

О ТОЧНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ КЛАСТЕРНЫХ МЕТОДОВ ПРИ ОПИСАНИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ГЦК-СПЛАВАХ

В. Г. Вакс*, Г. Д. Самолук†

Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 1998 г.

Дана общая формулировка кластерных методов расчета термодинамических величин в сплавах в терминах перенормируемых полей, описывающих взаимодействие кластера с его окружением. Показано, что известный метод вариации кластеров и предложенный ранее метод кластерных полей являются частными случаями данного подхода. Описанные методы применены к расчетам фазовых диаграмм ГЦК-сплавов с упорядочениями по типу $L1_2$ и $L1_0$ для ряда реалистических моделей взаимодействий. Найдено, что для всех этих моделей простой тетраэдрический вариант метода кластерных полей, предложенный в настоящей работе, описывает фазовые диаграммы практически столь же точно, как и много более сложные варианты метода вариации кластеров. Обсуждается возможность применений тетраэдрического варианта метода кластерных полей к исследованиям неоднородных состояний и кинетики фазовых превращений в рассматриваемых сплавах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования термодинамики и кинетики фазовых превращений в сплавах привлекают большой интерес, в частности, в связи с важностью этих проблем для технических приложений. Поскольку экспериментальные исследования таких фазовых превращений обычно сложны, то развитию адекватных методов их теоретического описания уделяется большое внимание, см., например, обзоры [1-7]. Простейшим теоретическим методом здесь является приближение среднего поля. Однако в реальных сплавах это приближение обычно не имеет количественной точности, а при описании упорядочений в ГЦК-сплавах оно приводит и к качественно неверному виду фазовых диаграмм [1]. Это обусловлено наличием в таких системах сильных межатомных корреляций в первых координационных сферах, где конфигурационные взаимодействия не малы сравнительно с температурой T , в то время как в приближении среднего поля эти корреляции не учитываются. Для описания таких корреляций были разработаны более точные, кластерные, методы и прежде всего известный метод вариации кластеров [8-14, 4], который обычно и используется для количественных расчетов фазовых равновесий в сплавах [2-4]. В некоторых исследованиях применяется также и прямое компьютерное моделирование по методу Монте-Карло, см., например, [5]. Однако для реалистических моделей сплавов прямое моделирование обычно оказывается трудоемким и используется сравнительно редко.

*E-mail: vaks@mbslab.kiae.ru

†E-mail: G. D. Samolyuk@mbslab.kiae.ru

Обсуждению различных формулировок и вариантов кластерных приближений посвящено много работ, например, [9–15, 4]. Обсуждались, в основном, применения этих методов к описанию упорядочений в ГЦК-сплавах, в частности, наиболее распространенных упорядочений по типу $L1_2$ или $L1_0$ (типу Ni_3Al или $TiAl$), поскольку использование здесь простого приближения среднего поля, как отмечалось, неудовлетворительно. Сравнение с имеющимися расчетами по методу Монте-Карло показало, что для обычно используемых моделей со взаимодействиями в двух первых координационных сферах точность наиболее часто используемых приближений метода вариации кластеров, тетраэдрического (ТМВК) и тетраэдр-октаэдрического (ТОМВК), оказывается довольно высокой [10, 11], особенно если для неупорядоченной фазы использовать также и кластеры больших размеров [4]. Взаимодействия же в третьей и более далеких координационных сферах обычно уже малы, и их можно описывать с помощью приближения среднего поля [2, 3]. Поэтому для расчетов фазовых равновесий в однородных сплавах методы, основанные на упомянутых выше приближениях метода вариации кластеров, можно считать достаточными и устоявшимися.

Однако рассмотрение однородных и равновесных систем далеко не исчерпывает всех вопросов физики фазовых переходов. Так, одной из наиболее актуальных проблем здесь является кинетика превращений, в частности, для упоминавшихся упорядочений по типу $L1_2$ и $L1_0$, см., например, [16]. Реально эти фазовые переходы (например, после закалки в область термодинамической неустойчивости исходного состояния) осуществляются путем зарождения микроскопических областей новой фазы в исходной и дальнейшего роста этих областей. Поэтому процесс фазовых превращений соответствует эволюции существенно неоднородных и неравновесных состояний. Фактически же нельзя достичь полностью однородных состояний, и реальные сплавы, как правило, содержат множество неоднородностей, в частности, межфазных и антифазных границ. При этом микроструктура и макроскопические свойства, например пластичность и прочность, обычно резко зависят от тепловой и механической истории образца, в частности, от кинетического пути фазовых превращений. Поэтому вопросы структуры и эволюции неоднородных и неравновесных сплавов широко обсуждаются и исследуются, см., например, [6, 7]. В связи с этим проблемы обобщения упомянутых выше кластерных методов на случай неоднородных и нестационарных состояний, в частности, для описания упорядочений в ГЦК-сплавах, имеют как принципиальный, так и практический интерес.

Как обсуждается в [17, 18] и ниже, при использовании обычного метода вариации кластеров такие обобщения приводят к весьма громоздким уравнениям, которые вряд ли можно использовать для реальных вычислений. В то же время эти обобщения оказываются достаточно простыми и реальными при использовании упрощенного варианта кластерных приближений, метода кластерных полей, который ранее применялся для исследований термодинамики [19–22] и ближнего порядка [23–26] в ряде сплавов с сильными корреляциями. Однако при этом возникает вопрос о точности этого относительно простого метода, поскольку, в отличие от метода вариации кластеров, точность метода кластерных полей в термодинамике пока мало изучена. При этом нужно иметь в виду, что точность расчетов может зависеть как от типа рассматриваемых моделей, так и от выбора конкретного варианта используемого метода (например, тетраэдрического ТМВК или тетраэдр-октаэдрического ТОМВК), причем не всегда рассмотрение более сложных кластеров приводит к повышению точности [4]. Для некоторых моделей и вариантов метода кластерных полей точность этого метода при расчетах фазовых диа-

грамм исследовалась в работах [15, 19] сравнением с расчетами методами Монте-Карло или вариации кластеров и была найдена достаточно высокой. Однако эти исследования носили отрывочный характер. В то же время для широких применений метода кластерных полей к исследованию сложных и малоизученных проблем кинетики фазовых превращений точность этого метода при описании более простых, равновесных свойств должна быть изучена достаточно полно.

Рассмотрению этих проблем и посвящена настоящая работа. Будет исследоваться точность некоторых простейших вариантов метода кластерных полей при описании фазовых диаграмм ГЦК-сплавов с упорядочением типа L_{12} или L_{10} . Рассматривается ряд моделей, соответствующих сплавам данного типа. При этом точность исследуемых вариантов метода кластерных полей будет оцениваться с помощью сравнения с результатами расчетов для тех же моделей с использованием одного из наиболее точных вариантов метода вариации кластеров, обсуждавшихся ранее [10, 4]. Будет показано, что для моделей, кажущихся наиболее реалистическими, результаты простого приближения, соответствующего обобщению «квазихимического метода тетраэдров» Янга [27] и называемого ниже ТМКП, практически совпадают с результатами метода вариации кластеров. В то же время для менее реалистических моделей, в частности, для модели со взаимодействием только ближайших соседей [28], расхождения между результатами ТМКП и метода вариации кластеров могут быть заметными. Мы приведем также результаты расчетов спинодалей упорядочения, т. е. линий в плоскости концентрация — температура (c, T), показывающих границы устойчивости неупорядоченной фазы относительно упорядочения. В публикуемых расчетах фазовых диаграмм эти кривые обычно не приводятся [2–4], в то время как для исследований кинетики фазовых превращений они весьма важны, см., например, [29].

В разд. 2 мы даем общее описание различных кластерных методов в терминах перенормирующих полей в кластерах. Этот подход кажется более простым и универсальным, чем обычные [8–14], и допускает различные обобщения, включая используемые в настоящей работе. В разд. 3 общие результаты разд. 2 применяются для формулировки кластерных методов, используемых в наших расчетах. В разд. 4 описывается применение этих методов к расчетам фазовых диаграмм и спинодалей упорядочения для ряда моделей сплавов с упорядочением типа L_{12} или L_{10} и обсуждаются полученные результаты. Основные выводы приводятся в Заключение.

2. ОПИСАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ МЕТОДОВ В ТЕРМИНАХ ПЕРЕНОРМИРУЮЩИХ ПОЛЕЙ В КЛАСТЕРАХ

В этом разделе мы приведем общую формулировку различных кластерных методов, включая метод вариации кластеров и метод кластерных полей, используя в качестве основных величин эффективные поля и взаимодействия внутри кластера, возникающие вследствие его взаимодействия с окружением. Этот наглядный подход, обсуждавшийся в работе [15], позволяет ясно проследить как используемые допущения, так и возможности различных обобщений описываемых методов. Для частного случая метода вариации кластеров возможность такого подхода отмечалась в работах [12, 14]. Ниже мы обобщаем результаты работы [15] на случай многокомпонентных и, возможно, неоднородных сплавов, а также исправляем некоторые неточности, допущенные в этой работе.

2.1. *Общая формулировка кластерных методов.* Рассматривается сплав замещения, содержащий атомы m компонент $p = p_1, p_2 \dots p_m$, включая, возможно, и вакансии. Распределение атомов по узлам описывается с помощью различных наборов чисел заполнения $\{n_{pi}\}$, где $n_{pi} = 1$, если узел i занят атомом сорта p , и $n_{pi} = 0$ в других случаях. При каждом i операторы n_{pi} удовлетворяют тождеству $\sum_p n_{pi} = 1$, так что только $m - 1$ из них независимы. Ниже мы полагаем, что для одной из компонент, например, компоненты с $p = p_m$, этот оператор выражен через остальные, независимые n_{pi} по соотношению $n_{p_m i} = 1 - \sum_{p \neq p_m} n_{pi}$, так что суммы по p ниже включают только $m - 1$ членов с $p = p_1, p_2 \dots p_{m-1}$. При этом для бинарного сплава индекс p принимает только одно значение и может опускаться.

В терминах операторов n_{pi} общее выражение для конфигурационного (т.е. зависящего от распределения атомов по узлам) гамильтониана H' имеет вид

$$H' = \sum_{pi} \varphi_i^p n_{pi} + \sum_{pq, i < j} v_{ij}^{pq} n_{pi} n_{qj} + \sum_{pqr, i < j < k} v_{ijk}^{pqr} n_{pi} n_{qj} n_{rk} + \dots \quad (1)$$

Здесь «внешние поля» φ_i^p связаны с возможной неэквивалентностью узлов, например, вследствие наличия дефектов решетки. Для расчетов равновесных свойств нужно вычислять термодинамический потенциал Ω как функцию температуры T и относительных химических потенциалов $\mu_p = \mu_p^0 - \mu_{p_m}^0$, где μ^0 — «абсолютные» химические потенциалы (например, относительно вакуума):

$$\Omega = -T \ln \text{Tr} \exp(-\beta H), \quad H = H' - \sum_{pi} \mu_p n_{pi}. \quad (2)$$

Здесь $\beta = 1/T$, а Tr означает суммирование по всем возможным конфигурациям $\{n_{pi}\}$. Для краткости эффективный гамильтониан большого канонического распределения H в (2) ниже будет называться просто гамильтонианом, а его среднее значение $\langle H \rangle$ — энергией E .

В кластерных методах рассматриваются кластеры — совокупности некоторых узлов решетки $i, j \dots l$, которые мы для краткости будем обозначать начальными греческими буквами, например: $\{i, j, \dots, l\} = \alpha$. Распределение ρ_α вероятностей различных конфигураций в кластере α описывается его эффективным гамильтонианом H_α и соответствующим потенциалом Ω_α , которые в точной формулировке получаются усреднением полного распределения Гиббса по переменным n_{pi} всех узлов, не входящих в кластер:

$$\rho_\alpha = \exp[\beta(\Omega_\alpha - H_\alpha)] = \text{Tr}_{i \notin \alpha} \exp[\beta(\Omega - H)], \quad (3)$$

$$\Omega_\alpha = -T \ln Z_\alpha = -T \ln \text{Tr}_{i \in \alpha} \exp(-\beta H_\alpha). \quad (4)$$

Если обозначить для краткости оператор, описывающий заполнение состояния $\xi = \{p_i, q_j \dots r_k\}$ какого-либо подкластера $\gamma = \{i, j \dots k\}$ кластера α , как $n_\xi = n_{p_i} n_{q_j} \dots n_{r_k}$, то H_α можно компактно записать в виде суммы по всем возможным заполнениям ξ в кластере:

$$H_\alpha = \sum_{p,i} (\varphi_{pi} + \psi_{pi}^\alpha - \mu_p) n_{pi} + \sum_{pq, i < j} (v_{ij}^{pq} + \psi_{pi, qj}^\alpha) n_{pi} n_{qj} + \dots \equiv \sum_{\xi \subseteq \alpha} (v_\xi + \psi_\xi^\alpha) n_\xi. \quad (5)$$

Здесь суммы берутся по узлам и заполнениям кластера α , для «одноатомного» заполнения $\xi = pi$ значение v_ξ есть $(\varphi_{pi} - \mu_p)$, а величины ψ_ξ^α описывают перенормировку величин v_ξ , т.е. полей φ_{pi} и потенциалов $v_{i\dots j}^{p\dots q}$, вследствие взаимодействия кластера α с его окружением. Из выражений (4), (5) следует, что среднее заполнение $g_\xi = \langle n_\xi \rangle$ для любого кластера $\alpha \supseteq \xi$ связано с полем ψ_ξ^α в этом кластере соотношением

$$g_\xi = (\partial\Omega_\alpha / \partial\psi_\xi^\alpha)_{T, v_\xi}. \tag{6}$$

Гамильтониан H_α точно описывает взаимодействия v_ξ внутри кластера. Однако взаимодействие с окружением описывается величинами ψ_ξ^α , которые практически приходится находить с помощью тех или иных приближений. С ростом размера кластера роль внутрикластерных взаимодействий относительно полей ψ_ξ^α , вообще говоря, растёт и точность описания повышается, но вычисления усложняются. Для расчёта термодинамических величин, например термодинамического потенциала $\Omega = -T \ln \text{Tr} \exp(-\beta H)$, нужно решить следующие задачи: а) выразить полный гамильтониан H через некоторые комбинации кластерных гамильтонианов H_α в виде разложения, достаточно быстро сходящегося с ростом размера кластеров, и б) выбрать метод разбиения решетки на кластеры и приближение для нахождения полей ψ_ξ^α .

Последовательным способом решения задачи а) является метод кумулянтных разложений [15], идеи которого обсуждались в работах [9, 12, 4]. Физическим параметром сходимости в нем является убывание с ростом числа узлов n в кластере вкладов во все физические величины от неприводимых корреляций, которые соответствуют вычитанию из полных n -частичных корреляторов вкладов всех корреляций меньшего числа частиц $m = n - 1, n - 2, \dots, 1$, соответствующих подкластерам данного кластера. В энергии это соответствует рассмотрению наряду с H_α также «кластер-кумулянтных» гамильтонианов \tilde{H}_α (для краткости называемых ниже просто кумулянтами), которые связаны с H_α соотношениями

$$\tilde{H}_\alpha = \sum_{\gamma \subseteq \alpha} (-1)^{|\alpha| - |\gamma|} H_\gamma, \tag{7}$$

$$H_\alpha = \sum_{\gamma \subseteq \alpha} \tilde{H}_\gamma, \tag{8}$$

где $|\alpha|$ означает число узлов в кластере α , а сумма берётся по всем подкластерам γ кластера α , получаемым из него исключением $0, 1, 2, \dots, |\alpha| - 1$ различных узлов. Так, для парных и тройных кумулянтов и для одночастичных кластерных полей $\tilde{\psi}_{pi}^\alpha$ в этих кумулянтах из (7) имеем

$$\tilde{H}_{ij} = H_{ij} - H_i - H_j, \quad \tilde{H}_{ijk} = H_{ijk} - H_{ij} - H_{jk} - H_{ki} + H_i + H_j + H_k; \tag{9}$$

$$\tilde{\psi}_{pi}^{ij} = \psi_{pi}^{ij} - \psi_{pi}^i, \quad \tilde{\psi}_{pi}^{ijk} = \psi_{pi}^{ijk} - \psi_{pi}^{ij} - \psi_{pi}^{ik} + \psi_{pi}^i. \tag{10}$$

Из формул (7)–(10), (5) видно, что кумулянты \tilde{H}_α и поля $\tilde{\psi}_\xi^\alpha$ не содержат взаимодействий и полей, учитываемых в подкластерах данного кластера. Поэтому можно ожидать, что вклады этих кумулянтов во все физические величины будут достаточно быстро убывать с ростом размера кумулянта $|\alpha|$.

Если в качестве максимального кластера взять всю решетку, то равенство (8) примет вид

$$H = \sum_{\alpha} \tilde{H}_{\alpha}. \quad (11)$$

Выбор того или иного приближения при решении задачи а) соответствует удержанию в правой части (11) только некоторой ограниченной совокупности кумулянтов $\{\alpha\}$ с небольшими $|\alpha| \leq |\alpha|_{max}$, остальные же \tilde{H}_{α} отбрасываются. Вследствие этого приближения кластерные гамильтонианы H_{α} , т.е. поля ψ_{ξ}^{α} в равенствах (5), становятся не точными, а приближенными. Выражая после этого в уравнениях (11) удерживаемые кумулянты \tilde{H}_{α} снова через кластерные гамильтонианы H_{α} , приходим к основному уравнению кластерных методов:

$$H = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} H_{\alpha}. \quad (12)$$

Здесь суммирование ведется только по удерживаемым кластерам максимальных размеров и всем их подкластерам, а коэффициенты ν_{α} , как показано в [12], для каждого подкластера γ базисных кластеров удовлетворяют соотношению

$$\sum_{\alpha \supseteq \gamma} \nu_{\alpha} = 1, \quad (13)$$

что обеспечивает совпадение коэффициентов при всех взаимодействиях $v_{\xi} n_{\xi}$ в обеих частях равенства (12). Перенормировочные же поля ψ_{ξ}^{α} в левой части (12) отсутствуют, так что для каждого заполнения ξ эти поля должны быть связаны соотношением

$$\sum_{\alpha \supseteq \xi} \nu_{\alpha} \psi_{\xi}^{\alpha} = 0. \quad (14)$$

Для максимальных, или «базисных», кластеров α_m с $|\alpha_m| = |\alpha|_{max}$, которые не содержатся ни в каких других, в равенствах (13), (14) остается по одному слагаемому с $\alpha = \alpha_m$. Это дает $\nu_{\alpha_m} = 1$ и $\psi_{\xi_m}^{\alpha_m} = 0$, где ξ_m означает различные $|\alpha_m|$ -частичные заполнения базисного кластера. Таким образом, $|\alpha_m|$ -частичные взаимодействия v_{ξ_m} в соотношениях (3)–(5) для максимальных кластеров α_m не перенормируются. Это приближение, следующее из ограничения в (11) только кумулянтами с $\alpha \subseteq \alpha_m$, является основным приближением всех кластерных методов.

Геометрические коэффициенты ν_{α} в (12), (14) определяются уравнением (13), т.е. топологией решетки (ОЦК, ГЦК и т.д.) и выбором базисных кластеров, но не зависят от распределения атомов по сплаву, в частности, от его упорядоченности. Значения этих коэффициентов в ГЦК-решетке для наиболее употребительных вариантов метода вариации кластеров и метода кластерных полей приводятся ниже в разд. 3. Общие свойства коэффициентов ν_{α} обсуждались в работах [12, 4], где они обозначались как a_{α} . В этих работах отмечено, в частности, важное свойство данных коэффициентов для «внутренних» подкластеров базисных кластеров, т.е. таких подкластеров γ , которые входят только в один базисный кластер α_m . Для вывода этого свойства применим уравнение (13) к внутреннему подкластеру γ . Это дает $\nu_{\alpha_m} + \nu_{\gamma} = 1$ и $\nu_{\gamma} = 0$, поскольку для базисного кластера $\nu_{\alpha_m} = 1$; уравнение (14) показывает, что при этом обращаются в

нуль также и поля $\psi_{\xi}^{\alpha m}$, соответствующие заполнениям ξ этого внутреннего подкластера γ в базисном кластере α_m . Таким образом, для внутренних подкластеров γ коэффициенты ν_{γ} в (12)–(16) и соответствующие им поля $\psi_{\xi}^{\alpha m}$ в базисных кластерах равны нулю, так что эти подкластеры не вносят вклада в наблюдаемые величины и могут не рассматриваться. Этот результат, который будем для краткости называть теоремой о внутренних подкластерах, существенно упрощает кластерные расчеты и будет использоваться в разд. 3.

Интегрируя по β термодинамическое соотношение

$$\langle H \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tг} \exp(-\beta H) \quad (15)$$

с $\langle H \rangle$, найденным в приближениях (12)–(14), получим

$$\Omega = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \Omega_{\alpha}, \quad (16)$$

где Ω_{α} дается (4). При этом мы учли, что (как следует из уравнений (6) и (14)) полная производная от выражения (16) по каждой из независимых переменных ψ_{ξ}^{α} равна нулю [20]. Действительно, если выразить по (14) какое-то ψ_{ξ}^{β} через остальные независимые ψ_{ξ}^{α} с $\alpha \neq \beta$, то производная $d\psi_{\xi}^{\beta}/d\psi_{\xi}^{\alpha}$ равна $(-\nu_{\alpha}/\nu_{\beta})$ и из (14), (6) имеем

$$\frac{d\Omega}{d\psi_{\xi}^{\alpha}} = g_{\xi}(\nu_{\alpha} + \nu_{\beta} \frac{d\psi_{\xi}^{\beta}}{d\psi_{\xi}^{\alpha}}) = 0. \quad (17)$$

Отметим в связи с этим, что условия самосогласования (6) эквивалентны условию минимальности термодинамического потенциала (16) относительно варьирования независимых параметров ψ_{ξ}^{α} при заданных средних заполнениях g_{ξ} . Поэтому выражение (16) можно использовать и для вариационной формулировки кластерных методов, в которой поля ψ_{ξ}^{α} играют роль переменных варьирования, а средние g_{ξ} — множителей Лагранжа, одних и тех же для всех рассматриваемых кластеров α .

2.2. Метод вариации кластеров. В методе вариации кластеров никаких дальнейших приближений, кроме тех, которые привели к равенствам (12)–(14), не делается. Поэтому для расчета термодинамических свойств, т. е. нахождения средних заполнений g_{ξ} и потенциала Ω в (16) в зависимости от T и v_{ξ} , нужно решать систему уравнений (6) и (14).

Уравнения (6), определяющие зависимость полей ψ_{ξ}^{α} и величин Ω_{α} в (4) от средних заполнений g_{ξ} , можно решить в явном виде. Для этого заметим, что если обозначить вклад в статсумму Z_{α} в (4) от состояния с заполнением n_{ξ} как S_{ξ}^{α} : $Z_{\alpha} = 1 + \sum_{\xi} S_{\xi}^{\alpha}$, то S_{ξ}^{α} связано с величинами $y_{\xi}^{\alpha} = \exp[-\beta(v_{\xi} + \psi_{\xi}^{\alpha})]$ соотношением

$$\ln S_{\xi}^{\alpha} = \sum_{\eta \subseteq \xi \subseteq \alpha} \ln y_{\eta}^{\alpha}, \quad (18)$$

а уравнение (6), определяющее S_{ξ}^{α} через средние заполнения g_{η} , принимает вид

$$Z_{\alpha} g_{\xi} = \sum_{\xi \subseteq \eta \subseteq \alpha} S_{\eta}^{\alpha}.$$

Это уравнение для S_ξ^α можно решить по индукции, идя от максимального $|\xi| = |\alpha|$ к меньшим $|\xi|$ и используя для нахождения возникающих комбинаторных коэффициентов тождество

$$\sum_{k=1}^m C_m^k (-1)^{k-1} = 1 - (1-x)^m \Big|_{x=1} = 1.$$

В результате получим

$$S_\xi^\alpha = Z_\alpha \sum_{\eta \subseteq \xi \subseteq \alpha} (-1)^{|\eta| - |\xi|} g_\eta,$$

где

$$Z_\alpha \equiv \exp(-\beta \Omega_\alpha) = [1 + \sum_{\eta \subseteq \alpha} (-1)^{|\eta|} g_\eta]^{-1}. \quad (19)$$

Решая далее уравнения (18) для величин $\ln y_\xi^\alpha$ по индукции от минимального $|\xi| = 1$ к большему $|\xi|$ аналогично упомянутому выше и выражая $\ln S_\xi^\alpha$ через g_η по найденному выше соотношению, получаем выражение для полей ψ_ξ^α через средние заполнения g_η :

$$\beta(v_\xi + \psi_\xi^\alpha) = (-1)^{|\xi|} \ln Z_\alpha - \sum_{\eta \subseteq \xi \subseteq \alpha} (-1)^{|\xi| - |\eta|} \ln \left[\sum_{\zeta \subseteq \eta \subseteq \alpha} (-1)^{|\zeta| - |\eta|} g_\zeta \right], \quad (20)$$

где $|\xi|$, $|\eta|$ или $|\zeta|$ есть число узлов в подкластере ξ ; η или ζ . Отметим, что в статье [15] формулы (146) и (15), аналогичные соответственно уравнениям (20) и (23) настоящей работы, приведены с ошибками.

Умножая равенство (20) на ν_α , суммируя по всем $\alpha \supseteq \xi$ и используя уравнения (13), (14), мы получаем систему уравнений для нахождения всех средних g_ξ с $|\xi| \leq |\alpha_m|$:

$$\beta v_\xi = \sum_{\alpha \supseteq \xi} \nu_\alpha l_\xi^\alpha \{g\}, \quad (21)$$

где через $l_\xi^\alpha \{g\}$ обозначена правая часть уравнения (20).

Подстановка g_ξ , найденных из уравнений (21), в выражения (19) и (16) решает задачу нахождения термодинамического потенциала $\Omega = \Omega(T, \mu_p)$. Однако при рассмотрении физических задач вместо Ω обычно удобнее использовать свободную энергию F , связанную с Ω соотношением

$$F(T, c_{pi}) = \Omega + \sum_{pi} \mu_p c_{pi}, \quad (22)$$

где $c_{pi} = \langle n_{pi} \rangle$ есть среднее заполнение узла i атомом сорта p в рассматриваемом сплаве, который может быть как однородным, так и неоднородным [17, 18, 30]. Тогда одночастичные средние $g_{pi} = c_{pi}$ в уравнении (21) нужно рассматривать не как искомые функции химических потенциалов μ_p , а как аргументы в искомых функциях Ω , μ_p и g_ξ с $|\xi| \geq 2$. При этом уравнение (21) для одночастичного заполнения $\xi = pi$ определяет химический потенциал $\mu_p(c_{pi}, T)$, а уравнения (19) и (16) — функцию $\Omega(c_{pi}, T)$.

Основной вычислительной задачей в методе вариации кластеров является решение системы нелинейных уравнений (21) для многочастичных средних g_ξ с $|\xi| \geq 2$. Мы решали эту систему методом Ньютона [31], применение которого упрощается возможностью аналитически вычислять также матрицу производных $l_{\xi\eta}^\alpha = \partial l_\xi^\alpha / \partial g_\eta$ от функций l_ξ^α , стоящих в правых частях уравнений (20) и (21):

$$l_{\xi\eta}^\alpha = (-1)^{|\xi|-|\eta|+1} \left\{ Z_\alpha^{-1} + \sum_{\theta \subseteq (\xi \cap \eta)} \left[\sum_{\theta \subseteq \zeta \subseteq \alpha} g_\zeta (-1)^{|\zeta|-|\theta|} \right]^{-1} \right\}, \quad (23)$$

где символ $\theta \subseteq (\xi \cap \eta)$ означает суммирование по кластерам θ , являющимся подкластерами обоих кластеров ξ и η . Применение метода Ньютона обеспечивало быструю сходимость итераций, но требовало обращения матриц $l_{\xi\eta}^\alpha = \sum_\alpha \nu_\alpha l_{\xi\eta}^\alpha$, которые часто оказывались плохо определенными и чувствительными к выбору начальных условий. Поэтому при наличии современных быстродействующих компьютеров проще, видимо, пользоваться более простыми и устойчивыми методами, такими как метод сопряженных градиентов, см., например, [32].

Сделаем еще замечания о связи описанного подхода, основанного на соотношениях (3)–(5), с обычными формулировками метода вариации кластеров [4, 12–14], основанными на рассмотрении функций распределения в кластерах ρ_α и их энтропий S_α . Согласно соотношениям (3)–(5), выражения для средней энергии кластера E_α и его энтропии S_α можно записать как

$$E_\alpha = \langle H_\alpha \rangle = \sum_{\xi \subseteq \alpha} (v_\xi + \psi_\xi^\alpha) g_\xi, \quad (24)$$

$$S_\alpha = \beta(E_\alpha - \Omega_\alpha) = -\text{Tr } \rho_\alpha \ln \rho_\alpha. \quad (25)$$

Тогда, используя уравнения (16) и (12)–(14), для полной энтропии системы $S = \beta(E - \Omega)$ имеем

$$S = \beta \left(\sum_\xi v_\xi g_\xi - \sum_\alpha \nu_\alpha \Omega_\alpha \right) = - \sum_\alpha \nu_\alpha \text{Tr } \rho_\alpha \ln \rho_\alpha, \quad (26)$$

что является основным соотношением работ [10–14, 4].

Отметим также, что в обычных трактовках метода вариации кластеров [8–14, 4] вместо операторов заполнения n_{pi} используются «псевдоспиновые» переменные σ_{pi} , связанные с n_{pi} соотношениями типа $\sigma_{pi} = 2n_{pi} - 1$. Использование естественных переменных n_{pi} вместо псевдоспиновых σ_{pi} , на наш взгляд, позволяет упростить как вычисления [15], так и физическую интерпретацию результатов, особенно в многокомпонентных сплавах [30, 18].

2.3. Метод кластерных полей. Метод кластерных полей является упрощенным вариантом метода вариации кластеров, в котором в гамильтонианах кластеров (5) учитываются только одноузельные поля окружения ψ_{pi}^α , перенормировками же взаимодействий ψ_ξ^α с $(|\alpha_m| - 1) \geq |\xi| \geq 2$ пренебрегается. При этом равенство многочастичных средних g_ξ с $|\xi| \geq 2$ в кластерах разных размеров $|\alpha|$ (которое в полном методе вариации кластеров обеспечивается введением соответствующих перенормировок ψ_ξ^α), вообще говоря,

нарушается. Поэтому степень самосогласованности и, соответственно, точность метода кластерных полей в общем случае должны быть ниже, чем для аналогичных вариантов метода вариации кластеров. Однако при рассмотрении достаточно больших кластеров роль перенормировок внутрикластерных взаимодействий обычно уменьшается, так что ошибки вследствие неучета этих перенормировок могут быть не слишком большими. Для нескольких конкретных систем это иллюстрировалось в работах [15, 19] сравнением результатов метода кластерных полей с расчетами методами вариации кластеров и Монте-Карло. Еще более важно то, что для некоторых специальных выборов базисных кластеров, обсуждаемых ниже, перенормировки взаимодействий или их термодинамические вклады отсутствуют, т.е. поля ψ_ξ^α с $|\xi| \geq 2$ или коэффициенты ν_α в (12), (16) для кластеров, содержащих эти поля, обращаются в нуль. При этом метод кластерных полей становится эквивалентным методу вариации кластеров, так что степень самосогласования и точность могут быть достаточно высокими. Упомянувшееся приближение ТМКП, подробно рассматриваемое в разд. 3 и 4, соответствует именно этому случаю. Поэтому обсуждаемую ниже хорошую точность ТМКП при описании рассматриваемых простых моделей можно считать достаточно естественной.

Система уравнений (19)–(21) в методе кластерных полей резко упрощается. В качестве основных переменных вместо ψ_{pi}^α здесь удобно выбирать «активности» узлов y_{pi}^α , входящие в выражение (4) для Ω_α :

$$y_{pi}^\alpha = \exp [\beta(\mu_p - \varphi_{pi} - \psi_{pi}^\alpha)]. \quad (27)$$

При этом статистическая сумма кластера Z_α в (4) имеет вид полинома степени $|\alpha|$ от y^α :

$$Z_\alpha = \sum_{\xi \subseteq \alpha} \exp(-\beta v_\xi) \prod_{pi \in \xi} y_{pi}^\alpha, \quad (28)$$

где последний фактор означает произведение всех активностей y^α , соответствующих данному заполнению $\xi = \{p_1 i_1, p_2 i_2, \dots, p_m i_m\}$, т.е. $y_{p_1 i_1}^\alpha y_{p_2 i_2}^\alpha \dots y_{p_m i_m}^\alpha$. Уравнение (6) принимает вид

$$c_{pi}^\alpha = y_{pi}^\alpha \partial \ln Z_\alpha / \partial y_{pi}^\alpha. \quad (29)$$

Согласно уравнению (28) правая часть (29) является отношением двух полиномов от y^α , причем в числитель входят только те слагаемые знаменателя, которые включают фактор y_{pi}^α . Для каждого кластера α система уравнений (29) для функций $y_{pi}^\alpha \{c_{qi}\}$ обычно легко решается методом Ньютона. После этого из уравнений (28), (4), (16) находим потенциал $\Omega\{c_{pi}\}$, а соотношения (27) и (14) для одноузельного $\xi = pi$ определяют химический потенциал $\mu_p \{c_{qi}\}$:

$$\mu_p = \varphi_{pi} + T \sum_{\alpha} \nu_\alpha \ln y_{pi}^\alpha. \quad (30)$$

Сделаем замечания о применении основных уравнений метода вариации кластеров (21) и метода кластерных полей (29) к исследованию неоднородных состояний. При этом средние заполнения g_ξ для подкластеров ξ , соответствующих неэквивалентным узлам, различны. Поэтому число искомым функций g_ξ в уравнениях (21) велико даже для относительно простых, упорядоченных фаз. Так, в приближении тетраэдр-октаэдрического метода вариации кластеров рассмотрение чистых $L1_0$ - или $L1_2$ -фаз

требует нахождения соответственно 27 или 22 функций g_ξ , а описание в приближении тетраэдров метода вариации кластеров простейшей неоднородной системы — плоской антифазной границы в $L1_2$ -фазе — потребовало определения нескольких тысяч g_ξ и значительных вычислительных усилий [33, 4]. Исследования кинетики сплавов требуют решения основного кинетического уравнения (master equation), являющегося системой дифференциальных уравнений по времени для всех заполнений g_ξ в решетке, в которой все N узлов неэквивалентны [17, 18]. Применение метода вариации кластеров к этой проблеме потребовало бы решения системы уравнений типа (21) для всех рассматриваемых заполнений g_ξ на каждом s -м шаге по времени, что для представляющих интерес $N \gtrsim 10^5$, $s \gtrsim 10^3$ [29] кажется вычислительно вряд ли возможным, по крайней мере в ближайшее время. В то же время уравнения метода кластерных полей (29), как отмечалось, весьма просты, а вычислительные алгоритмы их решения быстры и устойчивы. Поэтому применение этих уравнений к исследованиям названных кинетических задач оказывается вполне реальным.

3. ВЫБОР БАЗИСНЫХ КЛАСТЕРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ КЛАСТЕРНЫХ МЕТОДОВ

В этом разделе мы обсудим несколько наиболее употребительных вариантов метода вариации кластеров и метода кластерных полей, которые будут использоваться ниже в разд. 4. Эти варианты соответствуют различному выбору максимальных, или базисных, кластеров, обсуждавшихся в п. 2.1.

3.1. *Приближение парных кластеров.* Рассмотрим сначала простейшее приближение парных кластеров (2-кластеров) в сплаве с парными взаимодействиями v_{ij}^{pq} . При этом в качестве базисных кластеров можно взять все пары узлов $\{i, j\}$, для которых взаимодействия v_{ij}^{pq} отличны от нуля. Как обсуждалось выше, взаимодействия $v_{\xi m}$ с $|\xi_m| = |\alpha_m|$ в кластерах максимальных размеров $|\alpha_m|$ не перенормируются. Поскольку в приближении 2-кластеров $|\alpha_m| = 2$, перенормирующие поля ψ_ξ^α в (5) отличны от нуля только для одноузельных подкластеров $\xi = pi$, так что метод вариации кластеров для этого приближения совпадает с методом кластерных полей.

Согласно уравнению (13), одноузельные коэффициенты ν_i связаны с парными ν_{ij} соотношением: $\nu_i = 1 - \sum_j \nu_{ij}$, где $\nu_{ij} = 1$ при $v_{ij}^{pq} \neq 0$, и $\nu_{ij} = 0$ при $v_{ij}^{pq} = 0$. При этом уравнение (14) связи полей ψ_{pi}^{ij} и ψ_{pi}^i в 2- и 1-кластерах можно записать как

$$\sum_j \nu_{ij} (\psi_{pi}^{ij} - \psi_{pi}^i) + \psi_{pi}^i = 0. \quad (31)$$

Это уравнение соответствует наглядному представлению об аддитивности полей δ_{pi}^{ij} , действующих на атом сорта p в узле i со стороны каждого «наружного» узла j . Тогда поле окружения ψ_{pi}^{ij} в 2-кластере $\{ij\}$ должно отличаться от полного поля ψ_{pi}^i , действующего со стороны всех узлов, только вследствие отсутствия одного такого вклада, соответствующего связи (ij) : $\delta_{pi}^{ij} = \psi_{pi}^i - \psi_{pi}^{ij}$, суммирование же этих вкладов по всем связям (ij) дает полное поле ψ_{pi}^i , т. е. равенство (31).

Соотношения (16) и (30) для Ω и μ_p в приближении парных кластеров принимают вид

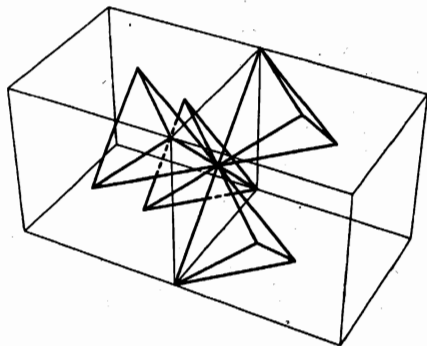


Рис. 1. Схема разбиения узлов ГЦК-решетки на тетраэдрические кластеры, соответствующего квазихимическому приближению Янга [27]

$$\Omega = \sum_i \Omega_i + \sum_{i < j} \tilde{\Omega}_{ij}, \quad (32)$$

$$\mu_p - \varphi_{pi} = \mu_{pi} + \sum_j \tilde{\mu}_{pi}^{ij}. \quad (33)$$

Здесь величины Ω_i и μ_{pi} соответствуют одноузельным вкладам, т. е. идеальному раствору, а величины $\tilde{\Omega}_{ij}$ и $\tilde{\mu}_{pi}^{ij}$ описывают эффекты взаимодействий v_{ij}^{pq} :

$$\Omega_i = T \ln(1 - \sum_p c_{pi}), \quad \mu_{pi} = T \ln y_{pi}^i = T \ln[c_{pi}/(1 - \sum_q c_{qi})]; \quad (34)$$

$$\tilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - \Omega_i - \Omega_j, \quad \tilde{\mu}_{pi}^{ij} = \ln(y_{pi}^{ij}/y_{pi}^i). \quad (35)$$

В важном частном случае бинарного сплава АВ уравнения (27)-(29) можно решить аналитически для произвольного распределения локальных концентраций $c_i = \langle n_{Ai} \rangle$ [20, 23]. При этом в уравнениях (33)-(35) индекс p у химического потенциала $\mu_p = \mu_A - \mu_B$ можно опускать; $\Omega_i = T \ln(1 - c_i)$; $\mu_i = T \ln[c_i/(1 - c_i)]$, а величины $\tilde{\Omega}_{ij}$ и $\tilde{\mu}_i^{ij}$ в (32)-(35) принимают вид

$$\tilde{\Omega}_{ij} = -T \ln(1 - c_i c_j g_{ij}), \quad \tilde{\mu}_i^{ij} = T \ln(1 - c_j g_{ij}), \quad (36)$$

где g_{ij} выражается через функцию Майера $f_{ij} = \exp(-\beta v_{ij}) - 1$ таким образом:

$$g_{ij} = \frac{2f_{ij}}{R_{ij} + 1 + f_{ij}(c_i + c_j)}, \quad R_{ij} = \{[(1 + (c_i + c_j)f_{ij})^2 - 4c_i c_j f_{ij}(f_{ij} + 1)]^{1/2}\}. \quad (37)$$

При слабом взаимодействии, $\beta v_{ij} \ll 1$, выражения (36) переходят в результаты приближения среднего поля: $\tilde{\Omega}_{ij} = -v_{ij} c_i c_j$; $\tilde{\mu}_i^{ij} = v_{ij} c_j$.

3.2. *Приближение тетраэдров Янга* [27]. Как отмечено во Введении, для адекватного описания упорядочений в ГЦК-сплавах нужно учитывать корреляции, по крайней мере, всех ближайших соседей, т. е. рассматривать тетраэдрические кластеры этих соседей [8-15, 27]. Первое такое успешное рассмотрение было выполнено в работе Янга [27]. В этой работе использовался «квазихимический» метод, эквивалентный обсуждаемому кластерному подходу, рассматривалась модель с парным взаимодействием только ближайших соседей, и в качестве базисных кластеров выбирались тетраэдры, изображенные

на рис. 1. Эти тетраэдры пересекаются только в одной точке, и каждый узел решетки входит в четыре тетраэдра. Отметим, что такой выбор базисных кластеров отличается от принятого в обычном тетраэдрическом варианте метода вариации кластеров, обсуждаемом в п. 3.4, в котором за базисные кластеры выбираются все восемь тетраэдров, проходящих через каждый узел, так что эти тетраэдры перекрываются не только по вершинам, но и по ребрам.

Для «янговского» выбора базисных кластеров применение уравнений (13) или (14) к подкластерам с $|\alpha|$ или $|\xi|$, равным последовательно 4, 3, 2, и 1, дает для коэффициентов $\nu_\alpha = \nu_{|\alpha|}$ и полей ψ_ξ^α (для краткости обозначаемых как $\psi_{|\xi|}^{|\alpha|}$) следующие соотношения:

$$\nu_4 = 1, \quad \nu_3 = \nu_2 = 0, \quad \nu_1 = -3; \quad (38)$$

$$\psi_4^4 = \psi_3^4 = \psi_2^4 = 0, \quad \psi_1^4 = \frac{3}{4}\psi_1^1. \quad (39)$$

Таким образом, перенормировка взаимодействий в 4-кластерах здесь отсутствует, а 3- и 2-кластеры не дают вклада в наблюдаемые величины, так что метод вариации кластеров для данного приближения снова сводится к методу кластерных полей. Заметим, что обращение в нуль коэффициентов ν_3 и ν_2 и соответствующих полей ψ_3^4 и ψ_2^4 является проявлением теоремы о внутренних подкластерах, отмеченной в п. 2.1: из рис. 1 видно, что подкластеры, соответствующие треугольнику и ребру базисного тетраэдра, здесь являются внутренними. Отметим также, что соотношение (39) между полями ψ_1^4 и ψ_1^1 в 4- и 1-кластерах снова соответствует наглядному представлению об аддитивном вкладе в эти поля от каждой из «наружных» связей. Число таких связей в 4-кластере есть 9, а в 1-кластере (узле) — 12, что и дает данное соотношение.

3.3. Приближение тетраэдров Янга и парных кластеров для ближайших соседей.

При наличии взаимодействий $v_n = v_2, v_3, \dots, v_m$ во второй, третьей, ..., m -й координационных сферах описанное в п. 3.2 тетраэдрическое приближение нужно обобщить для учета этих v_n . В методе вариации кластеров это делается с помощью обсуждаемых ниже более сложных приближений, соответствующих базисным кластерам больших размеров: приближения тетраэдр–октаэдр для учета v_2 , приближения двойной тетраэдр–октаэдр для учета v_2 и v_3 , и т. д. [10–13, 4]. Однако для большинства реальных сплавов и практически интересных температур взаимодействия ближайших соседей v_n невелики и значения βv_n заметно меньше единицы [2]. В связи с этим во многих расчетах вклады взаимодействий v_n с $n \geq 2$ описываются с помощью простого приближения среднего поля [2, 3], что для малых βv_n обычно оправдано. Однако при не слишком малых $\beta v_n \lesssim 1$ описанное в п. 3.1 приближение парных кластеров может быть заметно точнее, чем приближение среднего поля [19–26]. В то же время наличие явных формул (32)–(37) делает использование парных кластеров столь же простым, по крайней мере, для бинарных сплавов. Соответствующее этому приближение, в котором взаимодействие ближайших соседей учитывается в приближении тетраэдров Янга, а взаимодействия v_n с $n \geq 2$ — в приближении парных кластеров, мы будем называть ТМКП. Точность этого относительно простого приближения в основном и будет исследоваться ниже в разд. 4.

Используя результаты пп. 3.1 и 3.2, выражения для потенциалов Ω и μ_p в ТМКП можно записать в виде, аналогичном (32)–(35):

$$\Omega = \sum_i \Omega_i + \sum_{i < j, n > 2} \tilde{\Omega}_{ij,n} + \sum_{\{ijkl\} \in \mathcal{Y}} \tilde{\Omega}_{ijkl}, \quad (40)$$

$$\mu_p - \varphi_{pi} = \mu_{pi} + \sum_{j,n>2} \tilde{\mu}_{pi}^{ij,n} + \sum_{\{jkl\} \in tY,i} \tilde{\mu}_{pi}^{ijkl}. \tag{41}$$

Здесь величины Ω_i и μ_{pi} — те же, что в (32)–(34), а $\tilde{\Omega}_{ij,n}$ или $\tilde{\mu}_{pi}^{ij,n}$ означает величину $\tilde{\Omega}_{ij}$ или $\tilde{\mu}_{pi}^{ij}$ из (35), соответствующую взаимодействию v_n в n -й координационной сфере. Символ $\{ijkl\} \in tY$ у последней суммы в (40) означает, что суммирование происходит по всем янговским тетраэдрам узлов i, j, k, l в решетке, а символ $\{jkl\} \in tY, i$ в (41) означает, что суммирование идет по четырем янговским тетраэдрам, содержащим узел i . Величины $\tilde{\Omega}_{ijkl}$ и $\tilde{\mu}_{pi}^{ijkl}$ для тетраэдра $\{ijkl\}$ определяются аналогично величинам $\tilde{\Omega}_{ij}$ и $\tilde{\mu}_{pi}^{ij}$ для парных кластеров в (35):

$$\tilde{\Omega}_{ijkl} = \Omega_{ijkl} - \Omega_i - \Omega_j - \Omega_k - \Omega_l; \quad \tilde{\mu}_{pi}^{ijkl} = \ln(y_{pi}^{ijkl} / y_{pi}^i). \tag{42}$$

3.4. Варианты метода вариации кластеров. Различные приближения метода вариации кластеров описаны в литературе достаточно подробно, см., например, [10–14, 4]. Выражения для термодинамических потенциалов в нашей формулировке даются соотношениями (16), (19)–(22), а разные варианты соответствуют различным выборам базисных кластеров и, соответственно, разным коэффициентам ν_α в (16) и (21). Ниже мы кратко обсудим наиболее употребительные варианты метода вариации кластеров для ГЦК-решетки [10, 13], которые будут использоваться ниже в разд. 4.

В приближении тетраэдров в качестве базисных кластеров выбираются все тетраэдры ближайших соседей. При этом каждый треугольник ближайших соседей (называемый ниже «минимальным») входит только в один базисный тетраэдр, т. е. является внутренним подкластером, и по теореме о внутренних подкластерах не дает вклада в термодинамику. Через каждую пару ближайших соседей («связь») проходит 2 тетраэдра, а через каждый узел — 8 базисных тетраэдров и 12 связей. Решая с учетом этого уравнения (13), для коэффициентов $\nu_\alpha = \nu_{|\alpha|}$ в приближении тетраэдров получим

$$\nu_4 = 1, \quad \nu_3 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_1 = 5. \tag{43}$$

В приближении тетраэдр–октаэдр (ТОМВК) в качестве базисных кластеров берутся все элементарные тетраэдры и октаэдры, такие как $\{1, 2, 3, 4\}$ и $\{1, 3, 4, 5, 6, 7\}$ на рис. 2.

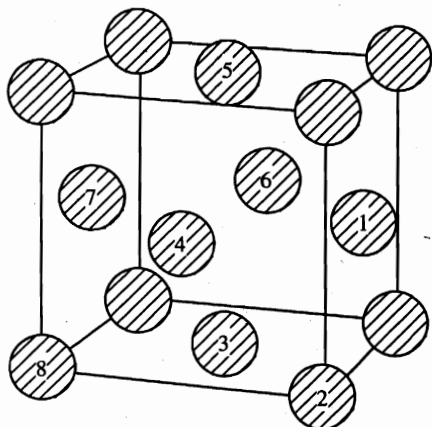


Рис. 2. Узлы ГЦК-решетки, обсуждаемые в тексте в связи с различным выбором базисных кластеров

При этом все подкластеры октаэдра, кроме минимальных треугольников, связей и отдельных узлов, являются внутренними, так что коэффициенты ν_α для них равны нулю по теореме о внутренних подкластерах. Через каждый минимальный треугольник (например, $\{1, 2, 3\}$ на рис. 2) проходят 1 октаэдр и 1 тетраэдр; через каждую связь (например, $\{1, 3\}$ на рис. 2) — 2 октаэдра, 2 тетраэдра и 4 минимальных треугольника, а через каждый узел — 6 октаэдров, 8 тетраэдров, 24 минимальных треугольника (по три в каждом тетраэдре) и 12 связей. Используя это при решении уравнений (13), для коэффициентов $\nu_\alpha = \nu_{|\alpha|}$ в приближении тетраэдр–октаэдр находим

$$\nu_6 = \nu_4 = 1, \quad \nu_3 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_1 = -1. \quad (44)$$

В приближении двойной тетраэдр–октаэдр в качестве базисных кластеров берутся двойные тетраэдры типа $\{1, 2, 3, 4, 7, 8\}$ и октаэдры типа $\{1, 3, 4, 5, 6, 7\}$ на рис. 2, обозначаемые ниже соответственно символами «dt» и «o». На рис. 2 можно увидеть, что перекрывающимися (т. е. не внутренними) подкластерами этих базисных кластеров будут тетраэдры ближайших соседей, обозначаемые ниже как «t»; тетраэдры типа $\{2, 3, 4, 8\}$, обозначаемые как \bar{t} ; прямоугольные треугольники типа $\{2, 4, 8\}$, обозначаемые как $\bar{3}$; а также минимальные треугольники, связи и отдельные узлы. При этом через тетраэдр t проходят 6 двойных тетраэдров (имеющих по одной общей связи с данным), а через тетраэдр \bar{t} — 1 октаэдр и 1 двойной тетраэдр. Через треугольник $\bar{3}$ проходит 1 октаэдр, 2 двойных тетраэдра и 2 тетраэдра \bar{t} ; через минимальный треугольник — 1 октаэдр, 6 двойных тетраэдров, 1 тетраэдр t и 3 тетраэдра \bar{t} ; через связь проходят 2 октаэдра, 11 двойных тетраэдров, 2 тетраэдра t , 10 тетраэдров \bar{t} и 4 минимальных треугольника и через узел — 6 октаэдров, 36 двойных тетраэдров, 8 тетраэдров t , 48 тетраэдров \bar{t} , 24 минимальных треугольника и 12 связей. Учитывая это при решении уравнений (13), для коэффициентов ν_α в двойном тетраэдр–октаэдр–приближении получим

$$\nu_{dt} = \nu_o = 1, \quad \nu_t = -5, \quad \nu_{\bar{t}} = -1, \quad \nu_3 = 2, \quad \nu_{\bar{3}} = \nu_2 = 0, \quad \nu_1 = -1. \quad (45)$$

3.5. *Методы, используемые в расчетах настоящей работы.* При расчетах фазовых диаграмм методом вариации кластеров в разд. 4 мы будем использовать приближение тетраэдр–октаэдр для упорядоченных фаз, и двойной тетраэдр–октаэдр для неупорядоченной фазы. Выбор более точного приближения во втором случае связан с тем отмеченным в [4] обстоятельством, что флуктуационные эффекты в области фазовых переходов (неточное описание которых в основном и обуславливает погрешности расчетов) в неупорядоченной фазе заметно сильнее, чем в упорядоченной: для рассматриваемых фазовых переходов первого рода эти эффекты при упорядочении существенно подавляются вследствие наличия немалого параметра порядка. Поэтому для достижения сходного уровня точности в обеих фазах расчеты для неупорядоченной фазы должны проводиться более точными методами, чем для упорядоченной.

Как отмечено в п. 3.3, приближение тетраэдр–октаэдр достаточно для учета взаимодействия v_2 во второй координационной сфере, а приближение двойной тетраэдр–октаэдр для учета взаимодействий v_2 и v_3 во второй и третьей координационных сферах, но взаимодействия v_n с большими n в них не учитываются. В то же время ниже, с учетом экспериментальных данных о v_n [34], будет рассматриваться модель и с ненулевыми v_3 и v_4 . В соответствии с обсуждением в п. 3.3 вклады взаимодействий v_n вне многоузельных базисных кластеров будут учитываться в приближении парных кластеров, так же как в формулах (40) и (41), т. е. добавлением к выражениям метода вариации кластеров типа (16) вкладов $\bar{\Omega}_{ij,n}^{ij,n}$ или $\bar{\mu}_{pi}^{ij,n}$ из (40) или (41), с $n = 3$ и 4 для приближения

тетраэдр–октаэдр и с $n = 4$ для приближения двойной тетраэдр–октаэдр. Таким образом, под методом вариации кластеров ниже в отсутствие оговорок мы будем понимать именно это приближение, т. е. использование приближения тетраэдр–октаэдр для упорядоченных фаз, двойной тетраэдр–октаэдр для неупорядоченной фазы, а также парных кластеров для взаимодействий v_n с $n \geq 3$, если такие v_n присутствуют, не учитываемых в этих приближениях.

В расчетах с использованием метода кластерных полей в разд. 4, кроме нашего основного приближения ТМКП, описанного в п. 3.3, мы обсудим также другой вариант метода (ТМКП), который соответствует базисным кластерам, используемым в тетраэдрическом методе вариации кластеров, т. е. проведению через каждый узел всех восьми тетраэдров вместо четырех, используемых в ТМКП. Использование в этом варианте основного приближения метода кластерных полей, $\psi_\xi^\alpha = 0$ при $|\xi| > 1$, приводит к нарушению основного уравнения самосогласования (6) для $|\xi| = 2$, т. е. к несовпадению средних заполнений g_ξ с $|\xi| = 2$ в тетраэдрах и в парных кластерах ближайших соседей. Поскольку вклад этих парных кластеров в термодинамику здесь, согласно (43) и в отличие от (38), отличен от нуля, можно ожидать, что точность ТМКП будет ниже, чем у ТМКП. Это подтверждается расчетами в разд. 4.

4. РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С УПОРЯДОЧЕНИЯМИ ПО ТИПУ $L1_2$ И $L1_0$ РАЗЛИЧНЫМИ КЛАСТЕРНЫМИ МЕТОДАМИ

В этом разделе мы опишем результаты применения методов, обсуждавшихся в разд. 2 и 3, к расчетам фазовых диаграмм для ряда моделей с упорядочениями по типу $L1_2$ или $L1_0$. Кубическая структура $L1_2$ (реализующаяся, например, в сплавах типа Ni_3Al) соответствует преимущественному заполнению атомами меньшинства (Al) подрешетки 1, соответствующей вершине элементарного куба, изображенного на рис. 2, в то время как атомы большинства (Ni) преимущественно заполняют подрешетку 2, соответствующую центрам граней этого куба. Средние заполнения узлов (например, атомами меньшинства) в этих подрешетках, c_1 и c_2 , связаны со средней концентрацией в сплаве c и параметром порядка η соотношениями (см., например, [35]):

$$c_1 = c + 3\eta, \quad c_2 = c - \eta, \quad (46)$$

где η принимает значения от нуля до c .

Тетрагональная структура $L1_0$ (например, в сплавах $TiAl$) соответствует чередующемуся заполнению соседних атомных плоскостей типа [100] преимущественно атомами одного или другого сорта. Здесь подрешетки 1 и 2 соответствуют этим атомным плоскостям, так что их заполнения c_1 и c_2 связаны с параметром порядка η как

$$c_1 = c + \eta, \quad c_2 = c - \eta, \quad (47)$$

где η , как и в (46), меняется от нуля до c .

Как отмечено во Введении, основной целью этого раздела является выяснение точности расчетов фазовых диаграмм с помощью простого приближения ТМКП, описанного в п. 3.3, относительно много более сложных расчетов с использованием метода вариации кластеров. При этом под методом вариации кластеров будет пониматься описанный в п. 3.5 вариант данного метода, использующий приближение тетраэдр–октаэдр

для упорядоченных фаз и двойной тетраэдр-октаэдр для неупорядоченной фазы. Согласно исследованиям [4, 10, 11], точность этого варианта метода вариации кластеров при расчетах фазовых диаграмм должна быть весьма высокой: расхождения аналогичных результатов в [4, 10, 11] с расчетами по методу Монте-Карло обычно были меньше или порядка процента.

Следуя работам [10, 11], мы будем рассматривать в основном модели со взаимодействиями v_1 и v_2 только в двух первых координационных сферах, для краткости называя их 2-модели. При этом наличие рассматриваемых фазовых переходов в $L1_2$ - или $L1_0$ -фазу соответствуют значения $v_1 > 0$ и $v_2 < 0$ [11], и при использовании «приведенной» температуры $T' = T/v_1$ вид фазовой диаграммы концентрация — температура (c, T') здесь определяется только одним параметром $\epsilon = v_2/v_1 < 0$. Имеющиеся экспериментальные оценки величин ϵ в таких сплавах [4, 25, 26, 34] дают значения $-0.3 \lesssim \epsilon \lesssim 0$. В связи с этим ниже для 2-моделей мы используем четыре значения ϵ , равные $-1/2$, $-1/4$, $-1/8$ и 0. Кроме того, мы рассмотрим также модель со взаимодействием в четырех координационных сферах (4-модель) со значениями v_n , соответствующими экспериментальной оценке [34] для сплава $Ni_{0.927}Al_{0.073}$ при $T = 673$ К. В этой оценке получены значения: $v_1 = 1680$ К, $v_2 = -210$ К, $v_3 = 35$ К, и $v_4 = -207$ К. Заметим, что по порядку величины эти значения типичны для оценок v_n как из экспериментальных данных [4, 25], так и из теоретических расчетов [2, 3], соответствующих сплавам рассматриваемого типа.

Для расчетов температур $T_{ij}(c)$ равновесия фаз i и j использовались обычные термодинамические уравнения, т. е. условия равенства химических потенциалов μ и потенциалов Ω этих фаз, см., например, [11, 22]. Кроме того, мы вычисляли также и спинодаль упорядочения $T_{os}(c)$ [1]. Линии $T_{os}(c)$ в плоскости c, T разделяют области разных кинетических механизмов фазовых превращений после закалки однородного неупорядоченного сплава ниже температуры упорядочения: метастабильную область нуклеации и роста отдельных зародышей при $T > T_{os}(c)$ и область экспоненциального роста со временем амплитуд концентрационных волн из сколь угодно малых флуктуаций заполнения при $T < T_{os}(c)$, см., например, [6, 29]. Рассматриваемые фазовые переходы в фазы $L1_2$ или $L1_0$ имеют одну и ту же спинодаль упорядочения, соответствующую «критическим» концентрационным волнам с волновым вектором звезды $\mathbf{k}_s = (2\pi/a, 0, 0)$, где a — постоянная ГЦК-решетки [1, 35]. Эту спинодаль можно находить из выражения (22) для свободной энергии F упорядоченного сплава, в котором заполнения подрешеток c_1 и c_2 выражены через среднюю концентрацию c и параметр порядка η по соотношению (46) или (47). Линия $T_{os}(c)$ определяется из условия потери термодинамической устойчивости относительно сколь угодно малых значений η , т. е. из условия обращения в нуль второй производной F по η при $\eta = 0$:

$$[\partial^2 F(T, c, \eta) / \partial \eta^2]_{\eta=0} = 0. \quad (48)$$

В расчетах мы использовали в (48) выражение для F , соответствующее $L1_2$ -фазе, вычисленное с использованием ТМКП по (40), (41), (22). Известные нам предшествующие расчеты $T_{os}(c)$ для упорядочений в фазы $L1_2$ и $L1_0$ относятся только к весьма специальной модели со взаимодействиями ближайших соседей [1]. Приводимые ниже спинодали упорядочения дают информацию об этих важных характеристиках кинетики фазовых превращений для более реалистических моделей сплавов.

Результаты расчетов представлены на рис. 3–7. Для рассматриваемых моделей с парными концентрационно-независимыми взаимодействиями фазовые диаграммы

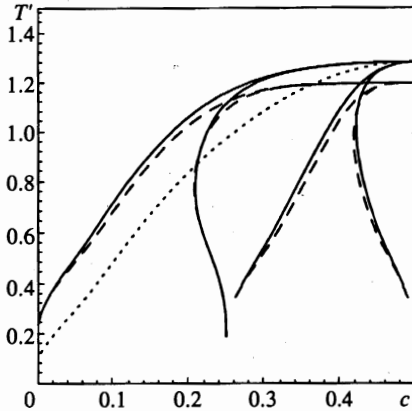


Рис. 3

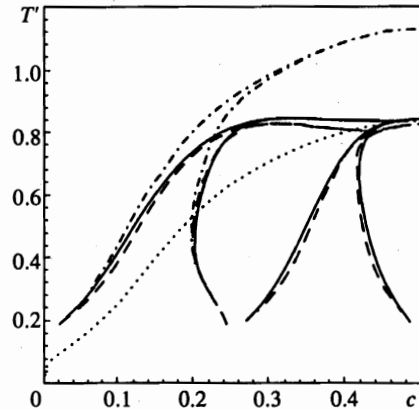


Рис. 4

Рис. 3. Фазовая диаграмма c, T' бинарного ГЦК-сплава A_cB_{1-c} , где $T' = T/v_1$ — приведенная температура, для следующих значений конфигурационных взаимодействий: $v_{n \geq 3} = 0$; $\epsilon = v_2/v_1 = -0.5$. Сплошные линии: кривые равновесия фаз $T_{ij}(c)$, вычисленные в ТМКП, описанном в п. 3.3. Штриховые линии: кривые $T_{ij}(c)$, вычисленные в варианте метода вариации кластеров, описанном в п. 3.5. Области, разделяемые линиями $T_{ij}(c)$, соответствуют слева направо: неупорядоченной A_1 -фазе; сосуществованию A_1 - и L_{12} -фаз; фазе L_{12} ; сосуществованию L_{12} - и L_{10} -фаз; L_{10} -фазе. Точечная линия: спинопаль упорядочения $T_{os}(c)$, вычисленная в ТМКП

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для модели с $\epsilon = -0.25$. Сплошная, штриховая и пунктирная линии имеют тот же смысл, что на рис. 3. Штрихпунктирная линия: кривые $T_{ij}(c)$, вычисленные в приближении $\tilde{\text{ТМКП}}$, описанном в конце п. 3.5

симметричны относительно средней концентрации $c = 1/2$, поэтому на рисунках приводится только область $c \leq 1/2$. Обсудим представленные результаты.

Прежде всего видно, что для всех рассмотренных моделей, кроме модели со взаимодействием только ближайших соседей (рис. 7), обсуждаемой ниже, результаты расчетов с ТМКП и методом вариации кластеров оказываются очень близкими, последние же, как отмечено выше, должны быть достаточно близки к точным. Таким образом, для этих моделей ТМКП, по-видимому, весьма точно описывает термодинамику фазовых переходов. Этот основной результат позволяет предположить, что и для более сложных проблем кинетики фазовых превращений, упомянутых во Введении, теоретическое описание с использованием ТМКП может быть вполне адекватным.

В то же время рис. 4 показывает, что результаты приближения $\tilde{\text{ТМКП}}$, описанного в п. 3.5, при немалых концентрациях $c \gtrsim 0.2$ существенно расходятся как с методом вариации кластеров, так и с ТМКП. Это показывает, что отмечавшееся в п. 3.5 нарушение в $\tilde{\text{ТМКП}}$ основного условия самосогласования (6), т. е. условия равенства средних заполнений в разных кластерах, дающих вклады в термодинамические величины, может заметно понижать точность расчетов. Поэтому одной из причин отмеченной хорошей точности ТМКП может быть отсутствие в этом методе таких нарушений самосогласования.

Сравнение результатов, представленных на рис. 5 и 6, иллюстрирует влияние взаи-

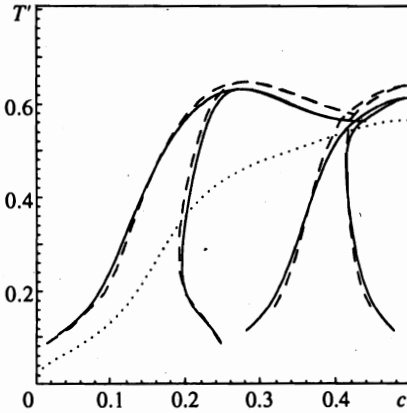


Рис. 5

Рис. 5. То же, что на рис. 3, но для модели с $\epsilon = -0.125$

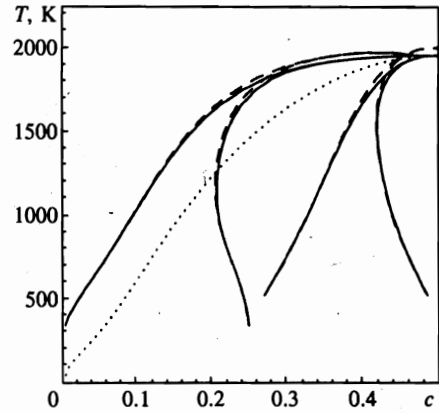


Рис. 6

Рис. 6. Фазовая диаграмма c, T для описанной в тексте 4-модели, соответствующей оценке v_n из экспериментальных данных [34]. Обозначения кривых те же, что на рис. 3

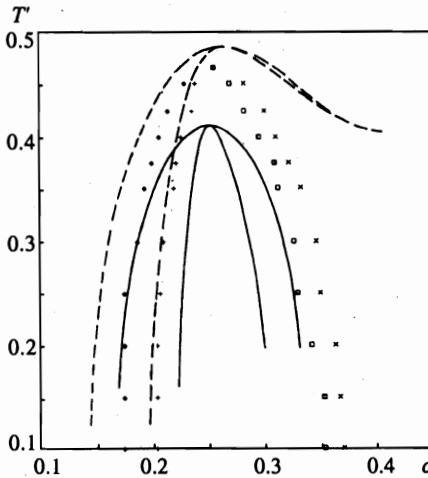


Рис. 7. Фазовая диаграмма c, T' для модели ГЦК-сплава с парным взаимодействием только ближайших соседей, описывающая равновесие $A1$ - и $L1_2$ -фаз. Сплошные линии — $T_{ij}(c)$, вычисленные в ТМКП; штриховые кривые — $T_{ij}(c)$, вычисленные в ТМВК; квадраты и крестики — результаты расчетов по методу Монте-Карло [11]

модействий ближайших соседей на вид фазовых диаграмм: отношение $\epsilon = v_2/v_1$ для 4-модели рис. 6 практически совпадает с $\epsilon = -1/8$, соответствующим 2-модели рис. 5. Однако наличие в 4-модели дополнительных взаимодействий ближайших соседей, прежде всего $v_4 \approx v_2$, приводит к заметному повышению приведенных температур перехода $T_c(c)/v_1$ и спинодалей $T_{os}(c)/v_1$ для этой модели по сравнению с 2-моделью рис. 5.

Температуры спинодалей $T_{os}(c)$ на рис. 3–6 обычно достаточно близки к точкам переходов $T_c(c)$, причем не только в области однофазного упорядочения $L1_2$, но и в области сосуществования фаз $A1$ и $L1_2$. Поэтому кинетические явления, связанные с термодинамической неустойчивостью при закалке неупорядоченного сплава в область

$T < T_{os}(c)$ и обсуждавшиеся ранее для упорядочений по типу $B2$ [29], здесь также могут проявляться в широких интервалах температуры и концентрации. Отметим также, что для 2-моделей (рис. 3–5) отношения $T_{os}(c)/T_c(c)$ убывают с уменьшением величины $|\epsilon| = |v_2/v_1|$. Так, для $\epsilon = -0.125$ в нашем расчете (и для моделей с $\epsilon = 0$ в расчетах с ТМVK [1, 4]) отношения $T_{os}(c)/T_c(c)$ в $L1_2$ -фазе в области максимума $T_c(c)$ близки к 0.75. Однако расчеты с приближением тетраэдр–октаэдр-метода вариации кластеров для модели с $\epsilon = 0$ [4] дают здесь заметно бóльшие значения, $T_{os}(c)/T_c(c) \simeq 0.96$. Поэтому возможно, что для 2-моделей с малыми значениями ϵ наши простые расчеты несколько занижают значения спинодали $T_{os}(c)$, что может быть связано с обсуждаемыми ниже флуктуационными эффектами в области фазовых переходов для таких систем.

Модель со взаимодействием только ближайших соседей ($\epsilon = 0$) исследовалась многими авторами [28, 10, 11, 4]. Поэтому на рис. 7 мы приводим только некоторые результаты расчетов фазовых равновесий между $A1$ - и $L1_2$ -фазами для этой модели [28, 11], носящие иллюстративный характер. Особенностью данной модели является энергетическое вырождение ряда фаз разной симметрии, в частности фаз $L1_2$ и DO_{22} или $L1_0$ и A_2B_2 [28, 11], так же как и многих различных конфигураций ближнего порядка. Это приводит к существенному росту флуктуационных эффектов в области фазовых переходов и, соответственно, к ухудшению точности таких простых приближений, как ТМКП или ТМVK. Это, видимо, и обуславливает заметные расхождения результатов этих приближений с расчетами по методу Монте-Карло на рис. 7, так же как и аналогичные погрешности при расчетах спинодали $T_{os}(c)$, обсуждавшиеся в [4]. Однако, согласно как теоретическим расчетам [2, 3], так и оценкам из экспериментов [4, 25], модель со взаимодействием только ближайших соседей кажется далекой от всех изучавшихся до сих пор реальных сплавов. Поэтому относительно низкая точность ТМКП для этой весьма специальной модели может не противоречить возможности успешных применений данного метода к более реалистическим моделям сплавов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты настоящей работы. Предложена общая формулировка кластерных методов расчета термодинамических величин для сплавов с любым числом компонент и произвольной неоднородностью атомных распределений. При этом в качестве основных величин рассматриваются эффективные поля и взаимодействия внутри кластера, возникающие вследствие его взаимодействия с окружением. Этот подход кажется более простым и универсальным, чем предшествующие, допускает различные обобщения и включает в себя как частные случаи известный метод вариации кластеров и описанный ранее метод кластерных полей. Предложен простой вариант метода кластерных полей (ТМКП), соответствующий выбору в качестве базисных кластеров в ГЦК-решетке тетраэдров Янга (рис. 1) и учету взаимодействий ближайших соседей в приближении парных кластеров. Выполнены расчеты фазовых диаграмм для ряда моделей ГЦК-сплавов с упорядочениями типа $L1_2$ или $L1_0$ с использованием как ТМКП, так и некоторого сложного варианта метода вариации кластеров, точность которого, согласно предшествующим исследованиям, должна быть весьма высокой. Найдено, что для всех реалистических моделей взаимодействий простой метод ТМКП описывает фазовые диаграммы практически столь же точно, как метод вариации кластеров. Это указывает на возможность применений ТМКП к исследованиям

актуальных проблем кинетики фазовых превращений в рассматриваемых сплавах, для которых простейшее приближение среднего поля является недостаточным, а использование метода вариации кластеров практически невозможно вследствие сложности данного метода. Вычислены также спинодали упорядочения $T_{os}(c)$ для рассматриваемых сплавов. Полученные результаты показывают, в частности, что при закалке неупорядоченных сплавов данного типа в области $T < T_{os}(c)$ могут наблюдаться своеобразные кинетические явления, аналогичные обсуждавшимся ранее для более простых упорядочений [29]. В целом полученные результаты могут служить основой для развития методов теоретического описания неоднородных состояний и кинетики фазовых превращений в упорядочивающихся ГЦК-сплавах.

Мы благодарны д-ру Ж. Мартену за стимулирующий интерес к работе и гостеприимство для одного из нас (Г. Д. С.) в исследовательском центре Сакле, где была начата данная работа, а также В. В. Камышенко за помощь и полезные обсуждения. Эта работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-17842).

Литература

1. D. de Fontaine, *Solid State Phys.* **34**, 74 (1979).
2. P. E. A. Turchi, in *Intermetallic Compounds*, Vol. 1, *Principles*, ed. by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Wiley, New York (1994), 21.
3. A. Zunger, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), 361.
4. A. Finel, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), p. 495–540.
5. K. Binder, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), p. 467–493.
6. L. Q. Chen, Y. Z. Wang, and A. G. Khachaturyan, in *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, Vol. 319 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. by A. Gonis and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1994), pp. 587–604.
7. K. D. Belashchenko, V. Yu. Dobretsov, and V. G. Vaks, in *Properties of Complex Inorganic Solids*, Proc. of 1-st Intern. Alloy Conf., ed. by A. Gonis, A. Meike, and P. E. A. Turchi, Plenum, New York (1997), p. 101.
8. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
9. T. Morita, *J. Math. Phys.* **13**, 115 (1972).
10. J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **17**, 2926 (1978).
11. T. Mohri, J. M. Sanchez, and D. de Fontaine, *Acta Metall.* **33**, 1171 (1985).
12. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
13. A. Finel, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université Paris VI, Note Technique ONERA 1987-3 (1987).
14. F. Ducastelle, in *Cohesion and Structures*, Vol. 3, ed. by F. R. de Boer and D. G. Pettifor, North Holland, Amsterdam (1991), ch. 4.
15. В. Г. Вакс, В. В. Камышенко, *Изв. АН СССР, Металлы* № 2, 121 (1990).
16. Б. Х. Кир, *В мире науки* № 12, 99 (1986).
17. В. Г. Вакс, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 471 (1996).

18. K. D. Belashchenko and V. G. Vaks, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1965 (1998).
19. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. И. Зиненко, В. Г. Орлов, *ЖЭТФ* **87**, 2030 (1984).
20. В. Г. Вакс, В. Г. Орлов, *ФТТ* **28**, 3627 (1986).
21. V. G. Vaks and V. G. Orlov, *J. Phys. F* **18**, 883 (1988).
22. V. G. Vaks and V. I. Zinenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 9085 (1989); **3**, 4533 (1991).
23. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamysenko, *J. Phys. F* **18**, 1641 (1988).
24. В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. В. Камышенко и Ю. В. Ткаченко, *ФТТ* **30**, 477 (1988).
25. V. G. Vaks, N. E. Zein, and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2115 (1989).
26. V. G. Vaks and V. V. Kamysenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 1351 (1991).
27. C. N. Yang, *J. Chem. Phys.* **13**, 66 (1945).
28. Y. Y. Li, *J. Chem. Phys.* **17**, 447 (1949).
29. V. Yu. Dobretsov, V. G. Vaks, and G. Martin, *Phys. Rev. B* **54**, 3227 (1996).
30. К. Д. Белашенко, В. Г. Вакс, *ЖЭТФ* **112**, 714 (1997).
31. Дж. Дэннис, Р. Шнабель, *Численные методы безусловной оптимизации и решение нелинейных уравнений*, Мир, Москва (1988).
32. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et al., *Numerical Recipes in C*, Camb. Univ. Press (1996), ch. 10.
33. A. Finel, V. Mazauric, and F. Ducastelle, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1016 (1990).
34. F. Chassagne, M. Bessiere, Y. Calvayrac et al., *Acta Metall.* **37**, 2329 (1989).
35. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).