

РАСЧЕТ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В $\alpha - Ag - Zn$ МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

Р. И. БАГДАСАРЯН, В. М. СИЛОНОВ, А. А. КАЦНЕЛЬСОН

В [1, 2] было показано,¹ что для некоторых сплавов, состоящих из атомов с одинаковой валентностью, параметры ближнего порядка, рассчитанные методом псевдопотенциалов и измеренные по диффузному рассеянию рентгеновских лучей, оказываются сравнительно близкими. Представляет интерес распространение примененного в [1, 2] метода на сплавы, состоящие из атомов, валентность которых различна. В этом случае [3, 4] выражение энергии твердого раствора будет состоять из энергии зонной структуры E_{bs} , обусловленной вкладом электронов проводимости, и электростатической энергии E_{es} , связанной с энергией кулоновских взаимодействий ионов. Первая из них может быть представлена в виде

$$E_{bs} = \bar{E}_{bs} + \sum_q V_{bs}(q) |C_q|^2. \quad (1)$$

Здесь \bar{E}_{bs} — энергия зонной структуры среднего кристалла, не зависящая от взаимного расположения атомов разного сорта, q — волновой вектор электрона; суммирование проводится по всему континууму векторов, кроме $q = 0$,

$$V_{bs}(q) = -\frac{\Omega_0}{8\pi} |\Delta W^0(q)|^2 q^2 \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon^*(q)}, \quad (2)$$

где Ω_0 — средний атомный объем, $\Delta W^0(q) = W_A^0(q) - W_B^0(q)$ — разность формфакторов псевдопотенциалов атомов сорта A и B , $\epsilon(q)$ — диэлектрическая проницаемость электронного газа по Хартри, $\epsilon^*(q)$ — та же проницаемость, но с учетом обменных и корреляционных поправок,

$$|C_q|^2 = \frac{1}{N} c(1-c) \sum_p \alpha(\rho) e^{iq\rho}, \quad (3)$$

c — концентрация атомов сорта A , N — число атомов в кристалле, $\alpha(\rho)$ — параметр ближнего порядка для атомов, находящихся на расстоянии ρ один от другого, $\alpha(\rho) = 1 - \frac{P^{AB}(\rho)}{1-c}$, $P^{AB}(\rho)$ — вероятность события, при котором на расстоянии ρ от атома A находится атом B .

Электростатическая энергия, в свою очередь, равна [5]

$$E_{es} = \bar{E}_{es} + \frac{1}{2} (\Delta Z)^2 \left\{ \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_q \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta} |C_q|^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{N} \sum_{R, \rho} (C_R C_{R+\rho} - c^2) \frac{1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta}|\rho|)}{|\rho|} - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} c(1-c) \right\}. \quad (4)$$

Здесь \bar{E}_{es} — электростатическая энергия среднего кристалла, $\Delta Z = Z_A - Z_B$ — разность валентностей компонент, $C_R - c = \sum_q C(q) e^{-iqR}$, $C_R = 1$,

если в R -узле находится атом сорта A , и $C_R = 0$, если в R находится атом сорта B , η — параметр Эвальда, выбранный так, чтобы сумма по R и ρ обратилась в нуль (укажем, что при $\eta \sim 0,7$ наименьшее значение аргумента в интервале ошибок $\text{erf}(\sqrt{\eta}|\rho|)$ составляет ~ 4 ат. ед.; так как $\rho_1 \sim 5$ ат. ед. и $\frac{[1 - \text{erf}(\sqrt{\eta}\rho_1)]}{\rho_1} \sim 10^{-7}$, то очевидно, что сумма по R и ρ действительно обратится в нуль).

При указанном выборе имеем

$$E_{es} = \bar{E}_{es} + \sum_q' V_{es}(\mathbf{q}) |C_q|^2 - (\Delta Z)^2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} c(1-c), \quad (5)$$

где

$$V_{es}(\mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\Omega_0 q^2} e^{-q^2/4\eta}.$$

Очевидно, что зависящая от взаимного расположения атомов часть внутренней энергии равна

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{bs} + \Delta E_{es} = \sum_q' [V_{bs}(\mathbf{q}) + V_{es}(\mathbf{q})] |C_q|^2 = \\ &= \sum_q' V(\mathbf{q}) |C_q|^2 = \frac{1}{N} c(1-c) \sum_q' \sum_\rho V(\mathbf{q}) \alpha(\rho) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Переходя в (6) к интегральной форме и интегрируя по всем углам между \mathbf{q} и ρ , получим

$$\Delta E = c(1-c) \sum_l C_l \alpha_l(\rho) \frac{\Omega_0}{\pi^2} \int V(\mathbf{q}) \frac{\sin \mathbf{q}\mathbf{R}}{\rho} q dq, \quad (7)$$

где C_l — координационные числа.

Для нахождения равновесных значений параметров ближнего порядка воспользуемся условием

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial U}{\partial \alpha} - T \frac{\partial S}{\partial \alpha} = 0, \quad (8)$$

где $F = U - TS$ — свободная энергия сплава, U — внутренняя энергия, S — энтропия сплава, T — температура. Используя выражения для S [6], получим

$$\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2} = c(1-c) \left(e^{-\frac{V(\rho_1)}{kT}} - 1 \right), \quad (9)$$

где k — постоянная Больцмана,

$$V(\rho_1) = \frac{\Omega_0}{\pi^2} \int V(\mathbf{q}) \frac{\sin q\rho_1}{q\rho_1} q^2 dq. \quad (10)$$

Вычислив по (10) $V(\rho_1)$ и подставив результат в (9), можно рассчитать параметр ближнего порядка α_1 по псевдопотенциалам Ag и Zn для сплава $Ag - Zn$ (10 ат. % Zn) и сравнить полученный резуль-

тат с экспериментальными данными. Расчет α_1 проводился на ЭВМ БЭСМ-4М. Формфакторы псевдопотенциалов Ag и Zn были рассчитаны по формулам, предложенным в [7]. Средний атомный объем сплава принимался равным $\Omega_0 = C_A \Omega_A + C_B \Omega_B$.

В результате расчета для сплава Ag—10 ат. % Zn было найдено значение параметра ближнего порядка на первой координационной сфере, которое оказалось равным $-0,065$. То же значение, измеренное экспериментально в [8] по диффузному рассеянию рентгеновских лучей, равно $-0,09$. Таким образом, с помощью метода псевдопотенциалов оказалось возможным провести расчет α_1 и для сплава, состоящего из компонент разной валентности. Полученное в результате расчета значение α_1 согласуется с измеренным.

Ереванский государственный университет
Московский государственный университет
им. Ломоносова

Поступила 14.IV.1976

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Силонов, М. М. Хрущов, А. А. Кацнельсон. ФММ, 41, 698 (1976).
2. Фарид А. Хаваджа, В. М. Силонов, А. А. Кацнельсон. Изв. вузов, Физика, № 1, 97 (1976).
3. M. Hayes, H. Brooks, A. Bienenstock. Phys. Rev., 175, 699 (1968).
4. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала, Изд. Мир, М., 1973.
5. Г. Л. Краско, А. В. Махновский. Phys. Stat. Sol. (B), 65, 869 (1974).
6. J. M. Cowley. Phys. Rev., 77, 669 (1950).
7. A. O. E. Antmala. Phys. Rev. (B), 8, 3542 (1973).
8. Р. И. Багдасарян, А. А. Кацнельсон, В. М. Силонов. Кристаллография, 22, 163 (1977).

ՄՈՏԱԿԱ ԿԱՐԳԻ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄԸ α -Ag-Zn ՀԱՄԱՁՈՒՂՎԱԾՔՈՒՄ ՊՍԵՎՊՈՊՏԵՆՏԻԱԼՆԵՐԻ ՄԵԹՈՒՆՈՎ

Ռ. Ի. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ՍԻԼՈՆՈՎ, Ա. Ա. ԿԱՏՆԵԼՍՈՆ

Պսևդոպոտենցիալների տեսության սահմաններում որոշված է առաջին կոորդինացիոն սֆերայի վրա մոտակա կարգի պարամետրի (α_1) նշանը և հաշվված է նրա մեծությունը Ag—10 ատ. % Zn համաձուլվածքների համար: α_1 -ի հաշվված արժեքը համապատասխանում է նրա էքսպերիմենտալ մեծությանը:

THE SHORT-RANGE CALCULATION IN α -Ag-Zn BY MEANS OF PSEUDOPOTENTIAL METHOD

R. I. BAGDASARYAN, V. M. SILONOV, A. A. KATSNELSON

Within the theory of pseudopotential the sign of the short-range order parameter α_1 is specified and its value is calculated on the first coordination sphere for the Ag—10 at% Zn alloy. The calculated value of α_1 is consistent with the experimental one.