

MÔ HÌNH NGUYÊN TỬ TRUNG TÂM CHO LÝ THUYẾT CHUYỂN PHA TRẬT TỰ - MẤT TRẬT TỰ TRONG CÁC HỢP KIM HAI THÀNH PHẦN

Đỗ Chiêu Hà

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

(Bài nhận ngày 14/08/2000)

TÓM TẮT : Trong bài báo này, mô hình nguyên tử trung tâm được phát triển để nghiên cứu chuyển pha trật tự-mất trật tự trong các hợp kim hai thành phần. Bằng mô hình này, chúng tôi có khả năng tính năng lượng tự do cấu hình của hợp kim, từ đó rút ra phương trình của trạng thái cân bằng và xác định nhiệt độ đặc trưng cho chuyển pha trật tự-mất trật tự.

1. MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu chính xác trật tự nguyên tử trong các hợp kim qua mô hình năng lượng tương tác cặp gặp phải không ít khó khăn. Năm 1967, P.Hicter, J.C Mathieu, F.Durand và E.Bonnier [1] qua thực nghiệm, phát triển mẫu tựa hóa học của Guggenheim, đã đề xuất mô hình nguyên tử trung tâm cho các hợp kim có hai loại nguyên tử. Trong mô hình nguyên tử trung tâm, các thành phần cơ bản không còn là các cặp nguyên tử lân cận nữa mà là nguyên tử trong trường lực của z nguyên tử lân cận gần nhất.

Mô hình này mở ra khả năng tính toán các đại lượng nhiệt động lực học cho các hợp kim hai loại nguyên tử một cách chính xác hơn. Tuy nhiên, các tác giả trên chưa vận dụng để nghiên cứu lý thuyết chuyển trật tự – mất trật tự.

Trong bài này, chúng tôi sử dụng mô hình này để tính toán năng lượng tự do của các hợp kim (không sắt từ) có hai loại nguyên tử; trên cơ sở đó, xác định các phương trình cân bằng, nhiệt độ chuyển trật tự – mất trật tự và thảo luận kết quả với các gần đúng khác.

2. MÔ HÌNH NGUYÊN TỬ TRUNG TÂM

Xét hợp kim hai loại nguyên tử, có N_A nguyên tử A và N_B nguyên tử B. z là số nguyên tử toàn phần bao quanh một nguyên tử gần nhất.

Gọi $v_A(j)$ là thế năng ứng với một nguyên tử A có j nguyên tử B bao quanh gần nhất và (z - j) nguyên tử A bao quanh nguyên tử A đã cho.

$$\text{Ta có : } \langle v_A \rangle = \frac{1}{N_A} \cdot \sum_{j=0}^z n_A(j) \cdot v_A(j) \quad (2.1)$$

trong đó $n_A(j)$ là số nguyên tử A có j nguyên tử B và (z-j) nguyên tử A bao quanh.

Xác suất $W_A(j)$ tìm đồng thời j nguyên tử B và (z-j) nguyên tử A bao quanh một nguyên tử gần nhất A đã cho :

$$W_A(j) = \frac{z!}{(z-j)!j!} \cdot p_{AA}^{z-j} \cdot p_{BA}^j \quad (2.2)$$

trong đó p_{AA} là xác suất tìm một nguyên tử A cạnh một nguyên tử A đã cho ; p_{BA} là xác suất tìm một nguyên tử B cạnh một nguyên tử A đã cho .

$$\text{Ta có : } \sum_{j=0}^z W_A(j) = 1$$

$$\sum_{i=0}^z W_B(i) = 1 \quad (2.3)$$

Xác suất tìm một nguyên tử A có j nguyên tử B và (z-j) nguyên tử A gần nhất bao quanh nó :

$$\frac{n_A(j)}{N} = C_A \cdot W_A(j) \quad (2.4)$$

trong đó $C_A = \frac{N_A}{N}$ là xác suất tìm một nguyên tử A bất kỳ trong một nút ; $N = N_A + N_B$

$$\text{Do đó : } n_A(j) = N_A W_A(j) \quad (2.4')$$

$$\langle v_A \rangle = \sum_{j=0}^z W_A(j) \cdot v_A(j)$$

$$\langle v_B \rangle = \sum_{i=0}^z W_B(i) \cdot v_B(i) \quad (2.5)$$

Dạng tổng quát của $v_A(j)$ qua thực nghiệm đã được P.Hicter, J.C.Mathieu, F.Durand và E.Bonnier tìm được :

$$v_A(j) = v_A (1 + aj + bj^2) \quad (2.6)$$

$$v_A = v_A(0)$$

Dùng tính chất $v_A(j)$ có cực tiểu khi $j=z$, ta tìm được :

$$v_A(j) = v_A + \frac{j(2z-j)}{z^2} \cdot [v_A(z) - v_A] \quad (2.7)$$

$$\text{Tương tự : } v_B(i) = v_B + \frac{i(2z-i)}{z^2} \cdot [v_B(z) - v_B]$$

$$\langle v_A \rangle = v_A + 2 \cdot \frac{\langle j \rangle}{z} K_A v_A - \frac{\langle j^2 \rangle}{z^2} K_A v_A$$

$$\langle v_B \rangle = v_B + 2 \cdot \frac{\langle i \rangle}{z} K_B v_B - \frac{\langle i^2 \rangle}{z^2} K_B v_B \quad (2.8)$$

$$\text{trong đó : } K_A = \frac{v_A(z) - v_A}{v_A} ; K_B = \frac{v_B(z) - v_B}{v_B} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \sum_{j=0}^z W_A(j) \cdot j \quad ; \quad \langle i \rangle = \sum_{i=0}^z W_B(i) \cdot i \\ \langle j^2 \rangle &= \sum_{j=0}^z W_A(j) \cdot j^2 \quad ; \quad \langle i^2 \rangle = \sum_{i=0}^z W_B(i) \cdot i^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Ta có thể giải thích về mặt lý thuyết công thức (2.7) ở trên :

Khi thay z nguyên tử A bao quanh nguyên tử $\underline{\underline{A}}$ trung tâm bằng z nguyên tử B thì năng lượng thay đổi một lượng $v_A(z) - v_A$. Năng lượng này được khảo sát như năng lượng tương tác của z cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}$ với z cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}$. Năng lượng tương tác của một cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}$ với z cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}$ bằng $\frac{v_A(z) - v_A}{z}$. Năng lượng tương tác một cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}$ với một cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}$ là $[\frac{v_A(z) - v_A}{z^2}]$. Năng lượng tương tác một cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}$ với j cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}$ bằng $[\frac{v_A(z) - v_A}{z^2}] \cdot j$. Năng lượng tương tác (z-j) cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}$ với j cặp $\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}$ bằng $[\frac{v_A(z) - v_A}{z^2}] \cdot j \cdot (z-j)$.

Do đó :

$$\begin{aligned} v_A(j) &= v_A(z) \cdot \frac{j}{z} + v_A \frac{(z-j)}{z} + [v_A(z) - v_A] \cdot \frac{j}{z} \cdot \frac{(z-j)}{z} \\ &= v_A + \frac{j(2z-j)}{z^2} \cdot [v_A(z) - v_A] \end{aligned} \quad (2.11)$$

Để tìm được $\langle v_A \rangle$, $\langle v_B \rangle$ từ (2.8), ta cần tính $\langle j \rangle$, $\langle j^2 \rangle$

Đặt : $a = p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{A}}}$, $b = p_{\underline{\underline{B}}\underline{\underline{A}}}$

Dùng : $a + b = 1$

$$\sum_{m=0}^n \frac{n!}{(n-m)!m!} \cdot a^{n-m} \cdot b^m = (a+b)^n = 1$$

ta tìm được : $\langle j \rangle = z \cdot p_{\underline{\underline{B}}\underline{\underline{A}}} = z \frac{p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}}}{C_A}$ (2.12)

trong đó : $p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}} = C_A \cdot p_{\underline{\underline{B}}\underline{\underline{A}}} = C_B \cdot p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}}$ (2.13)

là xác suất tìm một cặp nguyên tử AB.

Tương tự

$$\langle i \rangle = z \cdot p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}} = z \cdot \frac{p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}}}{C_B} \quad (2.14)$$

$$\langle j^2 \rangle = z \cdot \frac{p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}}}{C_A} + z(z-1) \left(\frac{p_{\underline{\underline{A}}\underline{\underline{B}}}}{C_A} \right)^2 \quad (2.15)$$

$$\langle i^2 \rangle = z \cdot \frac{P_{AB}}{C_B} + z(z-1) \left(\frac{P_{AB}}{C_B} \right)^2$$

Ta tính p_{AB} theo thông số trật tự xa η và hệ số tương quan $\epsilon_{\alpha\alpha}^{ij}$,

Ta có
$$p_{AB} = \frac{N_{AB}^*}{zN}$$

trong đó :
$$N_{AB}^* = N_{BA}^* = N_{AB} + N_{BA}$$

$$= 2 \cdot N^{aa} \cdot p_{AB}^{aa} + 2 \cdot N^{bb} \cdot p_{AB}^{bb} + N^{ab} (p_{AB}^{ab} + p_{BA}^{ab})$$

$$N_{AA} = \frac{1}{2} [z \cdot N_A - N_{AB}^*] ; N_{BB} = \frac{1}{2} [z \cdot N_B - N_{AB}^*] \quad (2.16)$$

$$N^{aa} = \frac{1}{2} \cdot z_{aa} \cdot N^a ; N^{bb} = \frac{1}{2} \cdot z_{bb} \cdot N^b ; N^{ab} = z_{ab} \cdot N^a = z_{ba} \cdot N^b$$

Đặt
$$v_{ij} = \frac{z_{ij}}{N} , v_i = \frac{N^i}{N}$$

ta tìm được :
$$p_{AB} = C_A \cdot C_B + v_a \cdot v_b \cdot \eta^2 (1 - v_{aa} - v_{bb}) + \epsilon_{AB} \quad (2.17)$$

với :
$$\epsilon_{AB} = v_a \cdot v_{aa} \cdot \epsilon_{AB}^{aa} + v_b \cdot v_{bb} \cdot \epsilon_{AB}^{bb} + v_a \cdot v_{ab} (\epsilon_{AB}^{ab} + \epsilon_{BA}^{ab})$$

-Với mạng lập phương thể tâm AB (như CuZn) :

$$p_{AB} = C_A \cdot C_B + \frac{1}{4} \eta^2 + \epsilon_{AB} \quad (2.18)$$

-Với mạng lập phương diện tâm AB₃ (như AuCu₃) :

$$p_{AB} = C_A \cdot C_B + \frac{1}{16} \eta^2 + \epsilon_{AB} \quad (2.19)$$

3. NĂNG LƯỢNG TRUNG BÌNH CỦA HỢP KIM

$$E = -[N_A \langle v_A \rangle + N_B \langle v_B \rangle]$$

Dùng (2.8), (2.12), (2.15), ta tìm được :

$$E = -\frac{NZ}{2} \cdot [C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + \frac{(2z-1)}{z} \omega \cdot p_{AB} - \frac{(z-1)}{z} \cdot \frac{\beta}{C_A C_B} p_{AB}^2] \quad (3.1)$$

hay
$$E = -\frac{NZ}{2} \cdot [C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + \omega \cdot p_{AB} + \frac{(z-1)}{z} \cdot (p_{AB} \omega - \frac{\beta}{C_A C_B} p_{AB}^2)]$$

trong đó : $\omega = v_{BA} + v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$

$$\beta = C_A (v_{BA} - v_{BB}) + C_B (v_{AB} - v_{AA})$$

$$p_{AB} = C_A C_B + b \eta^2 + \epsilon_{AB}$$

$$b = v_a \cdot v_b \cdot (1 - v_{aa} - v_{bb})$$

Trường hợp bỏ qua tương quan, thì :

$$\begin{aligned}
 p_{AB} &= C_A C_B + b\eta^2 \\
 p_{AB}^2 &= C_A^2 C_B^2 + 2 C_A C_B b\eta^2 + b^2\eta^4 \\
 E &= -\frac{NZ}{2} \cdot [\varepsilon(0) + \varepsilon(\eta)] \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

trong đó

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(0) &= C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + C_A C_B \omega + \left(\frac{z-1}{z}\right)(\omega - \beta) C_A C_B \\
 \varepsilon(\eta) &= b\eta^2 \left[\omega + \left(\frac{z-1}{z}\right)(\omega - 2\beta) \right] - \left(\frac{z-1}{z}\right) \frac{\beta}{C_A C_B} b^2 \eta^4
 \end{aligned}$$

4. ENTROPY VÀ NĂNG LƯỢNG TỰ DO CỦA HỢP KIM

Theo định nghĩa, entropy của hợp kim bằng

$S = k \cdot \ln \Omega$, k là hằng số Boltzman, Ω là tổng số các trạng thái cấu hình của hợp kim.

Đối với hợp kim chỉ ở trạng thái trật tự gần thì ta không cần phân biệt nút loại a, b. Khi đó :

$$\Omega = h(C_A, C_B) \cdot \frac{N_A!}{\prod_{j=0}^z n_A(j)!} \cdot \frac{N_B!}{\prod_{i=0}^z n_B(i)!} \cdot \prod_{j=0}^z (C_z^j)^{n_A(j)} \cdot \prod_{i=0}^z (C_z^i)^{n_B(i)} \quad (4.1)$$

trong đó : $C_z^j = \frac{z!}{(z-j)!j!}$; $C_z^i = \frac{z!}{(z-i)!i!}$

Khi hoàn toàn mất trật tự ($\eta = 0$ và $\varepsilon_{AB} = 0$) thì :

$$\Omega \rightarrow \Omega_0 = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Từ đó, tìm được :

$$h(C_A, C_B) = \frac{N!}{(N_A! N_B!)^2} \cdot \frac{\prod_{j=0}^z n_A^0(j)! \prod_{i=0}^z n_B^0(i)!}{\prod_{j=0}^z (C_z^j)^{n_A^0(j)} \cdot \prod_{i=0}^z (C_z^i)^{n_B^0(i)}}$$

Dùng công thức Stirling : $\ln y! = y \ln y - y$ ($y \gg 1$), ta tìm được :

$$S = k \ln \Omega = -Nk \cdot \{ (1-2z)(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) + z[(C_A - p_{AB}) \ln(C_A - p_{AB}) + (C_B - p_{AB}) \ln(C_B - p_{AB}) + 2p_{AB} \ln p_{AB}] \} \quad (4.2)$$

(4.2) chỉ cho ta tính entropy của hợp kim hai loại nguyên tử ở trạng thái không có trật tự xa ($\eta=0$), nghĩa là ứng với :

$$p_{AB} = C_A C_B + \varepsilon_{AB}$$

Nếu đặt : $\varepsilon_{AB} = -C_A C_B \sigma$ (σ là thông số trật tự gần)

thì : $p_{AB} = C_A C_B (1 - \sigma)$

Dùng các kết quả (3.1) và (4.2), ta tìm được năng lượng tự do F của hợp kim ở trạng thái trật tự gần:

$$F = E - TS = -\frac{NZ}{2} [C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + \left(\frac{2z-1}{z}\right) \omega \cdot p_{AB} - \left(\frac{z-1}{z}\right) \cdot \frac{\beta}{C_A C_B} p_{AB}^2] \\ + NkT \{ (1-2z)(C_A \ln C_A + C_B \ln C_B) + z[(C_A - p_{AB}) \ln(C_A - p_{AB}) \\ + (C_B - p_{AB}) \ln(C_B - p_{AB}) + 2p_{AB} \ln p_{AB}] \} \quad (4.3)$$

Sau khi có năng lượng tự do, ta có thể thiết lập phương trình cân bằng theo nhiệt độ cho thông số trật tự gần bằng cách cực tiểu hóa năng lượng tự do :

$$\frac{\partial F}{\partial p_{AB}} = 0$$

suy ra :

$$\ln \frac{(C_A^2 - \varepsilon_{AB})(C_B^2 - \varepsilon_{AB})}{(C_A C_B + \varepsilon_{AB})^2} = \frac{\left(\frac{z-1}{z}\right) \left(1 + \frac{\varepsilon_{AB}}{C_A C_B}\right) \beta + \left(\frac{1-2z}{2z}\right) \omega}{kT} \quad (4.4)$$

5. TRƯỜNG HỢP HỢP KIM HAI LOẠI NGUYÊN TỬ CÓ TRẬT TỰ XA

Trong công trình [2] đã tính entropy bằng phương pháp tựa hóa học cho hợp kim hai loại nguyên tử có cấu trúc lập phương diện tâm. Bằng phương pháp tương tự, ta có thể tìm được entropy của hợp kim hai loại nguyên tử có cấu trúc AB (thể tâm) và AB₃ (diện tâm) khi bỏ qua tương quan cặp nguyên tử.

$$\text{Ta có : } \Omega = \frac{N^a!}{N_A^a! N_B^a!} \cdot \frac{N^b!}{N_A^b! N_B^b!} \quad (5.1)$$

Suy ra entropy theo thông số trật tự xa η :

$$S = -Nk \{ v_a (C_A + v_b \eta) \ln(C_A + v_b \eta) + v_a (C_B - v_b \eta) \ln(C_B - v_b \eta) + v_b (C_B + v_a \eta) \ln(C_B + v_a \eta) \\ + v_b (C_A - v_a \eta) \ln(C_A - v_a \eta) \} \quad (5.2)$$

Dùng (3.2) và (5.2), ta viết được năng lượng tự do cho các hợp kim có hai loại nguyên tử có cấu trúc AB và AB₃ khi bỏ qua tương quan :

$$F = -\frac{NZ}{2} \{ C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + \left(\frac{z-1}{z}\right) (\omega - \beta) \cdot C_A C_B \\ + b\eta^2 \left[\omega + \frac{(z-1)}{z} (\omega - 2\beta) \right] - \frac{(z-1)}{z} \cdot \frac{\beta}{C_A C_B} b^2 \eta^4 \} \\ + NkT \{ v_a (C_A + v_b \eta) \ln(C_A + v_b \eta) + v_a (C_B - v_b \eta) \ln(C_B - v_b \eta) + v_b (C_B + v_a \eta) \ln(C_B + v_a \eta) \\ + v_b (C_A - v_a \eta) \ln(C_A - v_a \eta) \} \quad (5.3)$$

Cho $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$, ta tìm được phương trình cân bằng cho trật tự xa :

$$\ln \left\{ \frac{(C_A + v_b \eta)(C_B + v_a \eta)}{(C_A - v_a \eta)(C_B - v_b \eta)} \right\} = \frac{z(1 - v_{aa} - v_{bb})}{kT} \cdot \left[\eta \left[\omega + \frac{(z-1)}{z} (\omega - 2\beta) \right] - \frac{2(z-1)v_a v_b (1 - v_{aa} - v_{bb})}{z C_A C_B} \right] \quad (5.4)$$

-Với hợp kim AB (cấu trúc lập phương thể tâm) :

$$\ln \left(\frac{1+\eta}{1-\eta} \right) = \frac{z}{2kT} \left\{ \omega \eta - \frac{(z-1)}{z} \omega \eta^3 \right\} \quad (5.5)$$

-Với hợp kim AB₃ (cấu trúc lập phương diện tâm) :

$$\ln \left\{ \frac{(1+3\eta)(1+\frac{1}{3}\eta)}{(1-\eta)^2} \right\} = \frac{z}{3kT} \left\{ \eta \left[\omega + \frac{(z-1)}{z} (\omega - 2\beta) \right] - \frac{2}{3} \left(\frac{z-1}{z} \right) \beta \eta^3 \right\} \quad (5.6)$$

trong đó : $\beta = \frac{1}{4} (v_{BA} - v_{BB}) + \frac{3}{4} (v_{AB} - v_{AA})$

Khai triển vế trái của (5.4) gần điểm chuyển pha (lúc đó η bé), ta tìm được :

$$\frac{1}{C_A C_B} + \eta \frac{(v_a - v_b)(C_B - C_A)}{2C_A^2 C_B^2} + \frac{1}{3} \eta^2 \frac{(v_a^3 + v_b^3)(C_A^3 + C_B^3)}{C_A^3 C_B^3} + \dots = \frac{2Az}{v_a v_b kT} - \frac{4Bz}{v_a v_b kT} \eta^2 \quad (5.7)$$

trong đó : $A = \frac{v_a v_b (1 - v_{aa} - v_{bb})}{2} \cdot \left[\omega + \left(\frac{z-1}{z} \right) (\omega - 2\beta) \right]$

$$B = \frac{v_a^2 v_b^2 (1 - v_{aa} - v_{bb})^2}{2} \cdot \frac{\beta}{z} \cdot \frac{(z-1)}{C_A C_B}$$

Khi $\eta \rightarrow 0$ thì $T \rightarrow T_C$ ta tìm được nhiệt độ chuyển pha :

$$T_C = \frac{2Az}{v_a v_b k} C_A C_B = \frac{z C_A C_B}{k} (1 - v_{aa} - v_{bb}) \left[\omega + \frac{(z-1)}{z} (\omega - 2\beta) \right] \quad (5.8)$$

Ta tìm bước nhảy nhiệt dung của hợp kim AB tại điểm chuyển (còn đối với AB₃ cũng có thể tìm bằng phép tính tương tự) :

$$v_a = v_b = \frac{1}{2} ; v_{aa} = v_{bb} = 0 ; z = 8 ; b = \frac{1}{4}$$

Suy ra : $E = -Nz \left[\frac{\varepsilon(0)}{2} + A\eta^2 - B\eta^4 \right]$

$$T_C = \frac{8Az C_A C_B}{k}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = -Nz \left[A \frac{\partial(\eta^2)}{\partial T} - B \frac{\partial(\eta^4)}{\partial T} \right]$$

Từ đó tìm được :

$$C_v = \frac{Nk}{\frac{4(z-1)\beta}{z[\omega + \frac{(z-1)}{z}(\omega - 2\beta)]} + \frac{2}{3}(\frac{C_A^3 + C_B^3}{C_A^2 C_B^2})} \quad (5.9)$$

Trường hợp hợp kim cấu trúc AB có thành phần hợp thức ($C_A = C_B = \frac{1}{2}$) :

$$2\beta = \omega$$

$$C_v = \frac{12}{29} Nk \quad (5.10)$$

$$k T_c = 2Az = \frac{z\omega}{4} \quad (5.11)$$

6. THẢO LUẬN KẾT QUẢ

- Với mô hình năng lượng tương tác cặp, Bragg Williams [3] tìm năng lượng E_0 từ :

$$E_0 = -(N_{AA} v_{AA} + N_{BB} v_{BB} + N_{AB}^* v_{AB})$$

$$\text{Dùng : } N_{AA} = \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}^*) ; N_{BB} = \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}^*)$$

$$\text{ta viết được : } E_0 = -\frac{Nz}{2} (C_A v_{AA} + C_B v_{BB} + p_{AB}\omega) \quad (6.1)$$

$$\text{trong đó : } \omega = 2 v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$$

Từ đó, Bragg Williams đã tìm được phương trình cân bằng :

$$\ln \left[\frac{(C_A + v_b \eta)(C_B + v_a \eta)}{(C_A - v_a \eta)(C_B - v_b \eta)} \right] = \frac{(1 - v_{aa} - v_{bb})z\omega}{kT} \eta \quad (6.2)$$

$$\text{và : } T_c = \frac{zC_A C_B}{k} (1 - v_{aa} - v_{bb}) \quad (6.3)$$

Ứng với hợp kim hai loại nguyên tử có cấu trúc AB và thành phần hợp thức thì :

$$kT_c = \frac{z\omega}{4} \quad \text{và} \quad \Delta C_v = 1,5Nk$$

So sánh với kết quả (5.10) và (5.11), ta thấy với hợp kim có cấu trúc AB và thành phần hợp thức thì dùng mô hình nguyên tử trung tâm cho cùng giá trị điểm chuyển pha nhưng bước nhảy nhiệt dung nhỏ hơn so với mô hình năng lượng tương tác cặp .

- Ta thấy nếu chỉ lấy đến số hạng thứ hai của biểu thức thế $v_A(j)$ ở (2.11) của mô hình ta đang xét thì ta tìm được E bằng đúng E_0 ở (6.1) mà Bragg Williams đã tính . Như vậy, mô hình nguyên tử trung tâm ta xét đã bỏ chính vào $v_A(j)$ một lượng là $[v_A(z) - v_A]$. $\frac{j}{z} \cdot \frac{(z-j)}{z}$ so với mô hình năng lượng tương tác cặp, từ đó dẫn đến năng lượng E được bỏ

chính một lượng $(\frac{z-1}{z}) \cdot (p_{AB}\omega - \frac{\beta}{C_A C_B} p_{AB}^2) (-\frac{Nz}{2})$ (xem 3.1) . Lượng bổ chính vào $v_A(j)$ về mặt lý thuyết, chính là do thế tương tác giữa các cặp nguyên tử với nhau mà có, đã được giải thích ở (2.11) . Cũng cần lưu ý trong (6.1), Bragg Williams coi $v_{AB} = v_{BA}$; còn trong mô hình ta đang xét thì phân biệt v_{AB} với v_{BA} vì trong thực tế, nói chung $v_{BA} \neq v_{AB}$.

- Việc bổ chính vào năng lượng được thực hiện trong mô hình đang xét dẫn đến việc xuất hiện thêm một đại lượng mới β (bên cạnh đại lượng ω đã có trong mô hình năng lượng tương tác cặp) trong các phương trình cân bằng, nhiệt độ chuyển và bước nhảy nhiệt dung . Từ biểu thức của ω , β ở (3.1), ta thấy $\omega - 2\beta < 0$; do đó, từ (5.8) và (6.3), ta có nhận xét là thế tương tác cặp dẫn đến việc giảm nhiệt độ chuyển pha T_c của hợp kim và hơn nữa, giảm cả bước nhảy nhiệt dung .

- Từ (5.8), ta thấy ứng với các hợp kim có $\omega + \frac{(z-1)}{z}(\omega - 2\beta) \approx 0$ thì $T_c \approx 0$, tức là hợp kim đó không tồn tại trật tự xa ; do đó, lý thuyết ta đang xét đã mở rộng giải thích được sự tồn tại của các hợp kim hai loại nguyên tử chỉ ở trạng thái trật tự gần trong tự nhiên .

CENTRAL ATOM MODEL FOR THE THEORY OF ORDER-DISORDER TRANSITIONS IN BINARY ALLOYS

Do Chieu Ha

ABSTRACT : In the paper the central atom model is developed to study order-disorder transitions in binary alloys. By this model, we are able to calculate the configurational free energy of the alloys, from which we can derive the equilibrium state equation and determine the critical temperature for order-disorder transition .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E.Bonnier, F.Durand, P.Hicter, J.C.Mathieu
1. J.Chim Phys., Vol64, N2, 1967 (P.261)
2. Adv. Phys., Vol16, N.63, 1967 (P.523)
- [2] Nguyễn Hữu Minh, Tạp chí Vật lý, T.II, N.2&4, 1977
- [3] Toshinosuke Muto, Yutaka Takagi, Adv. Phys. , Voll, 1955