

# Перераспределение атомов дейтерия в соединениях $\text{HfV}_2\text{D}_x$

© И.Г. Ратишвили, Н.З. Наморадзе\*

Институт физики Академии наук Грузии,  
380077 Тбилиси, Грузия  
E-mail: rati@physics.iberiapas.ge

\* Институт кибернетики Академии наук Грузии,  
380086 Тбилиси, Грузия  
E-mail: namor@cybern.acnet.ge

(Поступила в Редакцию 27 января 2000 г.  
В окончательной редакции 16 июня 2000 г.)

Рассматривается раствор водорода в интерметаллическом соединении  $\text{AB}_2$  со структурой  $C-15$ . Исследуется процесс упорядочения атомов водорода, заключающийся в формировании их неравного распределения по подрешеткам междоузельных позиций  $\text{A}_2\text{B}_2$ . На основе качественного анализа и численных расчетов показано, что в соединениях типа  $\text{HfV}_2\text{D}_x$  развитие процесса перераспределения внедренных атомов и само их основное низкотемпературное состояние порядка могут оказаться различными в зависимости от содержания водорода в растворе и от величины энергетического параметра системы  $p \equiv V_2/V_1$ .

Работа выполнена в рамках тематического плана Академии наук Грузии.

В интерметаллических соединениях  $\text{AB}_2$  со структурой  $C-15$  ( $\text{ZrTi}_2$ ,  $\text{HfV}_2$ ,  $\text{TaV}_2$ ,  $\text{YFe}_2$  и т.д.) внедренные водородные (дейтериевые) атомы распределяются по междоузлиям типа  $\text{AB}_3$  и  $\text{A}_2\text{B}_2$  [1–4]. Первые называют междоузлиями  $e$ -типа (32 междоузлия на элементарную ячейку), а вторые — междоузлиями  $g$ -типа (96 междоузлий на элементарную ячейку). Совокупность  $e$ -междоузлий разбивается на 8 ГЦК подрешеток, а совокупность  $g$ -междоузлий — на 24 ГЦК подрешетки. В соединении  $\text{ZrTi}_2\text{H}_4$  водородные атомы занимают  $e$ -междоузлия [1], тогда как в  $\text{TaV}_2\text{D}_x$  ( $1.3 < x < 1.6$ ) они сконцентрированы в  $g$ -междоузлиях [3]. В  $\text{YFe}_2\text{D}_x$  ( $1.3 < x < 2.9$ ) дейтерий находится в междоузлиях обоих типов [4].

Об исследуемой нами системе  $\text{HfV}_2\text{D}_x$  известно следующее [2]. Металлическая матрица  $\text{HfV}_2$  со структурой  $C-15$  при  $T > 120$  К кубична, а ниже этой температуры испытывает искажения. При комнатных температурах и давлении  $\text{H}_2$  в десятки атмосфер металлическая решетка поглощает водород до состава  $\text{HfV}_2\text{H}_{4.5}$ . Водород (дейтерий) начинает выходить из образца лишь при  $T > 400$  К. Основная масса  $D$ -атомов находится в междоузлиях  $g$ -типа, и лишь их определенная доля занимает  $e$ -позиции [2]. С понижением температуры все  $D$ -атомы скапливаются в  $g$ -междоузлиях [2]. (Внедренные в решетку  $\text{H}$ - и  $\text{D}$ -атомы распределяются практически идентично и в дальнейшем мы не будем учитывать их изотопического различия). При составе  $\text{HfV}_2\text{H}_4$  водород в низкотемпературной области распределен по  $g$ -междоузлиям неравномерно, скапливаясь преимущественно в нескольких  $g$ -подрешетках, что вызывает соответствующее искажение матрицы [2]. Этот процесс назван ориентационным упорядочением водорода [5]. Формирование сверхструктуры в отдельной подрешетке не отмечается вплоть до гелиевых температур [2].

В следующем ниже рассмотрении будем предполагать, что в анализируемом температурном интервале состав

соединения  $\text{HfV}_2\text{H}(\text{D})_x$  неизменен и что водород распределен лишь по междоузлиям  $g$ -типа.

Основываясь на модели статических концентрационных волн для нескольких подрешеток [6], авторы [5] перечислили все возможные неравновероятные распределения внедренных атомов между 24 подрешетками и выделено то единственное распределение, которое в соединении  $\text{HfV}_2\text{D}_4$  соответствует стехиометрическому составу твердого раствора и позволяет удовлетворить требованиям эффекта блокировки в водород-водородном взаимодействии, ограничивающего то минимальное расстояние, на котором в этом соединении могут располагаться внедренные  $\text{H}$ -атомы. Соответствующая функция распределения оказалась содержащей два параметра дальнего порядка.

Цель настоящего исследования — описание развития процесса упорядочения в системе  $\text{HfV}_2\text{H}(\text{D})_x$  с помощью функции распределения водорода по  $g$ -подрешеткам, предложенной в [5] для соединения  $\text{HfV}_2\text{D}_4$ .

## 1. Математическая формулировка задачи

В условиях неравновероятного распределения атомов внедрения по подрешеткам и отсутствия сверхструктуры в каждой из них формирующаяся структура может быть охарактеризована набором концентраций водорода в каждой из подрешеток  $n(z)$  ( $z = 1, 2, \dots, 24$ ). В [5] была введена определенная нумерация  $g$ -подрешеток и для системы  $\text{HfV}_2\text{D}_4$  предложена следующая функция распределения:

$$n(z) = [c\mathbf{w}_1 + \eta_1\gamma_1(\mathbf{w}_2 - 2\mathbf{w}_3) + \eta_2\gamma_2\mathbf{w}_4]_z. \quad (1)$$

Здесь  $n(z)$  определяется как отношение  $(N_z/N)$ , где  $N_z$  — число атомов внедрения в  $z$ -подрешетке с  $N$  узлами;

$\mathbf{w}_i$  — векторы в 24-мерном пространстве совокупности ГЦК подрешеток [5]

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_1 &= \{111111111111111111111111\}, \\ \mathbf{w}_2 &= \{1111\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}00001111\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}0000\}, \\ \mathbf{w}_3 &= \{11110000\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}11110000\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}, \\ \mathbf{w}_4 &= \{1\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}100001\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}10000\}, \end{aligned} \quad (2)$$

символ  $[\dots]_z$  означает  $z$ -компоненту вектора,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — параметры порядка, описывающие степень упорядочения,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — нормирующие множители, а  $c$  — средняя концентрация водорода в одной подрешетке,

$$c = \Sigma_z n(z)/24. \quad (3)$$

(Соединению  $\text{AB}_2\text{N}_4$  отвечает значение  $c = 1/3$ ).

Функция (1) не зависит от координат узлов в подрешетке и является лишь функцией температуры (благодаря температурной зависимости параметров порядка). Эта функция для различных  $z$  принимает следующие три значения:

$$n_1 = c + \eta_1 \gamma_1 + \eta_2 \gamma_2 \quad (z = 1, 2, 7, 8, 13, 14, 19, 20), \quad (4a)$$

$$n_2 = c + \eta_1 \gamma_1 - \eta_2 \gamma_2 \quad (z = 3, 4, 5, 6, 15, 16, 17, 18), \quad (4b)$$

$$n_3 = c - 2\eta_1 \gamma_1 \quad (z = 9, 10, 11, 12, 21, 22, 23, 24). \quad (4c)$$

Значениям  $[\eta_1 = 1, \eta_2 = 1]$  отвечает состояние полного порядка типа  $[n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0]$ , достигаемое при

$$c = 1/3, \quad \gamma_1 = 1/6, \quad \gamma_2 = 1/2. \quad (5)$$

Далее будет видно, что при этих же значениях  $c$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  полный порядок может описываться также набором чисел заселения  $[n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1]$ , отвечающим значениям параметров порядка  $[\eta_1 = -2, \eta_2 = 0]$ . (Полному беспорядку,  $n_1 = n_2 = n_3 = c$ , соответствуют значения  $[\eta_1 = 0, \eta_2 = 0]$ ).

Если  $c \neq 1/3$ , то тогда с понижением температуры достигается лишь состояние максимального порядка, когда хотя бы одно из чисел заселения  $n_i$  не равно 0 или 1.

Наша цель — определить температурные зависимости равновесных значений параметров порядка,  $\eta_1(T)$  и  $\eta_2(T)$ , и чисел заселения подрешеток,  $n_1(T)$ ,  $n_2(T)$  и  $n_3(T)$ . Обычно  $\eta_1(T)$  и  $\eta_2(T)$  определяются как координаты абсолютного минимума свободной энергии  $F(\eta_1, \eta_2; c, T)$ . Таким образом, задача сводится к определению функции свободной энергии водородной подсистемы и нахождению ее экстремумов.

## 2. Решение задачи

2.1. Функция свободной энергии упорядочивающейся подсистемы. Исходя из определения энтропии  $S = k_B \ln W$ , где  $W$  число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию (в нашем случае —

данному числу внедренных атомов), и учитывая разбиение  $g$ -позиций на  $Z_0$  подрешеток, получаем следующее выражение для энтропии подсистемы Н-атомов:

$$\begin{aligned} S(H) &= k_B \Sigma_z \ln \{N! / [N_z!(N - N_z)!]\} \\ & \quad (z = 1, 2, \dots, Z_0), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $N_z = Nn(z)$ . Учитывая, что  $n(z)$  может принимать только три различных значения (3) и что количество подрешеток, где  $n(z) = n_1, n_2$  и  $n_3$ , одно и то же и равно  $\nu = Z_0/3$ , получим

$$\begin{aligned} S(H) &= -(NZ_0 k_B / 3) \Sigma_j [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)] \\ & \quad (j = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (7)$$

Энергия взаимодействия внедренных атомов между собой может быть представлена в виде

$$E(H) = (1/2) \Sigma_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}'), \quad (8)$$

где  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — потенциал Н-Н-взаимодействия,  $n(\mathbf{r})$  — обозначает вероятность нахождения Н-атома в междоузлии с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ ;  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  пробегает по всем междоузлиям  $\text{A}_2\text{B}_2$ -типа.

Учитывая, что  $\mathbf{r}$  можно представить в виде  $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{h}_p$ , где  $\mathbf{R}$  пробегает по всем узлам одной ГЦК подрешетки А-атомов, а вектор  $\mathbf{h}_p$  нумерует все 24 междоузлия  $\text{A}_2\text{B}_2$ -типа, окружающие данный А-атом, и что в каждой из этих 24 подрешеток сверхструктура не формируется, можно написать  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V_{z,z'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  и сумму (8) представить в виде

$$E(H) = (N/2) \Sigma_{z,z'} V_{z,z'}(0) n(z) n(z'), \quad (9)$$

где

$$V_{z,z'}(0) \equiv (1/N) \Sigma_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_{z,z'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (10)$$

а  $n(z)$  и  $n(z')$  даются выражением (1).

Подставляя (1) в (9), можно показать, что это выражение сводится к следующему:

$$E(\eta_1, \eta_2) = (Nk_B/2) \{V_0 c^2 + V_1 (\eta_1 \gamma_1)^2 + V_2 (\eta_2 \gamma_2)^2\}, \quad (11)$$

где  $V_0, V_1$  и  $V_2$  — энергетические константы (в кельвинах)

$$\begin{aligned} V_0 &\equiv (24/k_B) [v_1 + 2v_2 + 2v_3 + 4v_4], \\ V_1 &\equiv (24/k_B) [2(v_1 - v_2) + 4(v_3 - v_4)], \\ V_2 &\equiv (16/k_B) [v_1 - v_2 + 2(v_3 - v_5)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $v_1, \dots, v_5$  — линейные комбинации Фурье-компонент потенциала Н-Н-взаимодействия

$$\begin{aligned} v_1 &\equiv V_{1.1}(0) + V_{1.3}(0) + V_{1.14}(0) + V_{1.16}(0), \\ v_2 &\equiv V_{1.5}(0) + V_{1.6}(0) + V_{1.17}(0) + V_{1.18}(0), \\ v_3 &\equiv V_{1.2}(0) + V_{1.13}(0), \\ v_4 &\equiv V_{1.7}(0) + V_{1.19}(0), \quad v_5 \equiv V_{1.3}(0) + V_{1.16}(0), \end{aligned} \quad (13)$$

где слагаемые  $V_{z,z'}(0)$  определяются формулой (10).

Таким образом, свободная энергия,  $F(H) = E(H) - TS(H)$ , всех H-атомов, находящихся в  $Z_0$  междоузельных подрешетках, представляется выражением

$$F(\eta_1, \eta_2; c, T) = Nk_B \left\{ (1/2)[V_0 c^2 + V_1(\eta_1 \gamma_1)^2 + V_2(\eta_2 \gamma_2)^2] + T(Z_0/3) \sum_{j=1,2,3} [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)] \right\}, \quad (14)$$

где числа заселения подрешеток  $n_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) определяются формулами (4). Полное число H-атомов, находящихся во всех подрешетках,  $N_H = \sum_z N_z$ , считается неизменным.

2.2. Экстремумы функции свободной энергии. Как известно, координаты экстремумов функции  $F(\eta_1, \eta_2; c, T)$  на плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$  должны удовлетворять уравнениям

$$\partial F / \partial \eta_1 = 0, \quad \partial F / \partial \eta_2 = 0, \quad (15)$$

которые в случае функции (14) принимают следующий вид:

$$\ln \{ n_1 n_2 (1 - n_3)^2 / [(1 - n_1)(1 - n_2)n_3^2] \} = -V_1 \eta_1 \gamma_1 / 8T, \quad (16a)$$

$$\ln \{ n_1 (1 - n_2) / [(1 - n_1)n_2] \} = -V_2 \eta_2 \gamma_2 / 8T. \quad (16b)$$

Тип экстремума определяется детерминантом  $\Delta(\eta_1, \eta_2; c, T)$

$$\Delta(\eta_1, \eta_2; c, T) = (\partial^2 F / \partial \eta_1^2)(\partial^2 F / \partial \eta_2^2) - (\partial^2 F / \partial \eta_1 \partial \eta_2)^2. \quad (17)$$

В случае функции (14) имеем

$$(\partial^2 F / \partial \eta_1^2) = Nk_B \gamma_1^2 \{ V_1 + 8T [(n_1(1 - n_1))^{-1} + (n_2(1 - n_2))^{-1} + 4(n_3(1 - n_1))^{-1}] \}, \quad (18a)$$

$$(\partial^2 F / \partial \eta_2^2) = Nk_B \gamma_2^2 \{ V_2 + 8T [(n_1(1 - n_1))^{-1} + (n_2(1 - n_2))] \}^{-1}, \quad (18b)$$

$$(\partial^2 F / \partial \eta_1 \partial \eta_2) = 8Nk_B T \gamma_1 \gamma_2 [(n_1(1 - n_1))^{-1} - (n_2(1 - n_2))^{-1}]. \quad (18c)$$

Минимуму соответствует  $\Delta(\eta_1, \eta_2) > 0$ ,  $(\partial^2 F / \partial \eta_1^2) > 0$ , максимуму —  $\Delta(\eta_1, \eta_2) > 0$ ,  $(\partial^2 F / \partial \eta_1^2) < 0$ , а седловой точке —  $\Delta(\eta_1, \eta_2) < 0$ .

2.3. Область определения функции свободной энергии. Функция (14) определена в той области  $P'$  плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$ , где числа заполнения узлов подрешеток  $(n_1, n_2, n_3)$  одновременно удовлетворяют условиям

$$0 \leq n_j \leq 1 \quad (j = 1, 2, 3). \quad (19)$$

Форма области  $P'$  зависит от концентрации раствора  $c$ , но в любом случае она симметрична относительно оси

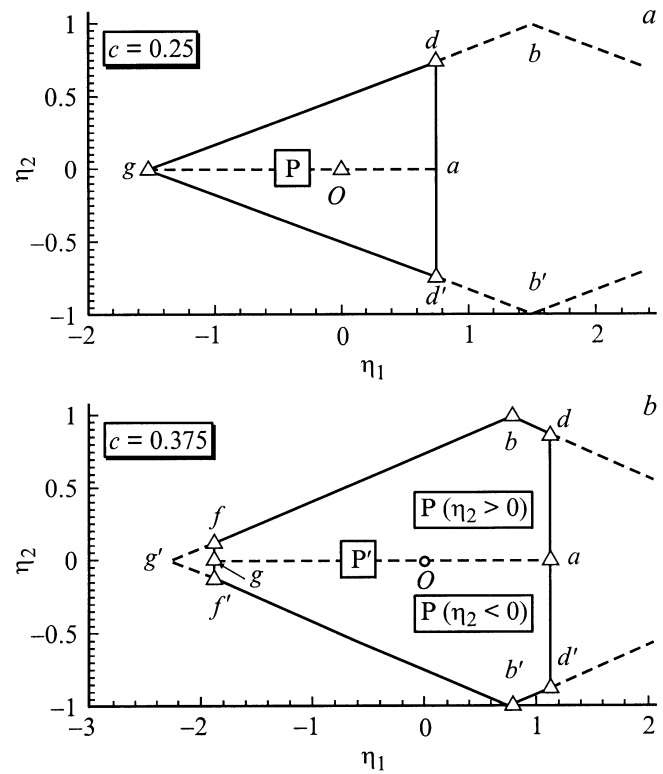


Рис. 1. Области определения функции свободной энергии  $P'$ .  $c = 0.25$  и  $0.375$ .

$\eta_1$ , поскольку функция (14) инвариантна при замене  $\eta_2$  на  $-\eta_2$  (когда  $n_1 \rightarrow n_2, n_2 \rightarrow n_1$ ). Это означает, что если равновесно состояние  $\{\eta_1(T), \eta_2(T)\}$ , то равновесным будет также и состояние  $\{\eta_1(T), -\eta_2(T)\}$ . Поэтому область определения  $P'$  может быть рассмотрена как две "полуобласти"  $P$ , находящиеся в полуплоскостях  $\eta_2 > 0$  и  $\eta_2 < 0$  (рис. 1).

Ранее нами было показано [7,8], что в пределах области  $P'$  процесс упорядочения, начинающийся при  $T = T_{tr}$  в точке  $O$  ( $\eta_1, \eta_2 = 0$ ) и оканчивающийся при  $T = 0$  К в одной из угловых точек  $f, b$  или  $d$  (или в аналогичных им точках  $f', b', d'$ ), описывается последовательностью равновесных состояний, находящихся в пределах одной полуплоскости. Поэтому в дальнейшем ограничимся анализом экстремумов свободной энергии, находящихся в пределах одной из "полуобластей"  $P$ , где  $\eta_2 \geq 0$ .

2.4. Аналитическое рассмотрение экстремумов  $F$ -функции. Ясно, что вдоль оси  $\eta_1$ , где  $n_1 = n_2 = c + \eta_1 \gamma_1 \equiv n_0$ , уравнение (16b) оказывается удовлетворенным во всех точках, а каждому значению  $\eta_1$  можно сопоставить температуру  $T_1(\eta_1)$

$$T_1(\eta_1) = -(V_1 \gamma_1 / 8) \eta_1 / [2 \ln \{ n_0 (1 - n_3) / [(1 - n_0) n_3] \}], \quad (20)$$

при которой уравнение (16a) также удовлетворяется. Тип этого экстремума определяется детерминантом (17),

**Таблица 1.** Характеристика угловых точек области  $P$ , где определена функция свободной энергии (14) при  $c < 1/3$  и  $c > 1/3$ 

$c$	$i$		$\eta_1(i)$	$\eta_2(i)$	$\varepsilon(i)$
$< 1/3$	$g$	$n_2 = 0$ $n_3 = 0$	$-c\gamma_1$	$0$	$V_1c^2$
	$d$	$n_2 = 0$ $n_3 = 0$	$c/2\gamma_1$	$3c/2\gamma_2$	$c^2/4(V_1 + 9V_2)$
$> 1/3$	$f$	$n_3 = 1$ $n_2 = 0$	$-(1-c)/2\gamma_1$	$(3c-1)/2\gamma_2$	$[V_1(1-c)^2 + V_2(3c-1)^2]/4$
	$b$	$n_1 = 1$ $n_2 = 0$	$(0.5-c)/\gamma_1$	$1$	$V_1(0.5-c)^2 + V_2\gamma_2^2$
	$d$	$n_1 = 1$ $n_3 = 0$	$c/2\gamma_1$	$(2-3c)/2\gamma_2$	$[V_1c^2 + V_2(2-3c)^2]/4$

Примечание. Даны условия, определяющие угловые точки, координаты угловых точек и относительные значения энергии в этих точках.

принимающим в этом частном случае следующий вид [8]:

$$\Delta(\eta_1, 0; c, T) = (Nk_B)^2 \gamma_1^2 \gamma_2^2 V_1 V_2 (1 - [T_1(\eta_1)/\tau_1(\eta_1)]) \times (1 - [T_1(\eta_1)/\tau_2(\eta_1)]). \quad (21)$$

Здесь введены температурные параметры  $\tau_1(\eta_1)$  и  $\tau_2(\eta_1)$

$$\tau_1(\eta_1) \equiv -(V_1/16) \{ [n_0(1-n_0)]^{-1} + 2[n_3(1-n_3)]^{-1} \}^{-1}, \quad (22a)$$

$$\tau_2(\eta_1) \equiv -(V_2/16) [n_0(1-n_0)]. \quad (22b)$$

Отметим, что стабильность упорядоченного состояния подразумевает отрицательность  $V_1$  и  $V_2$ . Тогда из (21) и (22) очевидно, что экстремум на оси  $\eta_1$  будет минимумом, если  $T_1(\eta_1) > \tau_1(\eta_1)$ ,  $\tau_2(\eta_1)$ ; максимумом, если  $T_1(\eta_1) < \tau_1(\eta_1)$ ,  $\tau_2(\eta_1)$ ; и седловой точкой, если  $T_1(\eta_1)$  окажется между  $\tau_1(\eta_1)$  и  $\tau_2(\eta_1)$ .

Рассмотрим прямую  $\eta_2 = \eta_1$ . Вдоль нее  $n_2(\eta_1, \eta_2) = n_3(\eta_1)$ . В этом случае при дополнительном условии  $V_2 = V_1 \equiv V$ , уравнения (16a) и (16b) совпадают и удовлетворяются при соответствующей температуре  $T_2(\eta_1)$

$$T_2(\eta_1) = -(V/8)\eta_1 / \left[ 2 \ln \{ n_1(1-n_3) / [(1-n_1)n_3] \} \right]. \quad (23)$$

Аналогичным образом убеждаемся, что на прямой  $\eta_2 = -\eta_1$ , где  $n_1(\eta_1, \eta_2) = n_3(\eta_1)$ , при дополнительном условии  $V_2 = V_1 \equiv V$  система уравнений (16a) и (16b) удовлетворяется при температурах, определяемых как

$$T_3(\eta_1) = -(V/8)\eta_1 \left[ 2 \ln \{ n_2(1-n_3) / [(1-n_2)n_3] \} \right]. \quad (24)$$

Во всех остальных случаях для определения местонахождения экстремумов функции (14) требуется численное решение системы уравнений (16).

Как отмечалось выше, упорядоченное состояние системы при  $T = 0$  К описывается координатами одной из угловых точек области  $P$ . В случае концентраций

$c \leq 1/3$  это точки  $g$  и  $d$  (рис. 1, a), а в случае  $1/3 < c < 2/3$  — точки  $f, b$  и  $d$  (рис. 1, b). В табл. 1 приводятся координаты этих экстремальных точек,  $\eta_1(i)$  и  $\eta_2(i)$ , и отвечающие им относительные значения внутренней энергии  $\varepsilon(i) \equiv [E(i)/2Nk_B - V_0c^2]$ , где  $E(i)$  определяется выражением (11).

Рассмотрим разности  $\delta\varepsilon_{i,i'} \equiv \varepsilon(i) - \varepsilon(i')$ . Из табл. 1 следует, что при  $c < 1/3$ , когда имеются угловые точки  $g$  и  $d$ , имеем

$$\delta\varepsilon_{d,a} = [3c^2/4]|V_1|(1-3p), \quad (25a)$$

а при  $c > 1/3$  (угловые точки  $f, b$  и  $d$ ) имеем выражения

$$\delta\varepsilon_{d,f} = [(1-2c)/4]|V_1|[1-3p], \quad (25b)$$

$$\delta\varepsilon_{d,b} = [(1-4c+3c^2)/4]|V_1|[1-3p], \quad (25c)$$

$$\delta\varepsilon_{b,f} = (3c/4)[(2/3)-c]|V_1|[1-3p]. \quad (25d)$$

В формулах (25a)–(25d) введен энергетический параметр

$$V_2/V_1 \equiv p, \quad (26)$$

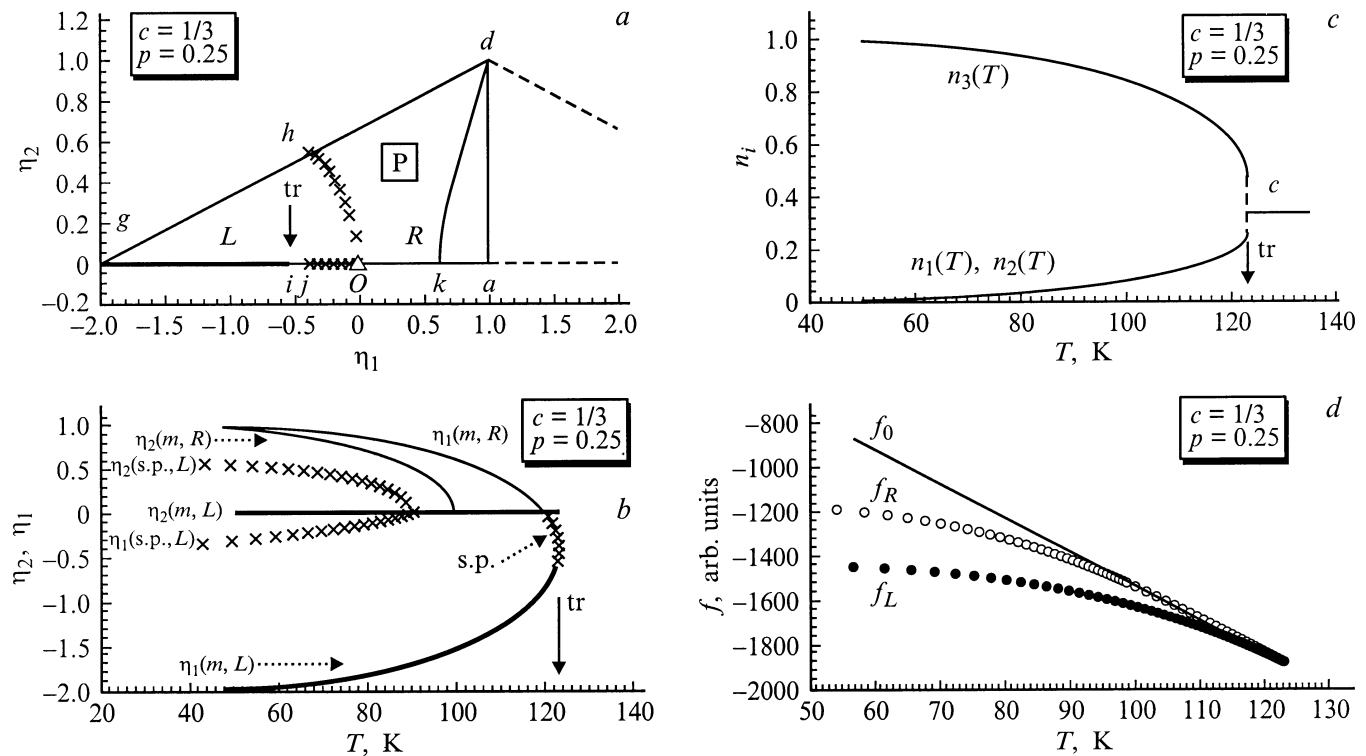
характеризующий данную упорядочивающуюся систему.

Из (25) следует, что  $p = 1/3 \equiv p_0$  является критическим значением: при малых концентрациях ( $c < 0.5$ ) и низких температурах ( $T \approx 0$  К) в случае  $p < p_0$  абсолютный минимум свободной энергии находится в угловых точках  $g$  и  $f$ , а в случае  $p > p_0$  он будет находиться или в точке  $d$  при  $c < c_0$ , или в точке  $b$  при  $c > c_0$ , где  $c_0$ , определяемое из условия

$$1 - 4c + 3c^2 = 0 \quad (27)$$

(см. (25c)), оказывается равным  $c_0 = 1/3$ .

Отсюда, в частности, заключаем, что если система  $\text{HfV}_2\text{D}_x$  характеризуется энергетическим параметром  $p > 1/3$ , то для  $x \leq 4$  ( $c \leq 1/3$ ) равновесным при  $T = 0$  К будет  $d$ -состояние [ $\eta_1 = \eta_2 = 3c$ ], описывающее распределение водорода типа  $\{n_1 = 3c, n_2 = n_3 = 0\}$ , а при  $4 < x < 6$  ( $1/3 < c < 1/2$ ) —  $b$ -состояние



**Рис. 2.** Процесс перераспределения Н-атомов по подрешеткам междуузельных позиций. Случай 24 подрешеток. Упорядоченное состояние Н-атомов описывается функцией распределения (1) и функцией свободной энергии (14).  $c = 1/3$ ,  $p = 0.25$ . *a* — траектории экстремумов на плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$ . Жирная и тонкая линии — траектории абсолютного и локального минимумов соответственно; последовательность крестиков и треугольников — отрезки траекторий, соответствующих седловым точкам и максимуму; *b* — температурные зависимости координат экстремумов, чьи траектории представлены на рис. 2, *a*; *c* — температурное изменение равновесных чисел заселения узлов в различных подрешетках  $n_1, n_2$  и  $n_3$ ; *d* — значения свободной энергии, соответствующие левому ( $f_L$ ) и правому ( $f_R$ ) локальным минимумам и неупорядоченному состоянию системы ( $f_0$ ).

$[\eta_1 = 3(1 - 2c), \eta_2 = 1]$ , описывающее распределение типа  $\{n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 3c - 1\}$ . Если же в этой системе  $p < 1/3$ , то тогда при  $x \leq 4$  равновесным окажется *g*-состояние,  $[\eta_1 = 3(c - 1), \eta_2 = 0]$ , с распределением типа  $\{n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 3c\}$ , а при  $4 < x < 6$  — *f*-состояние,  $[\eta_1 = 3(c - 1), \eta_2 = 3c - 1]$ , с распределением типа  $\{n_1 = 3c - 1, n_2 = 0, n_3 = 1\}$ .

2.5. Численное решение уравнений для экстремумов функции свободной энергии. Система уравнений (16a)–(16b) решалась при помощи численных методов, аналогичных использованным в [9]. Последовательность значений  $\eta_1(T)$  и  $\eta_2(T)$  определялась при заданных значениях параметров упорядочивающейся системы  $c$ ,  $p$  и  $V_1$ . Далее, на рис. 2–4 представлены результаты расчетов, проведенных для значений  $c = 1/3$ ,  $V_1 = -25920 \text{ K}$ ,  $p = 0.25, 0.335$  и  $0.4$ . (Значение  $V_1$  определено из условия существования фазового превращения порядок–беспорядок в соединении  $\text{HfV}_2\text{D}_4$  при  $T_{tr} \approx 120 \text{ K}$  [2]). Рисунки иллюстрируют поведение соединений с одной и той же концентрацией, отличающихся значением энергетического параметра  $p$ . Приведены примеры систем с  $p < 1/3$  (рис. 2),  $p > 1/3$  (рис. 3) и  $p \approx 1/3$  (рис. 4). В каждом случае для

интервала температур  $T_{tr} \geq T > 0$  определялись: последовательность местоположений экстремумов  $F$ -функции на плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$  (рис. 2, *a*, 3, *a*, 4, *a*), температурные зависимости координат экстремумов  $\eta_1(T), \eta_2(T)$  (рис. 2, *b*, 3, *b*, 4, *b*), чисел заселения подрешеток  $n_1(T), n_2(T)$  и  $n_3(T)$  (рис. 2, *c*, 3, *c*, 4, *c*) и значения свободной энергии, связанные с двумя локальными минимумами и с неупорядоченным состоянием (рис. 2, *d*). На рисунках с изображением траекторий экстремумов (рис. 2, *a*–4, *a*) и температурных зависимостей координат экстремумов (рис. 2, *b*–4, *b*) жирные линии соответствуют абсолютному минимуму, тонкие линии — локальному минимуму, последовательность крестиков — седловой точке, а последовательность треугольников — максимуму. На рисунках с изображением чисел заселения подрешеток (рис. 2, *c*–4, *c*) представлены значения  $n_i(T)$ , отвечающие лишь абсолютному минимуму функции свободной энергии. Жирными и тонкими линиями здесь отмечены концентрации внедренных атомов в заселяемых и в освобождающихся от Н-атомов подрешетках соответственно. Наконец, на рисунке с изображением свободной энергии (рис. 2, *d*) представлены значения величины  $f(\eta_1, \eta_2; c, T) \equiv \{F(\eta_1, \eta_2; c, T)/Nk_B - V_0c^2\}$ ,

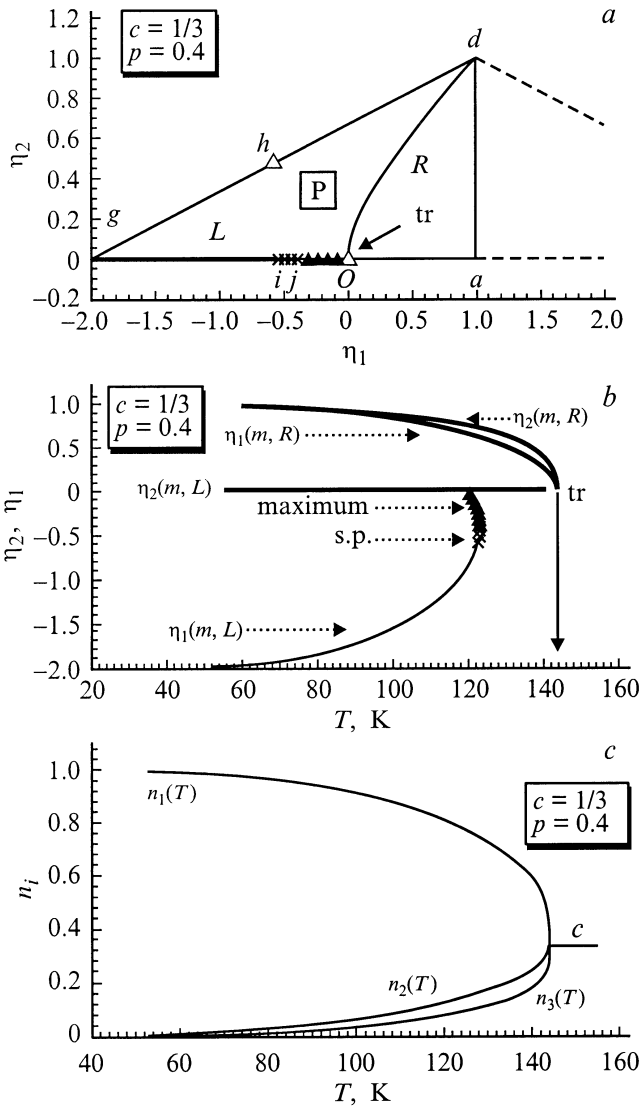


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, а-с.  $c = 1/3$ ,  $p = 0.4$ .

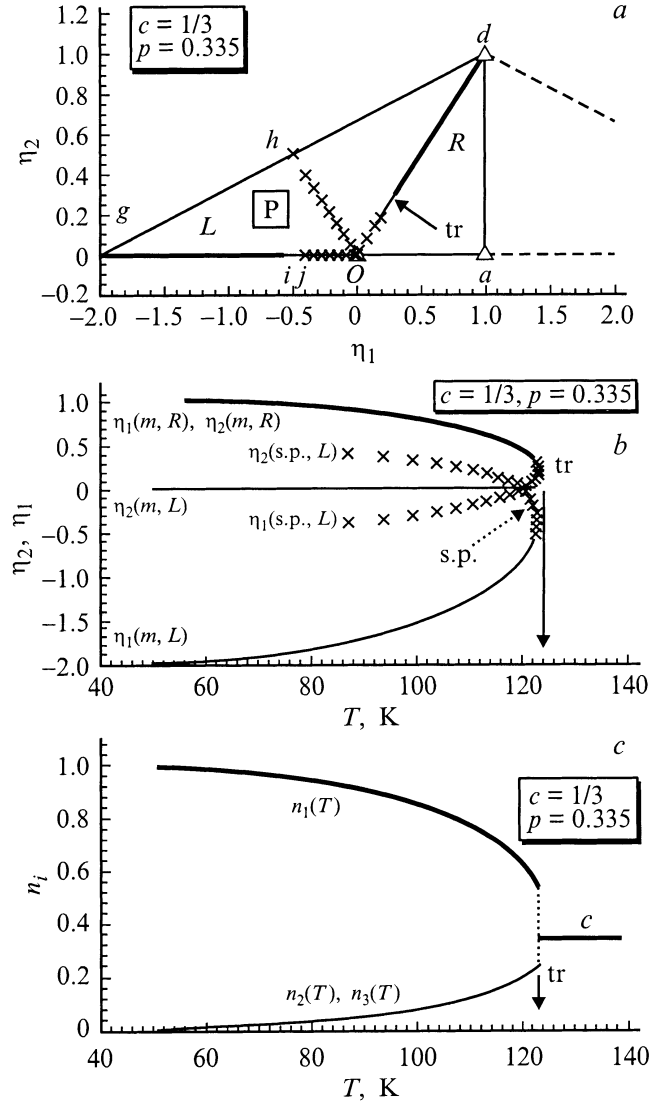


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, а-с.  $c = 1/3$ ,  $p = 0.335$ .

отвечающей неупорядоченному состоянию  $f_0$ , а также вычисленной вдоль траекторий левого ( $L$ ) и правого ( $R$ ) локальных минимумов. Очевидно, что из этих двух последних экстремумов абсолютным минимумом является тот, которому отвечает меньшее значение свободной энергии. При  $p < 1/3$  имеем  $f_0 \geq f_R \geq f_L$  (рис. 2,  $d$ ), а при  $p > 1/3$  и  $p \approx 1/3$  получаем аналогичные зависимости, но в первом случае  $f_0 \geq f_L \geq f_R$ , а во втором —  $f_0 \geq f_R \approx f_L$ .

### 3. Краткое обсуждение результатов и заключение

На приведенных выше рисунках представлено поведение системы, описываемой функциями распределения (1) и свободной энергии (14). Как видим, упорядочение, считающееся равновесным в системе  $\text{HfV}_2\text{D}_4$ ,

т.е.  $\{n_1 \approx 1, n_2 \approx 0, n_3 \approx 0\}$  [2,5], будет таковым, если только энергетический параметр системы  $p > 1/3$ . В случае же другой системы, где  $p < 1/3$ , развитие процесса пойдет по иному сценарию, отвечающему нахождению абсолютного минимума в левом локальном минимуме, и окончится формированием упорядочения типа  $\{n_3 \approx 1, n_1 \approx 0, n_2 \approx 0\}$ .

Необходимо отметить, что в металлической матрице с кубической симметрией оба распределения  $\{n_1 \approx 1, n_2 \approx 0, n_3 \approx 0\}$  и  $\{n_3 \approx 1, n_1 \approx 0, n_2 \approx 0\}$  идентичны с физической точки зрения. Различие между ними будет иметь место только в том случае, если в кристалле имеется выделенное направление, обусловленное другой подсистемой (скажем, подсистемой магнитных атомов). В то же время нужно подчеркнуть, что само развитие процесса упорядочения в системах с  $p < 1/3$  и  $p > 1/3$  несколько различно: в первом случае ниже перехода порядок-беспорядок при  $T < T_{tr}$  формируется

распределение типа  $\{n_3 > n_1 = n_2\}$  при любых значениях  $p < 1/3$ ; во втором же случае при  $T < T_c$  формируется распределение  $\{n_1 > n_2 > n_3\}$ , причем  $(n_2 - n_3)$  тем больше, чем больше разность  $(p - 1/3)$ .

Что касается рода фазового перехода порядок-беспорядок, то он оказался переходом первого рода при  $p = 0.25$  и  $0.335$  и переходом второго рода при  $p = 0.4$ .

В заключение отметим, что все перечисленные результаты получены в рамках предположения о термодинамической независимости подсистемы внедренных атомов без учета их влияния на другие подсистемы, скажем, на деформацию металлической матрицы или на обменное взаимодействие в подсистеме магнитных атомов.

#### 4. Дополнение

Естественно возникает вопрос о приложимости приведенных результатов к другим гидридам со структурой  $AB_2D_x$ . С этой целью (по предложению рецензента журнала) мы проанализировали структуру соединения  $YMn_2D_{4,3}$ , исследованного в [10].

Таблица 2. Значения  $N_L$ ,  $Q_z$  и  $n_L$

$L$	$N_L$	$Q_z$	$n_L$
3/4	3	21, <b>13</b> , 17	0
1	3	23, 15, <b>19</b>	1
11/8	6	22, 24, <b>14</b> , 16, 18, <b>20</b>	0.5
13/8	6	10, 12, <b>1, 3, 5, 7</b>	0
2	3	<b>4, 8, 9</b>	1
9/4	3	<b>2, 6, 11</b>	0

Результаты нейтронографических исследований  $YMn_2D_{4,3}$  оказалось удобным интерпретировать [10] на основе ромбоэдрически искаженной примитивной ячейки ГЦК решетки, содержащей 24 междуузельных позиций типа  $A_2B_2$  (по одной от каждой из 24 подрешеток). В этой ячейке водородные позиции представляются расположенными в плоскостях, перпендикулярных кристаллографической оси [111] [10], т.е. удовлетворяющих уравнению  $x + y + z = L$ . Если поместить точку отсчета координат на ось [111] таким образом, что соседствующие Y-атомы приобретут координаты  $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$  и  $(\bar{1}/8 \ \bar{1}/8 \ \bar{1}/8)$  (мы пользуемся прямоугольной системой координат в отличие от косоугольной, использованной в [10]), то плоскостям, в которых располагаются позиции  $A_2B_2$ , будут отвечать значения  $L = 3/4, 1, 11/8, 13/8, 2, 9/4$ . В табл. 2 для каждой из  $L$ -плоскостей приведены числа позиций  $N_L$  (в пределах данной примитивной ячейки), указаны номера подрешеток  $Q_z$ , к которым принадлежат эти позиции, и отмечены также вероятности заполнения данных междуузельных D-атомами  $n_L$  (согласно [10]).

В таблице жирным шрифтом отмечены номера подрешеток, где согласно функции распределения (1) в случае  $x = 4$  вероятность заполнения узлов при  $[\eta_1 = 1, \eta_2 = 1]$

должна была бы быть равной  $n_1 = 1$ . Как видим, предлагаемое в [10] упорядочение водорода не согласуется с предложенной в [5] и рассмотренной нами функцией распределения, что указывает на различное поведение водородной подсистемы в соединениях  $YMn_2D_x$  и  $HfV_2D_x$ .

Необходимо отметить, что водородная подсистема в других соединениях типа  $RMn_2D_x$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) упорядочивается так же, как и в соединении  $YMn_2D_x$  [11]. Нам кажется, что это однозначно указывает на решающую роль магнито-упругого взаимодействия в данных гидридах, обусловленного магнитными моментами атомов марганца и редких земель.

К сожалению, свободная энергия (14) не позволяет учитывать роль магнитной подсистемы, поэтому анализ гидридов  $RMn_2D_x$  должен стать предметом отдельного исследования, основанного на функции, включающей в себя дополнительные слагаемые, отражающие магнито-упругое взаимодействие.

#### Список литературы

- [1] Н.Ф. Мирон, В.И. Щербак, В.Н. Быков, В.А. Левдик. Кристаллография **16**, 2, 324 (1971).
- [2] А.В. Иродова, В.П. Глазков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн. ФТТ **22**, 1, 79 (1980).
- [3] P. Fischer, F. Fauth, A.V. Skripov, A.A. Podlesnyak, L.N. Padurets, A.L. Shilov, B. Ouladdiaf. J. All. Comp. **253–254**, 282 (1997).
- [4] V. Paul-Boncour, L. Guenee, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, Ch. Reichl, G. Wiesinger. J. All. Comp. **253–254**, 272 (1997).
- [5] А.В. Иродова. ФТТ **22**, 9, 2559 (1980).
- [6] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [7] И.Г. Ратишвили. ФТТ **21**, 7, 1990 (1979).
- [8] I.G. Ratishvili. Phys. Stat. Sol. (b) **87**, 2, 461 (1978).
- [9] I.G. Ratishvili, P. Vajda, A. Boukraa, N.Z. Namoradze. Phys. Rev. **B49**, 22, 15 461 (1994).
- [10] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, E. Suard. Phys. Rev. **B56**, 5, 2580 (1997).
- [11] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A.V. Irodova, E. Suard. Phys. Rev. **B59**, 14, 9324 (1999).