необходимыми более сложные соотношения совместности, чем равенство $r_\alpha = r_\beta$. В физическом же отношении предпосылки и ход решения остаются такими же, как и в случае, рассмотренном Бете. За подробностями работы Пайерльса отсылаем читателя к соответствующим источникам ³⁶ G, ³⁷ G. Результаты его приведены ниже.

Подобно Брэггу и Вильямсу, Пайерльс находит, что для случая AB_2 имеет место скачкообразное изменение степени порядка при определенной критической температуре, с которым связана скрытая теплота. Подобно Бете он находит, что состояние выше критической температуры не является вполне неупорядоченным, а что сохраняется относительно высокая степень локального (местного) порядка. Уменьшение последнего с возрастанием температуры обуславливает аномалию теплоемкости выше критической температуры.

Зависимость от температуры для порядка на далеких расстояниях в теории Пайерльса показана на рис. 10 и 12. Обращают на себя внимание две вертикальные пунктирные линии на этих рисунках. Дело в том, что вычисления Пайерльса не позволяют ему точно определить критическую температуру; однако он указывает с помощью пунктирных прямых те пределы, в которых она заключена. Те же вычислительные препятствия не позволили ему дать кривые теплоемкости. Значения в табл. 1 представляют собой грубую оценку, основанную на его данных.

Представляло бы также интерес вычисление энтропии из теории Пайерльса с целью оценки точности его метода, как это было сделано с теорией Бете. Это не было проделано вследствие вычислительных трудностей. С помощью таблиц Пайерльса мы оценили изменение энтропии при переходе от T_c ($\frac{RT_c}{E_0} = 1,33$ было для этой цели выбрано произвольно) к $T = \infty$, обусловленное исчезновением порядка на близких расстояниях. Нужно также оценить изменение энтропии при критической температуре. Путем комбинаций с теоретическим значением для энтропии неупорядоченного состояния были получены величины табл. 1.

§ 3. Представление энтропии в функции от энергии ¹⁾

Проанализируем заново проблему упорядочения с целью найти ее действительное решение. В результатах, приведенных в предыдущем параграфе, давались изменения энергии, теплоемкости и состояния порядка. Однако ни одна из этих величин не является сама по себе особенно важной, а мы заинтересованы в чем-то таком, что по возможности оказалось бы само по себе достаточным.

Ответ на интересующий нас вопрос дает относительная вероятность, рассматриваемая в статистической механике; эта вероятность представляет собой произведение априорной вероятности на больцмановский множитель и уже рассматривалась нами в связи с вопросом о свободной энергии в конце § 1. В нашем случае априорная вероятность определяется числом способов, которым можно расположить атомы. Пренебрежем на время порядком на дальних расстояниях S и ограничимся рассмотрением энергии. Согласно Бете энергия изменяется на величины, кратные φ . Наинизшую энергию, соответствующую совершенному порядку, можно принять равной нулю, и тогда все остальные значения энергии окажутся кратными φ . Для каждого возможного значения энергии E существует определенное число способов $W(E)$ расположить части системы так, чтобы она обладала энергией E . Относительная вероятность найти систему в состоянии с этой энергией E равна $\gamma(E)$, где

$$\gamma(E) = W(E) e^{-\frac{E}{kT}} = e^{\ln W(E) - \frac{E}{kT}}. \quad (3,1)$$

Если бы $W(E)$ было известной функцией E , то можно было бы отыскать максимум $\gamma(E)$ и, таким образом, найти для каждой температуры наиболее вероятное или равновесное состояние. Или, наоборот, мы могли бы найти статистическую сумму

$$\Gamma = \sum_E \gamma(E) \quad (3,2)$$

и с ее помощью вычислить все равновесные свойства системы ²⁾.

Таким образом значение функциональной зависимости $W(E)$ от E равносильно решению задачи. Будем поэтому делать различные предположения относительно вида $W(E)$ и посмотрим, к каким зависимостям свойств системы от температуры они приводят. При этом удобнее всего вводить энтропию $\Phi(E)$ с помощью соотношения Больцмана

$$\Phi(E) = k \ln W(E). \quad (3,3)$$

¹⁾ Мы обязаны д-ру Е. Зейтцу указанием на удобство такого представления.

²⁾ См., например, Р. Г. Фоулер ²⁶.

Подставляя это выражение в уравнение для γ , получаем

$$\gamma(E) = e^{\ln \left[W(E) - \frac{E}{kT} \right]} = e^{\frac{T\Phi(E) - E}{kT}} = e^{-\frac{F}{kT}}; \quad (3,4)$$

последний результат показывает, что максимальная вероятность соответствует минимуму свободной энергии

$$F = E - T\Phi. \quad (3,5)$$

Графическое изображение. Кривая C на рис. 19 представляет поведение конфигурационной энергии и энтропии сплава. Наиболее низкая энергия соответствует высокой степени порядка и, следовательно, малому числу способов размещения, т. е. малому значению энтропии. Для более высоких энергий существует большее число способов размещения атомов, и энтропия возрастает. Максимум энтропии соответствует энергии полностью неупорядоченного состояния, которое можно осуществить наибольшим числом способов. Однако мы можем создать размещения, которым соответствуют значения энергии, превосходящие E_0 , путем собирания вместе одинаковых атомов. Процесс этот достигнет своего предела тогда, когда все атомы A будут собраны вместе и образуют чистый кристалл A , а оставшиеся отдельно атомы B образуют чистый кристалл B . Такое размещение можно осуществить только немногим числом способов, и ему соответствует низкое значение энтропии. Этим объясняется поворот кривой выше E_0 .

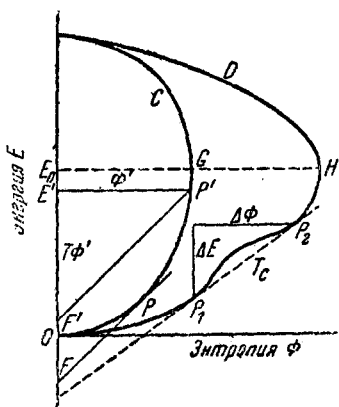


Рис. 19. Схематическое изображение зависимости конфигурационной энергии от конфигурационной энтропии

Наклон касательной к кривой в каждой точке определяется величиной

$$\frac{dE}{d\Phi} \text{ } ^\circ\text{K}. \quad (3,6)$$

Как легко видеть, она имеет размерность температуры, и мы воспользуемся этим фактом для изучения условий равновесия.

Каждая точка кривой соответствует двум значениям E и Φ , представляющим некоторое состояние системы. Для выяснения того, какая точка соответствует при некоторой температуре T равновесию, поступим следующим образом. Проведем прямую, имеющую наклон, равный T , и пересекающую кривую в какой-то точке P' , для которой E и Φ имеют соответственно значения E' и Φ' . Легко видеть, что отрезок, отсекаемый этой прямой на оси E ,

равен E' — $T\Phi'$, т. е. свободной энергии, которой обладала бы эта система, если бы она могла существовать при температуре T , обладая энергией E' и энтропией Φ' . Но среди всех парных значений E' и Φ' , представляющих точки кривой, те значения, для которых имеет место тепловое равновесие при T , соответствуют минимуму свободной энергии. Следовательно, они изображаются точкой, в которой прямая наклона T касается кривой. В этой точке

$$\frac{dE}{d\Phi} = T. \quad (3,7)$$

Это условие получится также, если положить равной нулю производную уравнения (3,5).

Проследим за поведением системы с изменением температуры. При $T=0$ устойчивое состояние изображается точкой в начале координат с $E=\Phi=0$. Для больших значений получаются промежуточные точки, как например, P . Наконец, с приближением T к бесконечности достигается точка G , в которой энтропия имеет максимальное значение. Часть кривой выше G , очевидно, не может соответствовать устойчивым состояниям.

Скрытая теплота. Кривая D изображает случай, качественно отличный от только что рассмотренного; она имеет выгнутый участок между P_1 и P_2 , благодаря чему одна и та же прямая может касаться ее в двух точках. Однако только при определенном наклоне T_c свободная энергия имеет одинаковые значения для точек P_1 и P_2 . Для температур ниже T_c устойчивым состояниям соответствуют точки ниже P_1 , выше T_c — являются устойчивыми состояния, изображенные точками выше P_2 . Таким образом T_c является температурой перехода, и здесь происходит скачок ΔE — энергии и $\Delta \Phi$ — энтропии. Эти величины связаны соотношением

$$\Delta E = T_c \Delta \Phi. \quad (3,8)$$

Теплоемкость. Плавное увеличение энергии и энтропии с возрастанием температуры определяет величину теплоемкости, которую легко выразить через производные функции, аналитически представляющей кривую C . Если представить уравнение последней в виде $E=E(\Phi)$, то

$$\frac{dE}{d\Phi} = T, \quad \frac{d^2E}{d\Phi^2} = \frac{dT}{d\Phi}. \quad (3,9)$$

Отсюда для теплоемкости получается

$$C = \frac{dE}{dT} = T \frac{d\Phi}{dT} = \frac{dE}{d\Phi} \cdot \frac{d\Phi}{dT}. \quad (3,10)$$

Связь между гипотезами Брэгга — Вильямса и Бете относительно энергии. Предположим, что система характеризуется определенной степенью порядка на дальних расстояниях. Обозначим через $W(E, S)$ число способов, которыми можно

осуществить состояние с энергией E . Заметим, что $W(E, S)$ меньше $W(E)$. Согласно теории Брэга—Вильямса все размещения атомов с заданным порядком обладают одной и той же энергией E . Однако мы знаем, что по Бете энергия зависит только от того, как атомы расположены в малых областях, и что энергия может быть следующим образом выражена с помощью этого локального или близкого порядка [уравнение (2,15)]:

$$E = E_0(1 - \sigma).$$

Примем это допущение Бете и попытаемся с его помощью истолковать формулировку Брэга—Вильямса.

Среди различных способов, которыми можно расположить атомы для заданного порядка S , некоторые будут соответствовать большому, а некоторые низким значениям σ . Очевидно, можно ввести некоторое среднее значение σ ; и так как число атомов предполагается весьма большим, то вероятность значительного отклонения σ от этого среднего значения будет мала. В настоящем параграфе под усреднением мы понимаем чисто статистический процесс; при этом не предполагается никакой связи с Больцмановским множителем.

Для простой решетки типа АВ, рассмотренной в связи с теорией Бете, легко найти соотношение между S и средним значением σ . Рассмотрим какую-либо пару, состоящую из одного α -узла и ближайшего соседнего с ним β -узла; вероятность того, что два атома в этих узлах находятся на своих местах, равна $r_\alpha r_\beta$, а вероятность противоположного события — $w_\alpha w_\beta$. Следовательно, вероятность того, что пара образована различными атомами, равна $r_\alpha r_\beta + w_\alpha w_\beta$. Эта величина представляет собой среднее значение q , определенного уравнением (2, 9) в качестве доли пар, принадлежащих к типу АВ. Из соотношения (1, 3) между r , w и S находим

$$q_{\text{ср}} = \frac{1}{2}(1 + S^2), \quad (3,11)$$

откуда с помощью (2, 11) следует для σ

$$\sigma_{\text{ср}} = S^2. \quad (3,12)$$

Отсюда для среднего значения энергии при наличии в системе порядка S получается

$$E_{\text{ср}}(S) = E_0(1 - \sigma_{\text{ср}}) = E_0(1 - S^2). \quad (3,13)$$

Этот результат совершенно ясно раскрывает связь между теориями Брэга—Вильямса и Бете. В первой предполагается, что энергия для заданного S обладает совершенно определенным значением; в последней эта энергия точно не определена, но может флуктуировать около среднего значения, которое является столь же определенным, как и в первой теории.

Энтропия для состояния с порядком S была определена в § 1 подсчетом числа способов, которыми можно расположить атомы для данной степени порядка, и уравнение (1, 25) представляет собой формулу для $\Phi(S)$. Так как $E_{\text{ср}}(S)$ и $\Phi(S)$ — известные

функции S , то можно построить график, выражающий одну из этих величин в функции другой, взяв S в качестве параметра. Результаты такого построения схематически показаны на рис. 20; здесь в увеличенном масштабе представлена выпуклая часть кривой для AB_2 . Эти кривые обрываются для неупорядоченного состояния $S=0$, которое в теории Брэгга—Вильямса дает максимальное значение энергии. Критические температуры определяются наклоном пунктирных прямых; значения S указаны на одной из кривых. Для температур выше критической в устойчивом состоянии $E=E_0$ и $S=0$; следовательно, энергия выше T_c не возрастает, благодаря чему аномальная теплоемкость обращается в нуль. В этом отношении эти кривые отличаются от кривых на рис. 19, где состояние с $E=E_0$ достигается только при бесконечно высокой температуре. Аналитическое изучение кривой AB_2 позволило бы определить точный наклон пунктирной прямой, которая касается кривой вблизи $S=\frac{1}{2}$ и проходит через точку $S=0$. Результаты этих вычислений были даны в § 1.

Кривые постоянного S . В теории Брэгга—Вильямса при построении кривых каждому значению S сопоставлялась определенная энергия и энтропия и, таким образом, получалась точка на кривой. В действительности же, как выяснено выше, каждому значению S соответствует множество значений энергии и энтропии $\Phi(E, S) = k \ln W(E, S)$. Поэтому каждое значение S дает не точку, а целую кривую. Эта кривая даст максимум энтропии для наиболее вероятной или средней энергии при таком же значении S , а следовательно, и $E_{\text{ср}}(S)$, как и кривая Брэгга—Вильямса. Далее, как мы увидим ниже, величина этой максимальной энтропии составляет $\Phi(S)$. Следовательно, кривая для определенного значения S , которую отныне будем называть „кривой постоянного S “, обладает максимальной энтропией в той точке, которая на кривой Брэгга—Вильямса соответствует тому же значению S . Часть кривой постоянного S для $S=\frac{3}{4}$ приведена на рис. 20 для случая AB_2 .

Сначала может показаться удивительным, что максимальная энтропия на кривой постоянного S совпадает с энтропией, вычисленной по Брэггу—Вильямсу для того же значения S . Дело в том, что в случае Брэгга—Вильямса энтропия соответствует всем размещениям для порядка S , в то время как для кривой постоянного S максимальная энтропия соответствует только тем из них, которые обла-

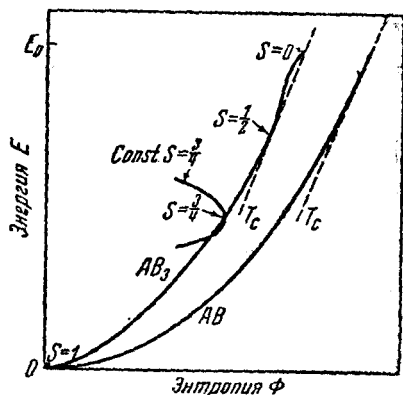


Рис. 20. Зависимость энергии от энтропии по теории Брэгга—Вильямса

дают средней энергией $E_{\text{ср}}(S)$ или ближайшим дозволенным значением энергии. Поэтому следует ожидать, что максимальная энтропия на кривой постоянного S окажется несколько ниже значения Брега—Вильямса. В действительности же разность оказывается исчезающе малой благодаря наличию большого числа атомов. В силу последнего обстоятельства число способов, которым можно разместить атомы для порядка S , определяется в силу уравнения (1, 25) выражением вида

$$e^{Nf(S)}, \quad (3,14)$$

где $f(S)$ — порядка единицы. Число дозволенных значений энергии системы — величина порядка N . Поэтому наиболее часто встречающееся значение энергии может быть осуществлено по крайней мере

$$\frac{1}{N} e^{Nf(S)} \quad (3,15)$$

способами. Соответствующая ему энтропия равна

$$\Phi = kNf(S) - k \ln N. \quad (3,16)$$

Вторым членом можно пренебречь по сравнению с первым, и поэтому энтропия практически одинакова для всех размещений, характеризующих степень порядка S .

В следующем параграфе мы рассмотрим метод, развитый Кирквудом, и увидим, как можно применить его результаты к выяснению характера „кривых постоянного S “.

§ 4. Метод Кирквуда

Кирквуд предложил весьма остроумный и изящный метод, который можно применить к нахождению вида „кривых постоянного S “. Так как эффективность метода связана с использованием определенных математических приемов, мы изложим здесь только результаты, а подробности приведем в дополнениях 3, 4 и 5.

Как было объяснено в последнем параграфе, состояние со степенью порядка S характеризуется не каким-либо определенным значением энергии, но обладает широким распределением по энергиям. Путем статистического усреднения (рассматривая только априорную вероятность, а не больцмановский множитель) мы нашли среднюю энергию $E_{\text{ср}}(S)$. Возможны также и другие значения энергии, и поэтому нас интересует распределение по энергиям; решение этой задачи было бы равносильно тому, что мы нашли бы „кривую постоянного S “, выражающую энергию как функцию энтропии. Не существует методов, которые позволили бы непосредственно найти это распределение¹⁾; однако мы можем найти разные величины, более

¹⁾ См., например, Р. Беккер^{37А}.

или менее тесно с ним связанные. Одной из них является среднее квадратичное отклонение энергии от среднего значения¹⁾

$$\Delta_2 = [(\Delta E)^2]_{\text{ср}} = [(E - E_{\text{ср}})^2]_{\text{ср}} = \sum \frac{(E - E_{\text{ср}})^2}{W(S)}. \quad (4,1)$$

Здесь $W(S)$ представляет собой общее число способов, которыми можно разместить атомы, характеризуемые степенью порядка S , и которое определяется уравнением (1, 25); сумма распространяется по всем этим размещениям. Δ_2 является мерой ширины распределения. Она может быть вычислена для любой решетки и любого состояния — путем прямых, но весьма утомительных вычислений, аналогичных тем, которые встречаются в математической статистике. Простой случай рассмотрен в дополнении 4.

Для применения метода Кирквуда вообще необходимо вычислить все величины типа

$$[(\Delta E)^2]_{\text{ср}}; [(\Delta E)^3]_{\text{ср}}, [(\Delta E)^4]_{\text{ср}}$$

и т. д. Эти величины обычно называются моментами и символически обозначаются так:

$$\Delta_n = [(E - E_{\text{ср}})^n]_{\text{ср}}. \quad (4,2)$$

Подобно $E_{\text{ср}}$ они являются функциями S . Когда они известны, то можно получить разложение свободной энергии в функции этих моментов и температуры. В дополнении 3 получено следующее выражение:

$$F = E_{\text{ср}} - T \Phi(S) - \frac{\Delta_2}{2! kT} + \frac{\Delta_3}{3! (kT)^2} - \frac{\Delta_4 - 3\Delta_2^2}{4! (kT)^3} + \dots \quad (4,3)$$

Здесь $\Phi(S) = k \ln W(S)$ представляет собой энтропию, вычисленную на основе теории Брэгга — Вильямса. Числители высших членов разложения не являются простыми „моментами“, а представляют собой так называемые „семиинварианты“ Тиле²² А.

Как было указано в последнем параграфе, мы считаем основной нашей целью получение кривой зависимости энергии от энтропии; для этого соответствующим образом преобразуем результат Кирквуда. Для решения какой-либо практической задачи это преобразование не является необходимым и даже может привести к более сложным результатам; нашей главной целью при выполнении этого преобразования является демонстрация метода. С помощью общего уравнения, приведенного в дополнении 5, показано, что из выражения для свободной энергии в виде степенного ряда по степеням $\frac{1}{T}$ можно получить выражение для энтропии в виде степенного ряда по степеням E . По выполнении всех вычислений уравнение (4, 3)

¹⁾ Средняя квадратичная флуктуация (Прим. перев.),

переходит в

$$\Phi = \Phi(S) + k \left[-\frac{1}{2! \Delta_2} (E - E_{cp})^2 + \frac{\Delta_3}{3! \Delta_2^2} (E - E_{cp})^3 + \right. \\ \left. + \frac{\Delta_4 \Delta_2 - 3 \Delta_3^2 - 3 \Delta_2^3}{4! \Delta_2^3} (E - E_{cp})^4 - \dots \right]. \quad (4,4)$$

Мы имеем здесь дело с аналитической формой результата, установленного в последнем параграфе и заключающегося в том, что энтропия на „кривой постоянного S “ равна $\Phi(S)$, когда $E = E_{cp}(S)$.

Таким образом в принципе, — если мы пожелаем только вычислить достаточное число моментов, — мы можем получить „кривую постоянного S “ с любой точностью.

Однако вычисление моментов весьма утомительно, и оно проделано только для первых двух моментов, хотя для простой решетки Кирквуд вычислил также и третий момент.

Важной особенностью метода Кирквуда является его общность. Его можно применять не только к простым решеткам типа, рассмотренного Бете.

Также можно не ограничиваться стехиометрическим отношением элементов: средние флуктуации несколько не труднее находить для отношения элементов 3,1:1, чем для 3:1.

Результаты применения метода Кирквуда. Мы ограничимся здесь рассмотрением случая АВ для простой кубической решетки. На рис. 21 изображены кривые энергии в функции энтропии для постоянных S , а также кривая Брэгга — Вильямса.

Рис. 21. Зависимость энергии от энтропии для простой кубической решетки, случай АВ по методу Кирквуда. Пунктирная кривая: кривая $S = 0$ для гранецентрированной решетки, случай АВ

Для построения были взяты только первые два члена уравнения (4,4); „кривые постоянного S “ оказываются параболлами с вершинами, лежащими на кривой Брэгга — Вильямса. Это значит, что распреде-

ление по энергиям $W(E, S) = e^{-\frac{\Phi(E, S)}{k}}$ имеет форму гауссовой кривой ошибок. Это приближение вводилось раньше в теорию кооперативных явлений: в теорию ферромагнетизма^{32К} и теорию вращения полярных молекул в твердых телах^{37S}.

Устойчивые состояния всегда соответствуют максимуму энтропии при постоянной энергии, т. е. точкам на огибающей „кривых постоянного S “. Эта огибающая для малых значений энергии и энтропии почти полностью совпадает с кривой Брэгга — Вильямса,

Так обстоит дело потому, что для малых энергий только небольшое число атомов находится не на своих местах; как было указано при обсуждении соотношения $V_0 = 2zv$ в § 2, вероятность того, что они встретятся вместе и создадут флуктуацию энергии, настолько мала, что ею можно пренебречь. Поэтому приближение Брэгга—Вильямса оказывается достаточным. Для больших энергий огибающая больше отклоняется от кривой Брэгга и Вильямса; для каждого значения энергии максимум энергии приходится на меньшие значения S , чем дает кривая Брэгга—Вильямса. Если подниматься по огибающей, то начинается сгущение значений S вплоть до $S=0$. Последняя часть кривой является не огибающей, а скорее частью параболы $S=0$.

На кривой не происходит резкого изменения наклона касательной в точке, где кривая $S=0$ соединяется с огибающей или вблизи нее. Поэтому и не происходит разрыва непрерывности в энергии, обуславливающего скрытую теплоту. Теория предсказывает такой же непрерывный характер исчезновения порядка, как и теория Брэгга—Вильямса и Бете для случая АВ простой кубической решетки. Вблизи точки, где кривая $S=0$ соединяется с огибающей, последняя обладает весьма слабой кривизной; поэтому малое изменение наклона связано с большим изменением энергии и дает большую теплоемкость. Сразу же выше этой точки кривая $S=0$ обладает значительно большей кривизной и дает меньшую теплоемкость. Математически это связано с $\frac{d^2E}{d\Phi^2}$ в уравнении (3, 10).

Так как метод Кирквуда основан на соображениях, связанных со свободной энергией, то совместность с термодинамикой выполняется автоматически.

Результаты, к которым приводит метод Кирквуда для простой кубической решетки, показаны на рис. 9, 11, 13 и в табл. 1. Здесь, как и в теории Брэгга—Вильямса, $\frac{RT_c}{E(T_c \pm)} = 2$. Мы вычислили также величины в табл. 1 для пространственноцентрированной решетки. Как сообщил нам Кирквуд^{58D}, величина 4,23 для теплоемкости непосредственно ниже T_c после учета в уравнении (4,3) Δ_3 снижается до 1,7.

Другие применения метода Кирквуда. Представляло бы значительный интерес применить метод Кирквуда к случаю АВ₃ и сравнить с результатами работы Пайерльса. Это потребовало бы рассмотрения гранецентрированной решетки, так как гипотеза о взаимодействии ближайших соседей не приводит для сплава такого состава к образованию сверхструктуры в простой или пространственноцентрированной кубической решетке. Авторы сделали попытку такого применения с учетом момента второго порядка. Оказалось, что это приближение является недостаточным; при построении парабол, соответствующих $S = \text{const}$, оказывается, что парабола для $S=0$ лежит далеко от всех остальных, как показывает на рис. 21 штрихованная кривая. В этом

приближении, следовательно, сверхструктура не получается, и поэтому необходимо перейти к вычислению моментов более высоких порядков, что связано со значительными трудностями.

В. ТЕОРИИ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ СПЛАВОВ ПРОИЗВОЛЬНОГО СОСТАВА

Рассмотренные выше теории ограничивались весьма простыми сплавами с такими концентрациями металлов, когда атомов каждого сорта достаточно для замещения некоторой части мест в решетке, например, половины в случае АВ и четверти или трех четвертей в случае АВ₃. Для металлургии эти случаи представляются весьма специальными; вообще же должны быть рассмотрены более широкие интервалы концентрации.

Имеется немного теоретических исследований для случая произвольной концентрации. Борелиус^{35C} дал классификацию возможных результатов, полезную для общего понимания задачи. Недавно два автора использовали гипотезу взаимодействия ближайших соседей: Истхоп^{37C} воспользовался первым приближением Бете для нахождения зависимости критической температуры от концентрации, особенно подробно останавливаясь на сплавах, близких к АВ₃; Шокли^{38C} воспользовался приближением Брэгга—Вильямса для рассмотрения диаграммы состояния в области превращения упорядочения для сплавов, которые подобно Си—Аи образуют гранецентрированные решетки.

5. Энергия образования сплавов

В этом параграфе мы рассмотрим сплавы, у которых с изменением концентрации происходят лишь незначительные изменения решетки. Тем самым из рассмотрения исключается переход гранецентрированной решетки в пространственнцентрированную. Мы рассмотрим переход гранецентрированной решетки в слегка искаженную тетрагональную решетку, но пренебрежем обусловленным искажением вследствие разделения ближайших соседей данного узла на ближайших соседей и следующих к ближайшим. Это упрощение даст возможность с легкостью применить гипотезу о взаимодействии ближайших соседей, потому что число последних есть для данного узла величина постоянная и должно быть учтено только изменение числа пар одинаковых и разных атомов. При вычислении энергии сплава оказывается удобным принять за начало отсчета энергии энергию чистых компонент. Тогда выражение (2, 1) для энергии сплава произвольной концентрации и степени порядка может быть упрощено с помощью методов, указанных в дополнении 1, и приведено к виду

$$E = -vQ_{AB}, \quad (5,1)$$

где Q_{AB} согласно определению, данному в параграфе 2, представляет собой общее число пар АВ.

Энергия наиболее упорядоченного и полностью неупорядоченного состояний как функция концентрации. Энергия неупорядоченного состояния легко может быть вычислена способом, примененным в § 3; при этом получаются плавные кривые рис. 22—для пространственноцентрированной и гранецентрированной кубической решеток. Существенно более сложную задачу представляет определение для каждой концентрации минимальной возможной энергии, потому что нужно найти размещение атомов, соответствующее этой минимальной энергии, и показать, что никакое другое размещение не даст

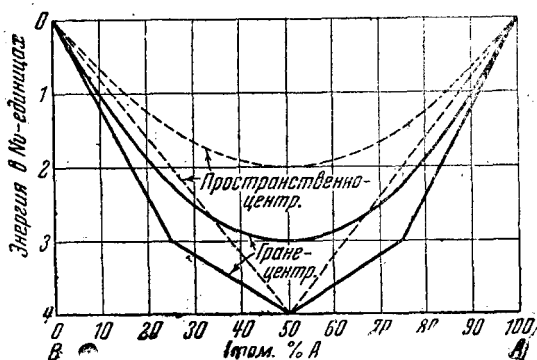


Рис. 22. Энергия образования из чистых А и В неупорядоченного сплава (сплошная кривая) и полностью упорядоченного сплава (прямые)

меньшего значения энергии. Решение этой задачи намечено в дополнении 1 и приводит к кривым, состоящим из прямолинейных отрезков рис. 22. С целью дальнейшего сравнения с экспериментальными данными отметим, что для 50% атомной концентрации наилучшее размещение в пространственноцентрированной решетке соответствует структуре типа CsCl, в которой каждый атом имеет восемь ближайших соседей другого сорта, как показано на рис. 39 (С). Для гранецентрированной решетки наилучшее размещение приводит к структуре, указанной дальше для сплава CuAu (рис. 39, В), где каждый атом имеет восемь соседей другого сорта и четырех—того же сорта. Для пространственноцентрированной решетки и состава AB_3 из условия минимума энергии не получается одно наинизшее энергетическое состояние; здесь оказывается возможным несколькими способами разместить атомы так, чтобы этому соответствовало наименьшее значение энергии; однако для гранецентрированной кубической решетки получается определенная сверхструктура, как показано на рис. 39 (А), когда каждый атом окружен двенадцатью атомами В. Во второй части мы увидим, что в ряде случаев действительно встречаются эти три упорядоченные

структуры; но в других случаях обнаруживаются структуры, коренным образом противоречащие гипотезе о взаимодействии ближайших соседей.

Поразительной особенностью диаграммы состояния является ее симметрия относительно 50% концентрации. Это обстоятельство очевидным образом следует из уравнения (5, 1) и снова подчеркивает тот факт, что имеет значение только один параметр φ , а не три параметра φ_{AA} , φ_{BB} , φ_{AB} . Столь же очевидно, что уравнение (5, 1) должно привести к заключению о симметричности относительно 50% концентрации всех свойств, связанных с образованием сверхструктуры¹⁾. Опыт не подтверждает этого вывода и, таким образом, показывает, что гипотеза о взаимодействии ближайших соседей оказывается недостаточной.

Несколько затруднительно объяснить существование порядка на дальних расстояниях для концентраций, значительно отличающихся от простых отношений типа 1:1 или 1:3. Таким образом, коль скоро оказывается достаточно лишних атомов для заполнения какой-либо плоскости в сплаве (т. е. для получения плоскости, проходящей через сплав или разделяющей пары АВ), то можно иметь атомы по одну сторону плоскости „не в фазе“ с атомами по другую сторону плоскости и получить состояние минимума энергии, характеризуемое отсутствием порядка на дальних расстояниях. Однако число способов, которыми можно осуществить такое состояние, мало по сравнению с числом способов, которыми осуществляется когерентная по всему кристаллу схема порядка, когда лишние атомы беспорядочно распределены по „чужим“ узлам, причем такое состояние также соответствует минимуму энергии. Для какой-либо определенной решетки существует некоторая минимальная концентрация атомов А, ниже которой минимум энергии может быть осуществлен большим числом способов для распределений, соответствующих отсутствию порядка на дальних расстояниях. По теории Истхона, пользующегося первым приближением Бете, даже в таких сплавах, в которых концентрация атомов А достигает только $\frac{1}{z}$ (z — число ближайших соседей каждого атома), может еще образоваться сверхструктура. Это число представляется несколько малым — оно означает, что когда каждый атом В имеет в качестве соседа в среднем только один атом А, то все же оказывается достаточно атомов А для образования сверхструктуры. В работе Шокли, рассматривающего гранецентрированную решетку в приближении Брэгга—Вильямса, минимуму энергии всегда соответствует наилучший возможный порядок, и, следовательно, сверхструктура должна получаться при всех концентрациях. Однако мы не думаем, что этот неправдоподобный вывод может опровергнуть другие более существенные заключения, к которым приходит Шокли.

¹⁾ Это положение не изменится при учете взаимодействий с атомами, находящимися в следующем координационном слое, и т. д.

§ 6. Зависимость критической температуры от концентрации

Теория Бете, расширенная Пайерльсом, может быть применена к вычислению критической температуры для произвольной концентрации. Нужно только при вычислении вероятности любой конфигурации атомов найти априорную вероятность в соответствии с относительным числом атомов каждого сорта; вычисления, однако, весьма сложны.

Истокп провел вычисления для двух случаев¹⁷⁰. К первому случаю относится такая решетка, в которой подобно пространственно-центрированной или простой кубической решетке можно выбрать совокупность α - или β -узлов так, что ближайшими соседями каждого α -узла являются β -узлы и наоборот (для произвольных кон-

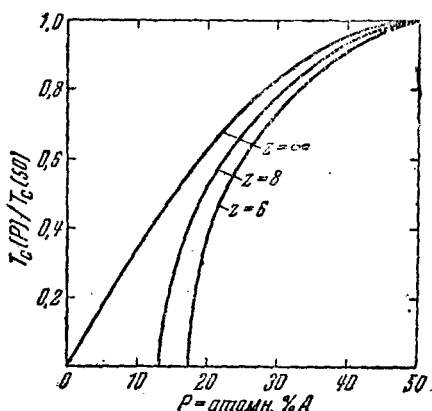


Рис. 23. Зависимость критической температуры от состава

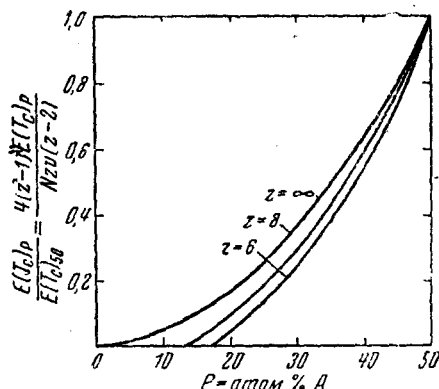


Рис. 24. Зависимость от состава энергии, необходимой для уничтожения сверхструктуры

центраций числа атомов А и α -узлов или атомов В и β -узлов, вообще, не равны друг другу, и поэтому даже для наилучше упорядоченных размещений будет иметься некоторое количество атомов на „чужих“ местах). Далее, он провел свои вычисления в предположении, что для произвольной концентрации не должно быть скрытой теплоты при превращении. Он считает, что это, вероятно, должно внести небольшую ошибку в результаты. С этим ограничением ему удалось точно рассмотреть вопрос в первом приближении теории Бете („внутренняя“ область состоит только из одного атома). Зависимость критической температуры от концентрации показана на рис. 23. Показан также предельный случай $z = \infty$, для которого приближения Бете и Брэгга — Вильямса сходятся. В теории Бете только часть энергии превращения затрачивается на достижение критической температуры. Эта часть изображена на рис. 24. Здесь за единицу выбрано количество энергии,

необходимое для доведения до критической температуры 50% сплава; она в $\frac{z-2}{z-1}$ раз больше полной энергии превращения 50% сплава, т. е. $0,800 \frac{1}{4} Nzv (= 0,800 E_0)$ для простой кубической решетки, $0,855 \frac{1}{4} Nzv (= 0,855 E_0)$ для пространственноцентрированной решетки и $\frac{1}{4} Nzv (= E_0)$ для приближения Брэгга — Вильямса. Так как Истхоп отбрасывает возможность появления скрытой теплоты, то эту энергию мы обозначим не через $E(T_c +)$, а через $E(T_c)_p$. В приближении Брэгга — Вильямса на достижение T_c затрачивается вся энергия превращения. Поэтому кривая Брэгга — Вильямса представляет разность между кривыми рис. 22, соответствующими наилучшему упорядоченному и совершенно неупорядоченному состояниям.

Истхоп произвел также вычисления для гранецентрированной решетки для концентраций, близких к AB_3 . В некоторых опытах было сделано наблюдение, что критическая температура достигает максимума для стехиометрического отношения 3:1. Истхоп вместо определения зависимости T_c от концентрации для этого случая вычисляет производную от T_c по концентрации в этой точке. Он находит, что производная не обращается в нуль, как это должно быть для максимума, и что следует ожидать более высоких критических температур в области состава 1:1.

§ 7. Диаграммы состояния для явления упорядочения

Различными авторами было отмечено сходство между исчезновением порядка на дальних расстояниях и плавлением твердого тела. И. Дж. Вильямс^{35V} даже называет состояние выше T_c имеющим „жидкий порядок“. В соответствии с этими идеями мы можем представлять себе твердый раствор состоящим из упорядоченной и неупорядоченной фазы. Естественно поэтому поставить вопрос о диаграмме состояния для такого сплава.

Шокли решил эту задачу в приближении Брэгга — Вильямса для гранецентрированной решетки. Система медь — золото имеет гранецентрированную решетку и обладает упорядоченными структурами для Cu_3Au и $CuAu$. Первая из них — кубическая, а вторая — тетрагональная. Работа Шокли показывает, что здесь мы имеем дело со специальными случаями двух упорядоченных фаз, так что в действительности в задачу входят три фазы: неупорядоченная фаза ξ , упорядоченная кубическая фаза η и упорядоченная тетрагональная фаза ζ . Диаграмма состояния для этих трех фаз показана на рис. 25. Связь между критической температурой T_{50} для 50% состава и энергией упорядочения для того же состава берется из теории Брэгга — Вильямса для случая AB ; в соответствии с рис. 22 энергия превращения E_0 равна Nv .

При рассмотрении этой системы Шокли находит необходимым обобщить определение порядка. Это достигается разделением границентрированной решетки на четыре простые кубические решетки, как указано на рис. 26. Для каждой из этих решеток вводится параметр упорядочения, определяемый в функции доли узлов решетки, занятых атомами А. Перенумеровав решетки от 1 до 4 и

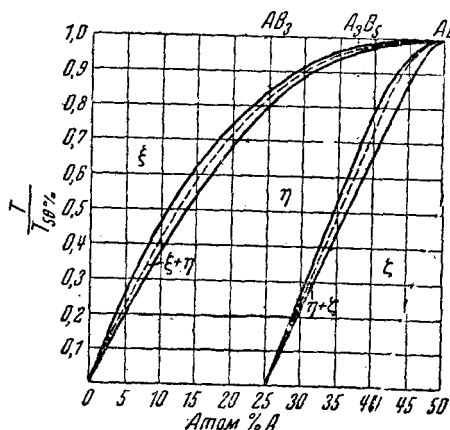


Рис. 25. Диаграмма состояния для границентрированной кубической решетки, сплошные кривые. Критические температуры для однородного по составу сплава, пунктирные линии

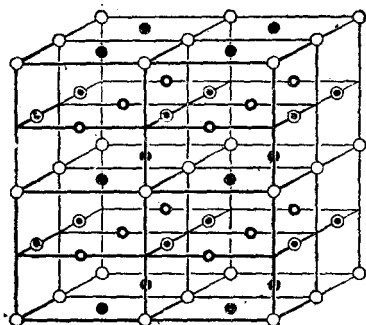


Рис. 26. Разделение границентрированной кубической решетки на четыре простые кубические решетки; все соответственные узлы каждой простой решетки отмечены одним знаком

обозначая эти доли через f_1, f_2, f_3, f_4 , получим следующее определение параметров упорядочения:

$$\begin{aligned} S_1 &= 2\left(f_1 - \frac{1}{2}\right), \\ &\dots \dots \dots \\ S_4 &= 2\left(f_4 - \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (7,1)$$

Эти выражения были выбраны по аналогии с соотношением $S = 2\left(r_\alpha - \frac{1}{2}\right)$, которое применялось в § 1 для случая АВ. Упорядоченным и неупорядоченным состояниям АВ и АВ₃ можно привести в соответствие следующие значения этих параметров:

	S_1	S_2	S_3	S_4
АВ упорядоченная . .	1	1	-1	-1
АВ неупорядоченная .	0	0	0	0
АВ ₃ упорядоченная . .	1	-1	-1	-1
АВ ₃ неупорядоченная .	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Значения +1 и -1 соответствуют простым решеткам, замещенным только атомами А и В соответственно. Так например,

для упорядоченной системы АВ две простые решетки замещены только атомами А и две — только атомами В. При этом безразлично, как выбраны эти две простые решетки, и значения S_i можно переставлять.

Такая структура наблюдается в случае CuAu и показана на рис. 39 (В). Аналогично упорядоченной системе AB_3 можно сопоставить три простые решетки из одних только атомов В и одну простую решетку — из атомов А, что соответствует известной из опыта системе Cu — Au (рис. 39, А). Эту схему легко применить к произвольной концентрации: например, система A_3B_5 , находящаяся посередине между АВ и AB_3 , дает

$$A_3B_5 \text{ полностью упорядоченная} \quad . \quad . \quad . \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -1$$

$$A_3B_5 \text{ неупорядоченная} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4} \quad -\frac{1}{4}$$

Рассмотрение этой системы с помощью параметров упорядочения производится аналогично тому, как описано в конце § 1. Вычисляются энтропии всех простых решеток и складываются для получения полной энтропии; определяется так же средняя энергия. Обе эти величины оказываются явными функциями четырех переменных S_1, S_2, S_3, S_4 , определяющих состояние порядка. Отсюда получается свободная энергия $E - T\Phi$ как известная функция состояния порядка, минимум которой можно найти с помощью обычных математических приемов. Необходимая для этого вычислительная работа значительно возрастает, потому что состояние порядка нельзя определить с помощью одного параметра. При этом оказывается, что зависимость энергии от состава различна для трех фаз, характеризующихся определенными соотношениями между параметрами,

$$\text{Фаза } \xi \text{ неупорядоченная кубическая} \quad S_1 = S_2 = S_3 = S_4. \quad (7, 2)$$

$$\text{Фаза } \eta \text{ упорядоченная кубическая} \quad S_1 \neq S_2 = S_3 = S_4. \quad (7, 3)$$

$$\text{Фаза } \zeta \text{ упорядоченная тетрагональная} \quad S_1 = S_2 \neq S_3 = S_4 \quad (7, 4)$$

$$\text{и } S_1 \neq S_2 \neq S_3 = S_4 \neq S_1 \quad (7, 5)$$

При построении свободной энергии в функции концентрации при постоянной температуре для каждой из трех фаз получаются результаты, аналогичные изображенным на рис. 27 (этот рисунок дает только качественную картину; части кривой вблизи точек пересечения даны в сильно увеличенном масштабе). Отсюда видно, что в разных областях концентраций различные фазы обладают наименьшей свободной энергией и являются устойчивыми. Вблизи точек пересечения кривых свободной энергии можно построить общие касательные, как показано в левой половине рис. 27. Для концентраций между точками касания наиболее устойчивым состоянием сплава является смесь двух фаз, обладающих составами, соответствующими точкам касания ¹⁾. После того как подобные кривые

¹⁾ Для термодинамической стороны дела см., например, Млодзевский Теория фаз.

найлены и для других температур, можно построить диаграмму состояния на рис. 25.

Существование двух фаз различной концентрации, из которых одна упорядочена, а другая — неупорядочена, находящиеся в равновесии друг с другом, еще не было обнаружено экспериментально. Хотя такой случай неизбежно вытекает из принципов термодинамики, но возможно, что практическое его осуществление затруднительно благодаря тому, что равновесие устанавливается медленно.

Если времени для сегрегации на две фазы недостаточно, то кривая должна быть построена, как указано в правой части рис. 27, где даны фазы, являющиеся устойчивыми для данных концентраций. Результаты изображены пунктиром на рис. 25, соответствующим кривой Истхопа для $z = \infty$ на рис. 23 с тем только исключением, что здесь мы имеем дело с другим типом решетки. Мы видим, что для состава 3:1 не получается никакого максимума для критической температуры.

Как полагают авторы, нет никаких теоретических оснований ожидать максимума или минимума критической температуры для какого-либо состава, кроме 1:1. Здесь кривая должна иметь горизонтальную касательную благодаря симметричности кривой по обе стороны от этой точки. Это убеждение основывается на следующем соображении. При критической температуре остается только весьма малая степень упорядоченности. Поэтому избыток или недостаток атомов одного сорта дает непрерывное изменение состояния системы, и поэтому нет оснований для того, чтобы какой-либо состав, например 3:1, приобрел особое значение. Совершенно иначе обстоит дело при низких температурах; там соотношение атомов различных сортов весьма важно и недостаток или избыток атомов одного сорта вызовет различные изменения энергии; обратите внимание на особую точку кривой энергии в функции концентрации для упорядоченной графцентрированной решетки на рис. 22.

Мы видим, далее, что в интервале концентраций 3:1 и 1:1 имеются две критические температуры: одна, соответствующая переходу от упорядоченной тетрагональной структуры к упорядоченной кубической, и другая, соответствующая переходу от кубической упорядоченной структуры к кубической неупорядоченной. Как показано в § 16, 2-й части, для сплава Cu — Au наблюдались при одной концентрации оба превращения ^{36E}. Однако одна

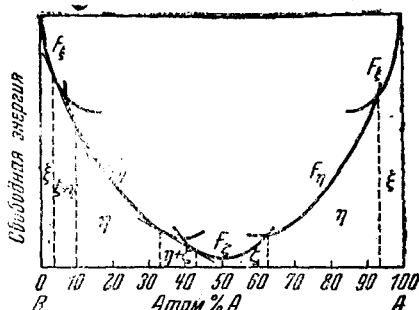


Рис. 27. Зависимость свободной энергии от состава для трех фаз графцентрированной кубической решетки

из двух наблюдаемых упорядоченных структур является скорее орторомбической, чем кубической. С каждым из этих превращений связаны скрытая теплота и излом на кривой теплоемкости. Рис. 28 показывает зависимость скрытой теплоты от концентрации, а на рис. 29 изображена кривая теплоемкости для A_3B_5 . Таким образом подтверждается основанное на работах Брэгга — Вильямса,

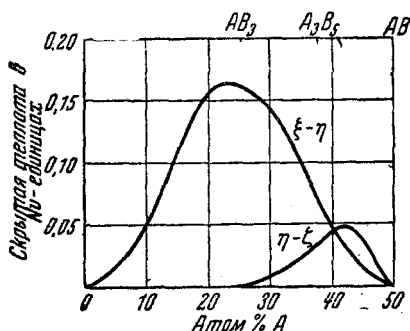


Рис. 28. Скрытая теплота превращения для гранецентрированной кубической решетки

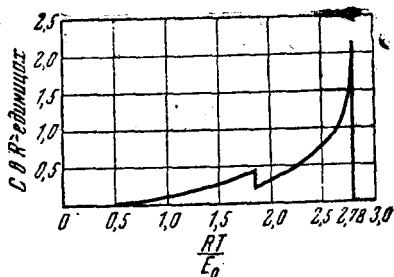


Рис. 29. Зависимость теплоемкости от температуры для гранецентрированной кубической решетки; случай A_3B_5

Бете и Пайерльса заключение о том, что скрытая теплота отсутствует только для сплавов состава 1:1. Мы еще вкратце вернемся к этому пункту в § 13.

§ 8. Исследования, не пользующиеся представлением о взаимодействии ближайших соседей

Борелиус не пользуется представлением о взаимодействии ближайших соседей, но вместо этого вводит более общее выражение для энергии, которое — в наших обозначениях — может быть представлено следующим образом:

$$E = E_0(a + bS^2 + cS^4 + dS^6 + \dots), \quad (8,1)$$

а для энтропии

$$\Phi = \Phi(S). \quad (8,2)$$

выражение, получающееся в приближении Брэгга — Вильямса; постоянные коэффициенты в выражении для энергии должны определяться из опыта. Такой способ позволяет Борелиусу рассмотреть вопрос более общим образом, чем это допускает представление о взаимодействии ближайших соседей; однако он вместе с тем имеет тот недостаток, что заставляет ограничиться только общими результатами и не дает, таким образом, данных для непосредственного сравнения с опытом.

Поверхность энергия — энтропия — состав. Борелиус рассматривает этот вопрос, пользуясь введенным в § 3 обоб-

нением кривых, выражающих зависимость энергии от энтропии. Эти кривые соответствовали определенному составу; если откладывать концентрацию по третьей оси, перпендикулярной к осям энтропии и энергии, то семейство кривых энергия—энтропия для разных концентраций образует поверхность. Точно так же, как полное знание кривой энергия—энтропия давало решение задачи для случая определенного состава, так и теперь полное знание этой поверхности дает все необходимые сведения о системе.

Борелиус подробно останавливается на изучении такой поверхности, включая даже тот случай, когда неупорядоченное состояние обладает меньшей энергией, чем упорядоченное. Этот интересный случай относится к металлам с ограниченной растворимостью друг в друге при низких температурах. Его недавно рассмотрел Р. Беккер³⁷², пользуясь представлением о взаимодействии ближайших соседей и вводя отрицательное значение σ . Дальнейшее рассмотрение этого вопроса было бы неуместным в настоящем обзоре: о нем упоминается здесь только в качестве примера использования развитых здесь идей в других отраслях металловедения.

§ 9. Термодинамические потенциалы упорядоченных фаз

Таммани основывал свои предположения о существовании упорядоченных структур на химических данных относительно системы Cu—Au . Мы в введении вкратце рассмотрели эти соображения. Он нашел два предела концентраций для действия веществ, растворяющихся Cu : одну при Cu_3Au и другую — при CuAu . Они соответствуют резкому изменению вблизи Cu_3Au и CuAu наклона касательной на кривой, изображающей зависимость свободной энергии от концентрации, которая для низких температур очень сходна с кривой на рис. 23 для вполне упорядоченного состояния. Пользуясь графическим методом определения термодинамических потенциалов, легко видеть, что при этих концентрациях должно произойти резкое изменение термодинамического потенциала Cu , в результате которого становится более затруднительным извлечение Cu из сплавов, не столь богатых Cu .

Этот метод исследования сверхструктур в настоящее время мало применяется. За дальнейшими подробностями отсылаем к работам Таммани^{19A, 21A}.

С. Поведение сплавов, не находящихся в тепловом равновесии

До настоящего времени сделано весьма мало теоретических исследований о поведении сплавов, не находящихся в равновесии. Две основные работы касаются разных сторон вопроса. Брэгг и Вильямс исследовали скорость приближения к равновесию спла-

вов, находящихся весьма близко к равновесию; Борелиус занимался преимущественно вопросами температурного гистерезиса, т. е. такими эффектами, связанными с упорядочением, которые весьма сходны с переохлаждением жидкостей или сдвигом фазы при переходе белого олова в серое.

Скорость приближения сплава к равновесию определяется частотой, с которой атомы обмениваются местами. Этот обмен в свою очередь связан с энергией активации, и подобно многим химическим процессам, характеризуемым энергией активации, он „замерзает“ при определенной температуре, т. е. при этой температуре время релаксации достигает порядка нескольких лет, а немного выше ее — порядка часов. У некоторых сплавов, например у β -латуни, „точка замерзания“ лежит значительно ниже критической температуры упорядочения T_c . Эти сплавы обычно упорядочиваются при охлаждении от температуры выше T_c ; во время охлаждения они доходят до температур ниже T_c , при которых должна образоваться сверхструктура. С другой стороны, если T значительно выше T_c , то путем термической обработки нельзя получить сверхструктуру: при температурах, когда сверхструктура была бы термодинамически устойчива, время релаксации столь велико, что оно не допускает упорядочения; при температурах же, дающих короткое время релаксации, сверхструктура неустойчива. Рассмотренное только что явление „замерзания“, возможно, препятствует образованию значительного числа сверхструктур, которых следовало бы ожидать в противном случае.

§ 10. Время релаксации

Брэгг и Вильямс, пользуясь идеями, изложенными в § 1, развили теорию релаксации для сплава, приближающегося к состоянию теплового равновесия. В нашем изложении мы придерживаемся довольно близко оригинальной работы^{24С}.

Как указывалось в § 7, при рассмотрении кривых $S(X)$ и $V(S)$, когда сплав не находится в состоянии равновесия, степень упорядочения отлична от той, которая должна быть при наличии упорядочивающей силы. Снова остановимся на атомах А и рассмотрим, как они переходят с α -узлов на β -узлы и обратно.

Обозначим через n_w число атомов А в α -узлах, за секунду вытесняющих атомы В из β -узлов, т. е. число атомов, оказывающихся на „чужих“ местах, и через n_r — соответствующее число атомов А, возвращающихся в β -места и вытесняющих атомы В из α -узлов. В состоянии равновесия мы имеем

$$n_w = n_r \quad (10,1)$$

При отсутствии равновесия это равенство нарушается, и общее число атомов А, находящихся на „своих“ местах, будет изменяться.

В соответствии с определениями § 1 общее число атомов, находящихся на своих местах, равно $F_A N r_\alpha$, и скорость изменения этой

величины равна

$$F_A N \frac{dr_a}{dt} = n_r - n_a. \quad (10,2)$$

Предположим, что температура T остается постоянной; обозначим через r_{ae} соответствующее равновесное значение r_a и пусть мгновенное значение r_a будет

$$r_a = r_{ae} + \delta,$$

где δ обозначает отклонение от равновесия. Когда δ равно нулю, мы имеем равновесие, и разность $n_r - n_w$ обращается в нуль. Если δ положительно, то атомов на своих местах больше, чем полагается, и поэтому происходит изменение за счет увеличения атомов на чужих местах. При постоянной температуре T обе величины n_w и n_r являются функциями r_a , и их разность для малых значений δ может быть представлена в виде

$$n_w - n_r = \left[\frac{d}{dr_a} (n_w - n_r) \right]_e \delta = C\delta, \quad (10,4)$$

где индекс e обозначает, что производная вычисляется при $r_a = r_{ae}$, и

$$C \equiv \left[\frac{d}{dr_a} (n_w - n_r) \right]_e. \quad (10,5)$$

Подставляя в уравнение (10,2), находим

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{C}{F_A N} \delta. \quad (10,6)$$

Мы получили обычное уравнение для величины, изменяющейся со временем по экспоненциальному закону. Если ввести время релаксации

$$\tau = \frac{NF_A}{C}, \quad (10,7)$$

то решение можно представить в виде

$$\delta = \delta_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (10,8)$$

где δ_0 представляет собой отклонение от равновесия в момент времени $t = 0$. Задача, стоявшая перед Брэггом и Вильямсом, заключалась в оценке величины C .

Рассмотрим пару смежных атомов А и В. Благодаря тепловому движению существует вероятность того, что эти два атома приобретут достаточно энергии и поменяются местами. При этом атом А, переходя из α -узла в β -узел, должен преодолеть потен-

циальный барьер высоты W , и поэтому его энергия теплового движения в начале этого процесса должна быть по крайней мере равна W . При возвращении он должен снова преодолеть этот барьер, но так как вначале он обладал потенциальной энергией $V = V_0 S$, так как оба атома находились на „чужих“ местах, то теперь нужна будет только начальная тепловая энергия $W - V$. Мы приблизимся к условиям, необходимым для того, чтобы два смежных атома А и В обменялись местами и заняли „чужие“ места, сделав следующие три предположения:

1. Когда атом А пересекает плоскость, проходящую через α -узел и перпендикулярную к прямой, соединяющей пару узлов, то он обладает кинетической энергией, превосходящей $\frac{W}{2}$, и движется при этом в направлении, лежащем внутри некоторого телесного угла $4\pi\omega$.

2. Тому же условию удовлетворяет атом В (при этом атом А и α -узел заменяются атомом В и β -узлом).

3. Эти события расходятся во времени только на величину, равную доле ϕ периода колебаний, который для обоих атомов можно принять одинаковым.

„Другими словами, обмен произойдет во время одного периода колебаний, если оба атома обладают достаточной энергией, движутся в надлежащем направлении и почти одновременно приближаются к барьеру“. Обозначая частоту колебаний через ν , а через $F_{\alpha\beta}$ — вероятность того, что два смежных атома А и В за единицу времени окажутся на чужих местах, найдем

$$f_{\alpha\beta} = 16\nu\tau\omega^2 \left(1 + \frac{W}{2kT^2}\right) e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (10,9)$$

Аналогично, вероятность того, что два соседние атома, находящиеся на чужих местах, за единицу времени перейдут на свои места, равна

$$f_{\beta\alpha} = f_{\alpha\beta} e^{\frac{V}{kT}}. \quad (10,10)^1$$

Оценим, далее, число способов, каким атом А, находящийся на своем месте, может перейти на чужое место, обменявшись местами с соседними атомами В. Число атомов А в α -узлах равно $r_\alpha F_A N$. Пусть каждый из этих α -узлов окружен u соседними β -узлами. Каждый из последних с вероятностью r_β занят атомом В.

Таким образом, в среднем каждый из $r_\alpha F_A N$ атомов А, находящихся на своих местах, может ur_β способами перейти на чужое место; поэтому общее число способов, которыми атомы А могут

¹⁾ Брэгг и Вильямс устанавливают это соотношение с помощью рассуждения, аналогичного применяемому при выводе закона действующих масс.

перейти на чужое место, равно

$$r_\alpha F_A N y r_\beta = N F_A y r_\alpha r_\beta. \quad (10,11)$$

Аналогично, число способов, которыми атомы А могут вернуться в α -узлы, равно

$$N F_A y w_\alpha w_\beta. \quad (10,12)$$

Умножая эти выражения на вероятность того, что каждый из этих обменов местами произойдет за единицу времени, получим

$$n_w = N F_A y r_\alpha r_\beta f_{\alpha\beta}, \quad (10,13)$$

$$n_r = N F_A y w_\alpha w_\beta f_{\beta\alpha}. \quad (10,14)$$

Легко видеть, что условие равновесия $n_r = n_w$ приводит к уравнению

$$\frac{r_\alpha r_\beta}{w_\alpha w_\beta} = \frac{f_{\beta\alpha}}{f_{\alpha\beta}} = e^{\frac{V}{kT}}, \quad (10,15)$$

представляющему собой условие равновесия (1,7) § 1.

Все входящие в n_w и n_r величины являются или постоянными или известными функциями r_α . Поэтому производная C , уравнение (10,5), может быть найдена, и из уравнения (10,7) вычислена величина τ . Имеем

$$n_w - n_r = N F_A y r_\alpha r_\beta f_{\alpha\beta} \left[1 - \frac{w_\alpha w_\beta}{r_\alpha r_\beta} e^{\frac{V}{kT}} \right]. \quad (10,16)$$

Из (1,7), (1,8) и (1,37) находим, что $\frac{r_\alpha r_\beta}{w_\alpha w_\beta} = e^{X_2(S)}$; из (1,12) и (1,36) следует, что $\frac{V}{kT} = X_1(S)$. Дифференцируя (10,16) по S и замечая, что равновесное значение S_e удовлетворяет соотношению $X_1(S_e) = X_2(S_e)$, находим

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dS} (n_w - n_r) \right]_e &= F_B \left[\frac{d}{dr_\alpha} (n_w - n_r) \right]_e = F_B C = \\ &= N F_A y r_\alpha r_\beta f_{\alpha\beta} [X'_2(S_e) - X'_1(S_e)] = \\ &= N F_A y f_{\alpha\beta} \left(\frac{1 + S_e}{1 - S_e} \right) \left(1 - \frac{X'_1}{X'_2} \right). \end{aligned}$$

Подстановка значения C в уравнение (10,5) приводит к

$$\frac{1}{\tau} = \left(1 - \frac{X'_1}{X'_2} \right) \frac{(1 + S_e) y}{(1 - S_e) F_B} 16 \nu \tau \omega^2 \left(1 + \frac{W}{2kT} \right) e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (10,17)$$

Слагаемое, содержащее $\left(1 - \frac{X_1'}{X_2'}\right)$, обусловлено зависимостью V от S и, следовательно, от r_α . Если бы V не зависело от r_α , то $\left(1 - \frac{X_1'}{X_2'}\right)$ равнялось бы единице; зависимость эта такова, что дает увеличение времени релаксации. Это легко видеть, представив себе отклонение в сторону разупорядочения; при этом происходит уменьшение степени порядка, а следовательно, и уменьшение упорядочивающей силы. Таким образом скорость восстановления равновесия не столь велика, как в том случае, когда упорядочивающая сила оставалась бы постоянной. Вблизи критической температуры кривые $X_1(S)$ и $X_2(S)$ пересекаются под малым углом, и, следовательно, отношение наклонов касательных близко к единице. Поэтому Брэгг и Вильямс думают, что величина времени релаксации может обусловить отставание в перестройке решетки при изменении температуры вблизи критической температуры. Они приводят случаи, когда такое отставание наблюдалось ¹⁾. Господствующим членом в уравнении (10,17) является экспоненциальный, и изменением других частей можно пренебречь за исключением, может быть, случая, когда $\left(1 - \frac{X_1'}{X_2'}\right)$ близко к нулю. Таким образом вообще можно написать

$$\tau = A e^{\frac{W}{kT}}, \quad (10,18)$$

Положив $\nu = 10^{13} \text{ сек.}^{-1}$ (что соответствует характеристической температуре в 500°K),

$$\omega^2 \varphi = 5 \cdot 10^6,$$

$$\nu = 4,$$

$$\frac{W}{kT} = 600,$$

они получают

$$A = 10^{-12} \text{ сек.}$$

Они получили также оценку величины A для перехода по кольцу, в котором принимают участие три атома, и это дает величины того же порядка.

Для W выбран разумный порядок величины. Она должна лежать между энергией, необходимой для того, чтобы расплавить сплав, и энергией, необходимой для того, чтобы разделить его на свободные атомы. Последняя величина определяется энергией связи сплава и составляет около $80 \text{ ккал на } 1 \text{ г атом для системы}$

¹⁾ См. ²⁴C, стр. 725.

Си — Ау, откуда для $\frac{W}{k}$ получается около $40\,000^\circ\text{K}$. Из энергии, необходимой для того, чтобы расплавить сплав, получается около 5000°K . Температуры, представляющие интерес для явлений упорядочения в системе Си — Ау, лежат около 600°K ; следовательно, $\frac{W}{kT}$ должно лежать между 8 и 70; таким образом значение 24, принятое Брэггом и Вильямсом, по порядку величины является вполне разумным.

Результаты экспериментальных исследований в этой области содержатся в ³⁶¹ и описаны в § 18, 2-й части.

§ 11. Теория температурного гистерезиса

Борелиус ^{34A, 37B} разработал теорию температурного гистерезиса, основанную на рассмотрении „входящей“ части кривой, выражающей энергию в функции энтропии. Для наглядного представления этой теории выберем масштаб так, чтобы прямая под углом 45° соответствовала единице температуры. Тогда прямая, образующая угол θ с осью абсцисс (по которой откладываются значения энтропии), будет соответствовать температуре $T = \tan \theta$. Но вместо того, чтобы

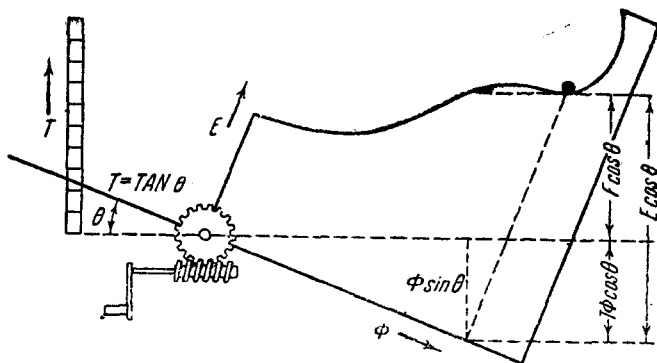


Рис. 30. Иллюстрация происхождения температурного гистерезиса

проводить эту прямую, повернем весь чертеж на угол θ , как показано на рис. 30. Легко видеть, что для определенной температуры ордината пропорциональна свободной энергии. Поэтому, если позволить тяжелому шарiku катиться вдоль кривой, то его наиболее низкое положение будет соответствовать устойчивому состоянию. На рис. 30 шарик находится в положении, соответствующем состоянию с большой энергией и, следовательно, с высокой степенью беспорядка. Такое состояние не является устойчивым, потому что на кривой имеются точки, лежащие ниже. Однако система не может достигнуть этих состояний, не пройдя через промежуточные со-

стояния с более высокой свободной энергией; так как последнее термодинамически невозможно, а с точки зрения статистической механики весьма маловероятно, то шарик останется в положении, которое можно назвать „метастабильным“. Охлаждение системы понижает горб на кривой свободной энергии; последний, наконец, исчезает при некоторой температуре T_1 , при которой шарик просто скатился бы влево. Если теперь нагреть систему, то горб снова появится, и при некоторой температуре T_2 впадины по обе стороны будут одинаковой глубины. Из термодинамики следует, что это должна быть температура перехода; однако система теперь оказалась налево от бугра и не может совершить перехода из своего метастабильного состояния до тех пор, пока не будет снова достигнута некоторая температура T_3 , при которой шарик мог бы свободно скатиться. На рис. 31 сплошная кривая указывает равновесное поведение, а пунктирные линии и стрелки — предсказываемую этой теорией гистерезисную петлю.

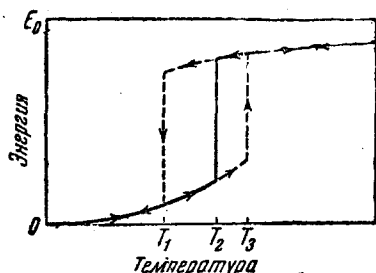


Рис. 31. Гистерезисная петля для температурного гистерезиса

Вводя различные значения коэффициентов в свое выражение (8,1) для энергии как функции порядка, Борелиусу удалось так видоизменить кривые энергии в функции энтропии, чтобы получить согласие с теми наблюдениями, в которых был обнаружен гистерезис.

Как указывают Брэгг и Вильямс^{35Е, 37}, нет необходимости в том, чтобы весь образец совершил переход через горб свободной энергии; это настолько маловероятно, что такой переход может совсем и не произойти; вместо этого достаточно, чтобы образовался зародыш устойчивого состояния, после чего переход из одной фазы в другую произойдет подобно рекристаллизации. Добавочная свободная энергия, необходимая для образования подобного зародыша, незначительна, а вероятность ее выделения весьма велика. По утверждению Брэгга и Вильямса они оценили вероятность образования за единицу времени такого зародыша; порядок ее величины таков, что не следует ожидать значительного гистерезиса.

Экспериментальные данные, относящиеся к этим вопросам и не носящие до настоящего времени достаточно убедительного характера, представлены в § 18, 2-й части.

Д. Приспособление теории к действительности

До сих пор в нашей теории атомы представлялись несколькими неопределенными индивидуумами. Предполагалось, что атомы разных сортов, обозначаемых буквами А, В и т. д., можно отличать друг от друга; все их физические свойства характеризовались одной

или несколькими из трех величин z , v и V_0 . Однако сплавы в действительности являются слишком сложными системами для того, чтобы такое простое описание было достаточно; и, как мы увидим во 2-й части, их поведение часто отклоняется от выводов построенной на этой основе теории. С целью приближения теории к действительности нужно ввести большее число характеристических свойств металлов, образующих сплав. В следующих параграфах мы опишем некоторые предварительные шаги, сделанные в этом направлении.

§ 12. Происхождение энергии упорядочения

Теория происхождения энергии упорядочения не добилась до сих пор заметных успехов. Юм-Розери^{35N, 36L} создал ценную качественную картину, основанную на представлениях о деформациях в решетке, обусловленных присутствием двух сортов атомов. Он замечает, как мы это уже сделали в начале этого раздела, что характерной особенностью сверхструктур является стремление одинаковых атомов отдаляться друг от друга. Это можно понять, предположив, что атомы одного сорта искажают решетку атомов другого сорта и что энергия искажения достигает максимума, когда деформации распределены по возможности равномерно. Это приводит к быстро убывающей с расстоянием силе отталкивания между одинаковыми атомами и дает характерное для сверхструктур размещение атомов. Юм-Розери сопоставляет деформацию в решетке с разностью размеров атомов обоих сортов. Если эта разность мала, то деформация будет мала и упорядочивающая сила столь незначительна, что сверхструктура не образуется. С другой стороны, если эта разность слишком велика, то энергия смещения металлов будет положительна, и они будут практически нерастворимы друг в друге (случай „неблагоприятных размеров“); при этих условиях раствор будет разбавленным, и не произойдет образования сверхструктуры. Только в том случае, когда разность размеров атомов лежит в некоторой ограниченной области, то как энергия упорядочения, так и растворимость будут благоприятствовать образованию сверхструктуры. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают качественную картину Юм-Розери. Однако возможность делать на ее основе какие-либо количественные предсказания представляется отдаленной, и мы полагаем, что точные теории будут основаны на квантово-механической электронной теории металлов.

Мотт^{37L} проделал квантово-механическое вычисление энергии сверхструктуры в β -латуни. Подробное обсуждение работы Мотта, которое потребовало бы применения современной электронной теории металлов, выходит за рамки настоящего обзора. Мотт находит, что главные члены в выражении энергии обусловлены обменным отталкиванием между ионами и электростатическими действиями, связанными с тем, что ионы Cu и Zn обладают в сплаве различными зарядами. Он получает следующие величины, рассчитанные

на грамм-атом:

Электростатическая энергия	620 <i>кал</i>
Энергия обменного отталкивания	300 .
Полная энергия (вычисленная)	920 .
Из опыта получается, что полная энергия (наблюдаемая) меньше	990 .

В своей работе он имеет также возможность обсудить состоятельность гипотезы о взаимодействии ближайших соседей; он приходит к заключению, что учет энергии взаимодействия между ближайшими соседями представляет собой хорошее приближение, но что величину энергии взаимодействия нельзя считать независимой от состояния порядка, а нужно предположить, что она уменьшается с убыванием порядка. Это привело бы к более резкому приближению к разупорядочению с повышением температуры и могло бы объяснить тот факт, что пик в 5,1 *кал* на кривой аномальной теплоемкости для β -латуни, показанный на рис. 4 и 35, значительно выше значений 1,78 и 2,21 *кал*, получаемых для пространственно-центрированной решетки из теории, учитывающей взаимодействие ближайших соседей (см. табл. 1). Далее, из работы Мотта также следует, что энергия взаимодействия должна зависеть от концентрации. Дальнейшее изучение этого вопроса должно представлять значительный интерес для объяснения кривых зависимости критической температуры от концентрации, как, например, рис. 39 в § 15 2-й части.

Улучшение согласия между теорией и опытом было достигнуто Чангом^{37v} введением в теорию Бете взаимодействия с атомами, находящимися в следующем конфигурационном слое. При этом получаются два параметра, которыми можно распоряжаться для изменения выводов теории. Результаты, получаемые введением дальнейших параметров при настоящем состоянии теории, следует рассматривать скорее как указание возможных типов поведения, чем объяснение опытных данных.

§ 13. Влияние колебаний решетки

Во введении к 1-й части мы предположили отсутствие связи между колебаниями решетки и состоянием порядка. Это предположение диктовалось соображениями простоты и отсутствием каких бы то ни было сведений о возможном характере этой связи. Некоторые экспериментальные данные, приводимые в § 20, 2-й части, показывают, что состояние порядка оказывает влияние на упругие свойства, а следовательно, и на частоты колебаний решетки. В этом параграфе мы посмотрим, как различные виды зависимости дебаевской температуры от состояния порядка могут изменить симметричность относительно 50% (атомных) концентрации или повлиять на скрытую теплоту.

Энтропия колебаний решетки. Если колебания решетки зависят от состояния порядка, то их свободную энергию нужно сложить с конфигурационной свободной энергией и для нахождения равновесного состояния искать минимум полной свободной энергии. Однако в выражении для свободной энергии колебаний решетки от состояния порядка может зависеть только один член, получающийся из той части энтропии, которая связана с дебаевской температурой. Его легко найти из выражения для свободной энергии гармонического осциллятора¹⁾. Обозначим через Θ_1 значение дебаевской температуры Θ для полностью упорядоченного состояния. Полагая энтропию этого состояния равной нулю, получим

$$\Phi_L(\Theta) = 3R \ln \frac{\Theta_1}{\Theta}. \quad (13,1)$$

Это выражение имеет весьма важное значение для последующих замечаний; поэтому мы выведем его с помощью простых физических рассуждений. Нас интересуют температуры выше дебаевской, так что мы можем полагать энергию, приходящуюся на каждую из частот, равной kT независимо от значения Θ . Следовательно, энергия не должна зависеть от порядка, и ее можно не рассматривать. Далее, число частот в данном интервале пропорционально Θ ; мы предполагаем, что все частоты изменяются в том же отношении, как Θ изменяется с порядком. Поэтому, если обозначить два состояния системы через 1 и 2, то для состояния 2 число частот в данном интервале будет больше и, следовательно, возрастет также число способов, которыми можно распределить энергию между различными частотами.

Действительно, для каждой частоты будет больше на $\frac{\Theta_1}{\Theta}$ способов а всего — на

$$\left(\frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right)^{3N} \quad (13,2)$$

способов больше. Поэтому разность энтропий для состояний 1 и 2 составит

$$\Phi_2 - \Phi_1 = k \ln \left(\frac{\Theta_1}{\Theta_2}\right)^{3N} = 3R \ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2}. \quad (13,3)$$

Это выражение эквивалентно приведенному выше.

Зависимость энергии от полной энтропии. Связь между конфигурационной энергией и энтропией, которую отныне мы будем обозначать через $\Phi_c(E)$, рассматривалась в § 3 и 4. Благодаря сделанному предположению о связи между дебаевской температурой и состоянием порядка (мы здесь предполагаем, что эффект, обусловленный тепловым расширением, может быть отделен) мы можем считать $\Phi_L(\Theta)$ функцией конфигурационной энер-

¹⁾ См., например, *ЖМ*, стр. 2.

гии и изобразить эту зависимость графически. Кривые 1—6 на рис. 32 дают схематическое изображение нескольких возможных случаев. Кривые АВ и АВ₃ соответствуют конфигурационным кривым для этих концентраций. Они построены, как указано в § 3, в соответствии с идеями, лежащими в основе теорий Бете и Кирквуда, так что максимум энтропии получается для энергии E₀, соответствующей полностью неупорядоченному состоянию с близким порядком σ = 0. Энергиям выше E₀ соответствуют отрицательные значения σ; для них значения энтропии меньше, чем для

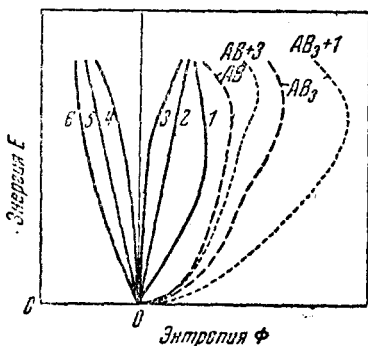


Рис. 32. Возможные типы поведения энтропии колебаний решетки и ее влияния на случай АВ и АВ₃

неупорядоченного, так как в таких состояниях одинаковые атомы собираются вместе. Для того чтобы для заданной конфигурационной энергии получить всю энтропию, зависящую от упорядочения, нужно к конфигурационной энтропии Φ_c(E) прибавить энтропию колебаний решетки Φ_L(E)

$$\Phi_T(E) = \Phi_L(E) + \Phi_c(E). \quad (13,4)$$

Простейшей зависимостью Φ_L от E является прямая линия (кривые 2 и 5). В этом случае влияние колебаний решетки сводится к изменению температур, при которых достигаются различные

стадии разупорядочения. В случае 2 возрастание разупорядочения связано с увеличением энтропии; это способствует разрушению сверхструктуры и понижает температуру. В соответствии с уравнением (3,7) мы находим, что температура, соответствующая данному значению конфигурационной энергии, определяется из соотношения

$$\frac{1}{T} = \frac{d\Phi_T}{dE} = \frac{d\Phi_c}{dE} + \frac{d\Phi_L}{dT} = \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T_L}, \quad (13,5)$$

где T₀ представляет собой ту температуру, которая получится, если пренебречь колебаниями решетки, а T_L — наклон касательной к кривой E(Φ_L). Мы видим, что T меньше T₀ при положительном T_L, так что влияние колебаний решетки сводится к сдвигу разупорядочения к низким температурам. T = ∞ соответствует

$$T_0 = -T_L. \quad (13,6)$$

Таким образом в этом случае состояние при высоких температурах не является полностью разупорядоченным, но соответствует отрицательному значению T₀; это значит, что ему на конфигурационной кривой отвечает точка выше состояния максимальной энтропии, соответствующая отрицательному близкому порядку.

Отрицательный наклон прямой соответствует тому, что более упорядоченные состояния являются более устойчивыми, и, таким образом, превращение смещается в сторону высоких температур. $T = \infty$ в этом случае соответствует определенному положительному значению T_0 , так что полностью неупорядоченное состояние никогда не будет достигнуто, и сплав вплоть до весьма высоких температур сохраняет некоторую степень порядка.

Весьма интересен эффект, связанный с кривизной кривой Φ_L . Выше было выяснено, что скрытая теплота связана с кривизной „входящей“ части кривой, выражающей связь между энергией и энтропией, как показано в сильно увеличенном виде на кривой AB_3 . Вычисления в приближении Брэгга — Вильямса показывают, что эта кривизна весьма мала, и, следовательно, соединение кривых, подобных 1 или 4, с кривой AB_3 может полностью устранить „входящую“ часть и привести к отсутствию скрытой теплоты. Иллюстрацией этого является кривая $AB+1$ на рис. 32. С другой стороны, кривые Φ_L , подобные 3 или 6, дадут увеличение „входящей“ части, а следовательно, и скрытой теплоты. Таким образом кривая типа AB , которая сама по себе не дает скрытой теплоты, может дать таковую при комбинации с кривой, подобной 3 или 6, которая дает увеличение „входящей“ части Φ_L . Можно было бы указать и другие возможные случаи, однако, в настоящее время было бы нецелесообразно подробнее развивать эти соображения.

Некоторые предварительные вычисления авторов^{38C} показывают, что ряд особенностей системы $Cu - Au$ может быть объяснен с помощью следующих соображений. Кривая Φ_L для Cu_3Au приближается к типу 4. Это дает увеличение критической температуры, уменьшение скрытой теплоты и предотвращает полное разупорядочение при высокой температуре. С другой стороны, Θ для Cu_3Au почти не зависит от порядка. Поэтому критическая температура для $CuAu_3$ будет ниже, чем для Cu_3Au ; она может быть настолько низка, что процесс упорядочения „замерзает“ до температур выше критической, чем и объясняется отсутствие в $CuAu_3$ выраженной сверхструктуры.

(Продолжение следует)
