

А. Н. МЕНЬ и А. Н. ОРЛОВ

**СПЕКТР КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ ПРОСТЕЙШЕЙ МОДЕЛИ  
УПОРЯДОЧИВАЮЩЕГОСЯ СПЛАВА**

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 10 III 1953)

В настоящей заметке мы рассмотрим колебания простейшей модели упорядочивающегося твердого раствора — линейной цепочки, построенной из атомов двух сортов, расположенных по узлам цепочки, с произвольной степенью дальнего порядка  $\eta$  и с произвольной относительной концентрацией  $c$  и взаимодействующих упруго. Как известно, на примере одномерной цепочки удастся выяснить ряд закономерностей, характерных и для трехмерного кристалла.

В теории упорядочивающихся сплавов нашел применение метод эффективных атомов <sup>(1)</sup>, в котором истинный кристалл бинарного сплава с произвольными значениями  $c$  и  $\eta$ , построенный из атомов двух сортов, близких по своим свойствам, заменяется совершенно упорядоченным кристаллом стехиометрического состава, построенным из эффективных атомов, свойства которых зависят от  $c$  и  $\eta$ . Покажем, что этот метод применим к рассматриваемой нами задаче.

Пусть цепочка состоит из большого числа атомов, равного  $2n$ . Относительную концентрацию атомов сорта 1 обозначим через  $c$ . Степень дальнего порядка определяем обычным образом (см., например, <sup>(1)</sup>). Пусть массы атомов  $M_1$  и  $M_2$  близки по величине, так что

$$M_1 - M_2 \ll M_1 \quad (1)$$

(для определенности положим, что  $M_1 > M_2$ ), а коэффициенты упругой связи  $\alpha$  между любыми соседними атомами одинаковы. Следуя обычному методу, будем считать, что цепочка замкнута в кольцо, так что  $2n$ -й атом взаимодействует с первым, и ограничимся учетом взаимодействия только ближайших соседей.

При этих условиях вековое уравнение задачи имеет вид

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 2 - A_1 x & -1 & 0 & \dots & 0 & -1 \\ -1 & 2 - A_2 x & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -1 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 - A_{2n} x \end{vmatrix} = 0, \quad (2)$$

где  $A_i$  равно  $M_1/\alpha$  либо  $M_2/\alpha$ , в зависимости от того, какой атом находится в узле с номером  $i$ ;  $x = \omega^2$ ;  $\omega$  — частота колебаний атомов.

Чтобы решить уравнение (2), рассмотрим эффективные атомы, расположенные в узлах с нечетными и четными номерами и имеющие массы:

$$\bar{M}_1 = M_1 p_1^1 + M_2 p_2^1, \quad \bar{M}_2 = M_1 p_1^2 + M_2 p_2^2, \quad (3)$$

где вероятности замещения узлов  $p$  определены согласно (1):  
 $p_1^1 = c + (q - c)\eta$ ,  $p_2^1 = 1 - c - (q - c)\eta$ ,  $p_1^2 = c - (q - c)\eta$ ,  $p_2^2 = 1 - c + (q - c)\eta$ , причем  $q = c$  при  $c \leq 1/2$ ,  $q = 1$  при  $c \geq 1/2$ .

Представим массу  $M_i$  истинного атома, находящегося в узле  $i$ , и величины  $A_i$  в виде \*

$$M_k = \overline{M}_1 + m_k, \quad A_k = \overline{A}_1 + a_k \quad (\text{нечетный узел}); \quad (4)$$

$$M_l = \overline{M}_2 + m_l, \quad A_l = \overline{A}_2 + a_l \quad (\text{четный узел}).$$

По условию (1) и определению (3)  $a_k$  и  $a_l$  — малые добавки. Подставим (4) в (2). Тогда коэффициенты уравнения (2) будут содержать величины  $a_i$ . Покажем, что в первом приближении (с точностью  $m/M$ ) добавки  $a$  исчезают. Для этого запишем (2) в виде

$$\Delta' = \Delta - \Delta_{nn}^{11} - 2 = 0, \quad (5)$$

где  $\Delta$  получается из определителя  $\Delta'$  заменой  $-1$  на  $0$  в верхнем правом и нижнем левом углах, а определитель  $\Delta_{nn}^{11}$  из  $\Delta$  путем вычеркивания первых и последних строк и столбцов.

Развернем каждый из входящих в правую часть (5) определителей по методу Данилевского (см., например, (2)). Это дает:

$$\Delta = x^{2n} \prod_{i=1}^{2n} A_i - q_1 x^{2n-1} \prod_{i=2}^{2n} A_i - \dots - q_{2n-1} x A_{2n} - q_{2n}, \quad (6)$$

$$\Delta_{nn}^{11} = x^{2n-2} \prod_{i=2}^{2n-1} A_i - q'_1 x^{2n-3} \prod_{i=3}^{2n-1} A_i - \dots - q'_{2n-3} x A_{2n-1} - q'_{2n-2}.$$

Если обозначить

$$2 - A_i x = B_i, \quad (7)$$

то коэффициенты рядов (6) принимают вид:

$$\begin{aligned} q_1 &= 2, & q_2 &= 1 - 2B_1, & q_3 &= -2 - B_1 + 2B_1B_2, \\ q_4 &= -1 + 2(B_1 + B_3) + B_1B_2 - 2B_1B_2B_3, \\ q_5 &= 2 + (B_1 + B_3) - 2(B_1B_2 + B_1B_4 + B_3B_4) - B_1B_2B_3 + 2B_1B_2B_3B_4, \\ &\dots \\ q_{2n} &= -(-1)^n + 2(-1)^n \sum_{i=1}^n B_{2i-1} + (-1)^n \sum_{k < l}^{2n-2} B_k B_l + \dots \\ &\dots - \left( \frac{1}{B_1 B_2} + \dots + \frac{1}{B_{2n-3} B_{2n-2}} \right) \prod_{i=1}^{2n-2} B_i + 2 \left( \frac{1}{B_1 B_2} + \frac{1}{B_2 B_3} + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \frac{1}{B_{2n-2} B_{2n-1}} \right) \prod_{i=1}^{2n-1} B_i + \prod_{i=1}^{2n-2} B_i - 2 \prod_{i=1}^{2n-1} B_i. \end{aligned} \quad (8)$$

\* Индекс  $i$  обозначает любой узел с номером  $i$ , индекс  $l$  — четный, индекс  $k$  — нечетный узел.

Коэффициенты  $q_i'$  получаются из  $q_i$ , если в  $q_i$  заменить индексы у  $B_i$  на  $i+1$ , а верхние пределы сумм и произведений уменьшить на 2.

Подставим (8) в (6), а (6) в (5) и рассмотрим последовательно отдельные члены полученного уравнения. Начнем с  $q_{2n}$ . Первое слагаемое  $q_{2n}$  не зависит от порядка расположения и свойств атомов. Второе слагаемое представим в виде

$$\sum_{i=1}^n (2 - A_{2i-1} x) = \sum_{i=1}^n (2 - \bar{A}_1 x - a_{2i-1} x) = n (2 - \bar{A}_1 x).$$

Здесь при суммировании по всем нечетным узлам цепочки положительные и отрицательные отклонения  $a_k$ , по определению  $\bar{A}_1$ , встречаются в таком соотношении, что сумма их равна нулю. Квадратичное относительно  $B$  слагаемое равно (с точностью до знака)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{2n-2} B_k B_l &= \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{2n-2} (2 - \bar{A}_1 x - a_k x) (2 - \bar{A}_2 x - a_l x) = \\ &= \frac{1}{2} (n-1)^2 (2 - \bar{A}_1 x) (2 - \bar{A}_2 x). \end{aligned}$$

Здесь квадратичные по  $a_i$  члены отброшены по малости их, а линейные дают при суммировании величину порядка  $a_i$  (поскольку в сумме отсутствует  $n$ -й член), которой можно пренебречь по сравнению с  $(n-1)\bar{A}$ . По той же причине можно пренебречь членами с  $a_i$  и во всех других слагаемых  $q_{2n}$ , так как они содержат достаточно много членов в суммах по  $k$  и  $l$ , либо много множителей в произведениях.

Таким образом, в коэффициентах  $q$  с индексами, близкими к  $2n$ , величины  $a$  можно в первом приближении опустить. Нетрудно показать, что то же относится к остальным слагаемым (6).

Следовательно, в уравнении (2) можно в первом приближении заменить коэффициенты  $A_i$  коэффициентами  $\bar{A}_1$  и  $\bar{A}_2$ . Но тогда (2) превращается в вековое уравнение упорядоченной цепочки, состоящей из эффективных атомов, которое легко решается (3). Его корни

$$x = \omega^2 = \frac{\alpha}{M_1 M_2} \left( M_1 + \bar{M}_2 \pm \sqrt{M_1^2 + \bar{M}_2^2 + 2 M_1 \bar{M}_2 \cos 2\kappa d} \right), \quad (9)$$

где  $d$  — межатомное расстояние,  $\kappa$  — волновое число.

Спектр частот состоит из двух ветвей, между которыми имеется запрещенный интервал ширины

$$\frac{2\alpha (\bar{M}_1 - \bar{M}_2)}{M_1 M_2} = \frac{4\alpha (M_1 - M_2) (q - c) \eta}{[M_1 c + M_2 (1 - c)]^2 - (M_1 - M_2)^2 (q - c)^2 \eta^2},$$

зависящей от степени дальнего порядка.

При малых значениях  $\kappa$  (9) принимает вид  $\omega^2 = \frac{2\alpha}{M_1 + M_2} \kappa^2 d^2$ , откуда скорость упругих волн

$$u = \frac{\omega}{\kappa} = \sqrt{\frac{2\alpha}{M_1 + M_2}} d. \quad (10)$$

Согласно (3) она в рассмотренном приближении не зависит от  $\eta$ .

Максимальная частота  $\omega_m$  определяет дебаевскую температуру:

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} \omega_m = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{2\alpha [M_1 c + M_2 (1 - c)]}{[M_1 c + M_2 (1 - c)]^2 - (M_1 - M_2)^2 (q - c)^2 \eta^2}}. \quad (11)$$

Если допустить, что аналогичная зависимость спектра частот и, в частности,  $\Theta$  от  $c$  и  $\eta$  имеет место в трехмерной решетке, можно

установить влияние состава и степени дальнего порядка сплава на ряд физических свойств. Рассмотрим несколько примеров.

Теплоемкость по Дебаю пропорциональна  $D(T/\Theta)$ . Функция  $D(x)$  возрастает с ростом  $x$  (при малых  $x$  как  $x^3$ ). Поэтому с увеличением  $\eta$  при данной температуре можно ожидать уменьшения теплоемкости твердого раствора, в котором степень дальнего порядка фиксирована закалкой от соответствующей температуры.

Электросопротивление  $\rho$  при высоких температурах складывается из остаточного сопротивления  $\rho_1$ , обусловленного рассеянием электронов проводимости на нарушениях периодичности кристаллической решетки, и зависящей линейно от температуры части  $\rho_T$ , пропорциональной  $T/\Theta^2 k^2 (dE/dk)^2$ , где  $E$  есть энергия электрона, зависящая от его волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Вид функции  $E(\mathbf{k})$  для некоторых типов решеток был найден А. А. Смирновым<sup>(4)</sup>.  $\rho_T$  зависит от  $c$  и  $\eta$  через энергетический спектр электрона  $E(\mathbf{k})$  и через спектр колебаний решетки, характеризуемый дебаевской температурой. Первая зависимость была рассмотрена К. Б. Власовым<sup>(5)</sup> на основании формулы<sup>(1)</sup> для энергии электрона в объемноцентрированной кубической решетке:

$$\rho_T = \frac{T}{\Theta^2} [B' + D' (q - c)^2 \eta^2], \quad (12)$$

где  $B'$  и  $D'$  — постоянные, не зависящие от  $c$  и  $\eta$ . В<sup>(5)</sup>  $\Theta$  считается также постоянной. Если подставить (11) в (12), то получим для  $\rho_T$ :

$$\rho_T = \frac{[M_1 c + M_2 (1 - c)]^2 - (M_1 - M_2)^2 (q - c)^2 \eta^2}{2 [M_1 c + M_2 (1 - c)]} [\beta + \delta (q - c)^2 \eta^2] T, \quad (13)$$

причем постоянные  $\beta$  и  $\delta$  не зависят от  $c$  и  $\eta$ . Из (13) следует, что в зависимости от относительной величины  $M_1 - M_2$  и  $\delta$  температурный коэффициент сопротивления может с ростом  $\eta$  как убывать, так и возрастать. При  $\eta = 0$  получаем

$$\rho_T = 1/2 \beta [M_1 c + M_2 (1 - c)] T,$$

т. е. линейную зависимость сопротивления от состава неупорядоченного сплава. Такая зависимость наблюдается на опыте у сплавов системы Au — Cu (см. кривую II в работе<sup>(5)</sup>) и не объясняется формулой (12), если в ней  $\Theta$  считать постоянной.

Следует, однако, заметить, что сплавы Au — Cu не удовлетворяют условию (1), а расхождение между опытными данными и формулой (12) с постоянным  $\Theta$  в случае  $\eta = 0$  можно объяснить тем, что использованная при выводе (12) теоретическая формула<sup>(1)</sup> для энергии электрона в объемноцентрированной решетке не годится для границированной решетки сплавов Au — Cu.

Поэтому желательна дальнейшая экспериментальная проверка на реальных сплавах полученных для нашей модели соотношений (9), (10) и (11) и, в частности, следующего из (11) вывода, что максимальная частота упругих колебаний уменьшается при упорядочении.

Институт физики металлов  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
12 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 17, 730 (1947). <sup>2</sup> В. Н. Фадеева, Вычислительные методы линейной алгебры, М.—Л., 1951. <sup>3</sup> М. Борн, М. Гепперт-Мейер, Теория твердого тела, М.—Л., 1938. <sup>4</sup> А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 17, 743 (1947). <sup>5</sup> К. Б. Власов, ЖЭТФ, 22, 251 (1952).