


DIFFUSE NEUTRONENSTREUUNG
AN α -CU-ZN-LEGIERUNGEN:
NAHORDNUNG UND WECHSELWIRKUNGEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
LESZEK REINHARD
Dipl. Phys. ETH
geboren am 26. Oktober 1959
von Baden (AG)

angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent
Prof. Dr. P. Haasen, Korreferent
Dr. B. Schönfeld, Korreferent


Prof. Dr. G. Kostorz

Verdankungen

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1984 bis 1988 am Institut für Angewandte Physik der ETH Zürich durchgeführt. Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Kostorz, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die Ermöglichung der Arbeit und für sein stetes Interesse danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Schönfeld für die unermüdliche Betreuung, die Mithilfe bei den Messungen und die zahlreichen Anregungen und Diskussionen. Sein Beistand trug wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn P. Schwander möchte ich aufrichtig danken für die kompetente Mitarbeit bei der Softwareentwicklung sowie für die vielen interessanten Diskussionen und Hinweise, besonders auf dem Gebiet der Thermodynamik.

Mein Dank gilt Herrn Dr. W. Bühner, Labor für Neutronenstreuung, für die Betreuung am Dreiachsenspektrometer und für die Hinweise zur Optimierung der Messungen.

Herrn E.J. Fischer möchte ich herzlich für die bei der Probenherstellung erwiesene Hilfe danken. Herrn A. Blanchard danke ich für die sauberen Zeichnungen. Ebenfalls Dank gebührt P.P. Müller für seine Mithilfe bei den Messungen.

Schliesslich gilt mein Dank allen anderen Mitarbeitern des Instituts für ihre Aufmunterung und Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
	Zusammenfassung	4
	Summary	6
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Nahordnung und Gitterverzerrungen	8
2.2	Diffuse Streuung thermischer Neutronen	10
2.3	Wechselwirkungen	14
2.3.1	Einführung	14
2.3.2	Monte-Carlo-Methode	16
2.3.3	Inverse Monte-Carlo-Methode	18
2.3.4	Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss	19
2.3.5	Geometrie der Fermifläche und diffuse Streuung	20
3	Experimentelles	23
3.1	Probenherstellung	23
3.2	Messung	25
3.3	Experimentell bedingte Korrekturen	28
3.3.1	Absorption und Mehrfachstreuung	28
3.3.2	Auflösung	30
3.4	Umrechnung in absolute Einheiten	31
4	Ergebnisse	34
4.1	Experimentelle Streukurven	34
4.2	Nahordnungs- und Verzerrungsparameter	37
4.2.1	Bestimmung der Parameter	37

4.2.2	Diskussion der Nahordnungsparameter	46
4.2.3	Diskussion der Verzerrungsparameter	53
4.3	Analyse der Nahordnungsconfigurationen	57
4.4	Bestimmung und Diskussion der Paarwechselwirkungen	66
4.5	Mögliche geordnete Phasen von Cu_3Zn	73
Literaturverzeichnis		82

1 Einleitung

Charakteristisch für homogene Mischkristalle ist die Ausbildung lokaler Korrelationen in der Besetzung der Gitterplätze. Der Grund für diese als "Nahordnung" bezeichneten Abweichungen von einer zufälligen Verteilung liegt in den Wechselwirkungen zwischen den Atomen der verschiedenen Legierungskomponenten. Die Wechselwirkungen ihrerseits sind eine Folge der unterschiedlichen Elektronenverteilungen der beteiligten Atome, sie hängen also mit der elektronischen Struktur der Legierung zusammen.

Durch Messung der Nahordnung können die zwischenatomaren Wechselwirkungen bestimmt werden. Für eine quantitative Untersuchung der Nahordnung sind die Methoden der diffusen Neutronen- und Röntgenstreuung besonders geeignet [1,2]. Sie liefern zusätzlich Informationen über die statischen Verschiebungen der Atome aus den Positionen des mittleren Gitters.

Das binäre System Cu-Zn (Messing) ist einerseits von grosser technischer Bedeutung. Andererseits war und ist es Gegenstand vieler elektronentheoretischer Untersuchungen (für eine Uebersicht siehe z.B. [3]), oft im Zusammenhang mit der von Hume-Rothery postulierten Abhängigkeit zwischen der Stabilität verschiedener Phasen und der Elektronenkonzentration der Legierung.

Das Phasendiagramm von Cu-Zn (Abb. 1) zeigt auf der kupferreichen Seite die kubisch-flächenzentrierte α -Cu-Zn-Mischkristallphase, in welcher sich, je nach Temperatur, bis zu ca. 38 Atomprozent Zink lösen lassen. Zahlreiche Untersuchungen (z.B. Messungen der spezifischen Wärme [4], des elektrischen Widerstands [5,6,7], der inneren Reibung [8], von Mössbauerspektren [9]) weisen auf Nahordnung in α -Cu-Zn hin. Ein früher Versuch, die Nahordnung in α -Cu-Zn mit Streumethoden (Röntgen- und Neutronenstreuung) direkt nachzuweisen, misslang jedoch [10].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die diffuse Neutronenstreuung an α -Cu-Zn-Einkristallen zu messen, um dadurch Informationen über die Nahordnung, die statischen atomaren Verschiebungen und die Wechselwirkungen zu erhalten. Im System Cu-Zn bietet die Neutronenstreuung gegenüber der Röntgenstreuung den Vorteil eines erhöhten Streukontrastes; dieser kann durch Verwendung des Isotops ^{65}Cu noch weiter gesteigert werden. Zusätzlich kann die thermisch diffuse Streuung experimentell abgetrennt werden, und die bei der Auswertung wichtigen Bereiche des reziproken Raums nahe am direkten Strahl sind leicht zugänglich.

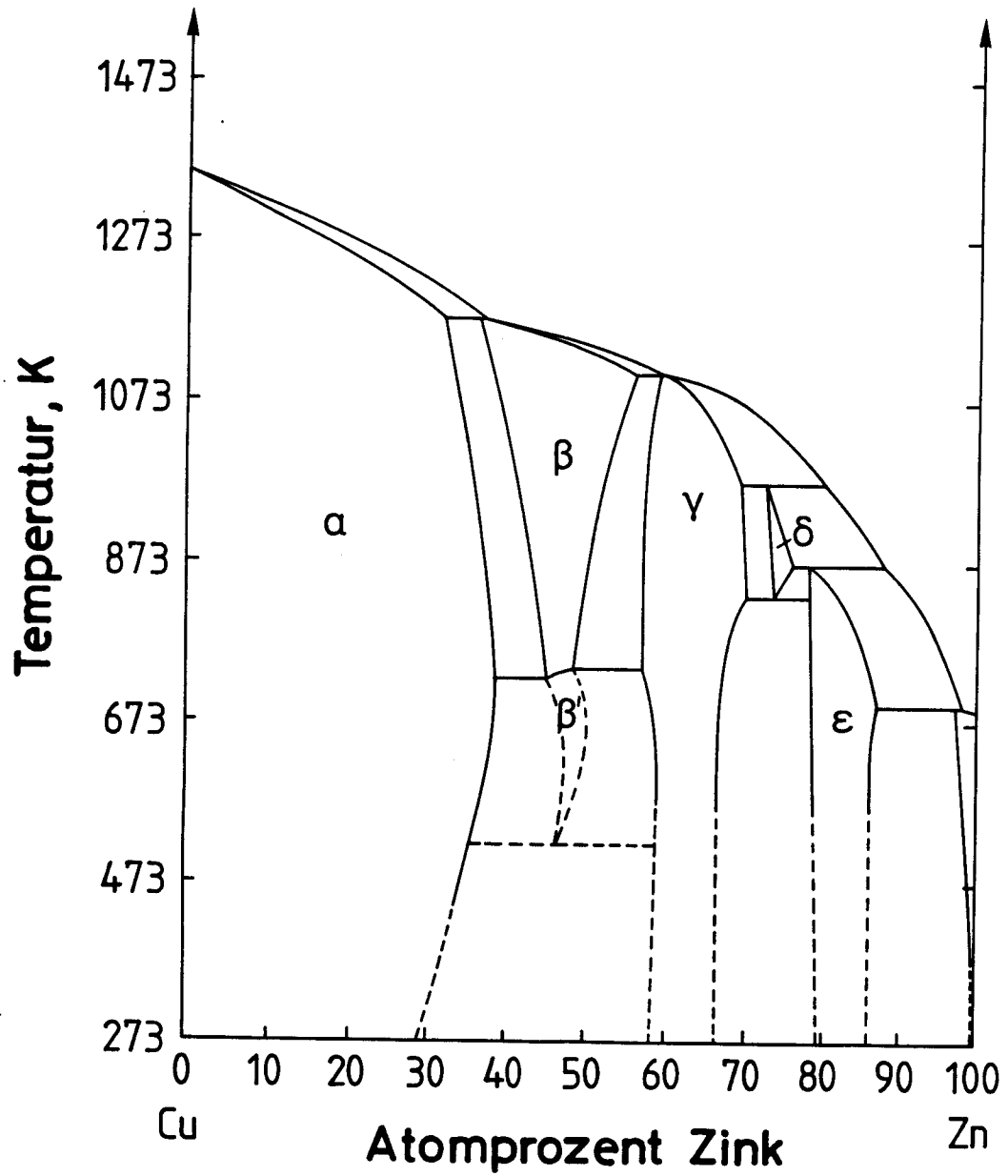


Abbildung 1
Cu-Zn-Phasendiagramm aus [11].

In der theoretischen Einführung im Kap. 2 werden Beziehungen zwischen Nahordnung und atomaren Verschiebungen einerseits und elastisch-diffuser Neutronenstreuung andererseits hergeleitet. Der Zusammenhang zwischen Nahordnung und den zugrundeliegenden Wechselwirkungen sowie Methoden zu deren Bestimmung werden vorgestellt. Im Kap. 3 werden experimentelle Aspekte wie Probenherstellung und -charakterisierung, Durchführung der Messungen sowie die notwendigen Korrekturen behandelt. Die Resultate der Messungen an verschiedenen Proben werden im Kap. 4 vorgestellt und miteinander verglichen. Aus den erhaltenen Nahordnungsparametern werden damit verträgliche Kristalle modelliert; mit verschiedenen Verfahren der statistischen Thermodynamik (Inverse Monte-Carlo-Methode, Näherung von Clapp und Moss) werden Wechselwirkungen bestimmt. Abschliessend werden anhand der Wechselwirkungen mögliche ferngeordnete Tieftemperaturphasen von Cu_3Zn diskutiert.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung wurden mit der diffusen Neutronenstreuung die Nahordnung und die atomaren Verschiebungen in α -Cu-Zn-Legierungen verschiedener Zusammensetzung bestimmt. Aus den Nahordnungsparametern konnten die zugrundeliegenden zwischenatomaren Wechselwirkungen gewonnen werden.

Es wurden drei monokristalline Proben der Zusammensetzung Cu-31,1 at.% Zn (Probe 1), Cu-30,5 at.% Zn (Probe 2) und Cu-22,4 at.% Zn (Probe 3) hergestellt, wobei für die Proben 1 und 3 zur Verstärkung des Streukontrastes isotopenreines ^{65}Cu verwendet wurde. Durch eine geeignete Wärmebehandlung der Proben wurde sichergestellt, dass die gemessenen Atomverteilungen Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht bei 473 K (Proben 1 und 2) bzw. 493 K (Probe 3) darstellten.

Die Experimente wurden auf einem Dreiachsenspektrometer (Labor für Neutronenstreuung der ETHZ, Würenlingen) durchgeführt, so dass die inelastischen Streuteile (thermisch-diffuse Streuung) abgetrennt werden konnten. Es wurden jeweils die (001)-, (011)- und (111)-Ebenen des reziproken Raums ausgemessen.

Charakteristisch für die diffuse Streuintensität sind vier Maxima in der (001)-Ebene um die 110-Position. Diese Maxima spiegeln die flachen Anteile der Fermifläche in $\langle 110 \rangle$ -Richtung wider. Die aus den Positionen der Maxima erhaltenen Längen des Fermivektors k_{110}^F stimmen gut mit den Resultaten von Positronenannihilationsmessungen überein.

Aus den gemessenen Streuintensitäten konnten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate 71 Nahordnungsparameter und 40 lineare Verzerrungsparameter bestimmt werden. Die Nahordnungsparameter sind bis zu einem Abstand von vier Gitterkonstanten signifikant von Null verschieden. Ihre Ähnlichkeit bei den — bis auf den Streukontrast — nahezu identischen Proben 1 und 2 deutet auf adäquate Auswertung hin. Probe 3, mit geringerem Zinkgehalt, zeigte hingegen eine weniger ausgeprägte Nahordnung. Die Variation des Streukontrastes zwischen den Proben 1 und 2 erlaubte es, die individuellen atomaren Verschiebungen abzuschätzen, welche durchweg kleiner als 1% der jeweiligen Gitterkonstante waren.

Aus den Nahordnungsparametern wurden sowohl mit der näherungsfreien inversen Monte-Carlo-Methode als auch mit der Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss Paarwechselwirkungen bestimmt. Beide Auswertemethoden führ-

ten zu ähnlichen Ergebnissen. Insbesondere wurde eine dominante Paarwechselwirkungsenergie nächster Nachbarn von ca. 20 meV gefunden. Es ergab sich kein Hinweis auf eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Paarwechselwirkungen.

Eine Häufigkeitsanalyse der Nahordnungskonfigurationen nach Clapp wurde an modellierten Kristallen durchgeführt. Es zeigte sich, dass solche Atomanordnungen bevorzugt auftreten, die mit einer $L1_2$ -Struktur mit Antiphasengrenzen verträglich sind. In Übereinstimmung damit ergab eine Monte-Carlo-Simulation mit den experimentell erhaltenen Paarwechselwirkungen bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Cu_3Zn die langperiodische $D0_{23}$ -Struktur als wahrscheinliche Tieftemperaturphase. Die Uebergangstemperatur zum α -Mischkristall wurde zu ca. 330 K abgeschätzt.

Summary

In the present study short-range order and atomic displacements in α -Cu-Zn alloys of various compositions have been investigated by means of diffuse neutron scattering. From the short-range order parameters, it was possible to deduce the underlying interatomic pair interactions.

Three single crystalline samples of Cu-31.1 at.% Zn (sample 1), Cu-30.5 at.% Zn (sample 2) and Cu-22.4 at.% Zn (sample 3) were prepared. Isotopically pure ^{65}Cu was used with samples 1 and 3 in order to enhance the scattering contrast. The heat treatment chosen was appropriate to investigate states of thermodynamical equilibrium at 473 K (samples 1 and 2) and 493 K (sample 3).

The experiments were performed at the triple-axis spectrometer of the 'Labor für Neutronenstreuung' of the ETH Zürich at Würenlingen. With all samples, the diffuse scattering distribution was measured in the reciprocal-lattice planes (001), (011) and (111).

The diffuse scattering distribution typically showed four maxima in the (001) plane around the 110 position. These maxima are due to the flat portions of the Fermi surface along the $\langle 110 \rangle$ direction. The lengths of the Fermi vectors k_{110}^F as determined from the positions of these maxima are in good agreement with the results of positron annihilation experiments.

From a least-squares fitting of the diffuse scattering intensity 71 short-range order parameters and 40 linear-displacement parameters were obtained. Significant deviations from a random distribution were found for distances up to four lattice parameters. Samples 1 and 2, nearly identical except for the scattering contrast, yield very similar short-range order parameters, thus indicating an appropriate evaluation. Sample 3 with less zinc content showed a lower degree of short-range order. The individual atomic displacements were estimated to be less than 0.01 lattice parameters.

From the short-range order parameters the pair interactions were determined by the approximation-free inverse Monte-Carlo method as well as by the high-temperature approximation of Clapp and Moss. Both methods give similar results. The pair interactions for nearest neighbours are dominant, with an energy of about 20 meV. There were no indications for a distinct dependence of the pair interactions with concentration.

Crystals were modelled according to the experimental short-range order para-

meters. In comparison with random alloys, those local atomic configurations are preferred which are compatible with an $L1_2$ superstructure containing antiphase boundaries. This is corroborated by a Monte-Carlo simulation for a stoichiometric Cu_3Zn alloy using the experimental pair interactions. $D0_{23}$, an $L1_2$ -based long-periodic superlattice, is found as the probable low-temperature phase. The transition temperature to the α solid solution was estimated to be 330 K.

2 Theoretische Grundlagen

(In den folgenden Abschnitten wird die Notation aus [12] verwendet.)

2.1 Nahordnung und Gitterverzerrungen

Die Atomverteilung einer binären Legierung mit den Atomsorten A und B (im vorliegenden Fall Cu und Zn) wird durch die Angabe der Besetzungszahlen σ_i^i für die Plätze r_{0l} eines translationsinvarianten Gitters beschrieben:

$$\sigma_l^i = \begin{cases} 1 & \text{falls Atom } i \text{ am Gitterplatz } r_{0l} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der dreidimensionale Index l bezeichnet die Gitterplätze. Damit lassen sich interessierende makroskopische Grössen durch Mittelwertbildung erhalten. So wird z.B. die Konzentration c_i der Atomsorte $i = (A, B)$ gegeben durch:

$$c_i = \langle \sigma_l^i \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_l \sigma_l^i \quad (1)$$

wobei N die Gesamtzahl der Atome im Kristall ist. Weiter ist

$$\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_m \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j = \langle \sigma_m^j \sigma_{m+l}^i \rangle \quad (2)$$

die Wahrscheinlichkeit, Paare der Atomsorten i und j mit dem Verbindungsvektor r_{0l} zu finden und

$$P_l^{ij} = \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle}{\langle \sigma_m^i \rangle} \quad (3)$$

die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein Atom vom Typ j an der Stelle r_{0l} anzutreffen, falls sich ein Atom vom Typ i im Ursprung befindet. Bei der Summation in Gl. (2) und in allen folgenden Formeln wird der Kristall als genügend gross angenommen, so dass Randeffekte vernachlässigbar sind.

Nun sind auch in einem homogenen Mischkristall die Atome verschiedener Sorten im allgemeinen nicht völlig zufällig auf die Gitterplätze verteilt, sondern es existieren Korrelationen in der Besetzung des Kristallgitters. Die Warren-Cowley-Nahordnungsparameter α_l beschreiben die Abweichungen von der vollständig statistischen Atomverteilung:

$$\begin{aligned} \alpha_l &= 1 - \frac{P_l^{AB}}{c_B} = 1 - \frac{P_l^{BA}}{c_A} = \frac{P_l^{AA} - c_A}{c_B} = \frac{P_l^{BB} - c_B}{c_A} \\ &= \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle - c_i c_j}{c_i (\delta_{ij} - c_j)} \end{aligned} \quad (4)$$

(für binäre Legierungen ist der letzte Ausdruck unabhängig von i und j).

Aus dieser Definition folgt $\alpha_0 = 1$. Ein negatives α_l bedeutet $P_l^{AB} > c_B$ und damit eine Bevorzugung der A-B-Paare im Abstand r_{0l} . Für eine regellose Verteilung ist $\alpha_l = 0$ ($l \neq 0$) und bei $\alpha_l > 0$ werden Paare von gleichen Atomen im Abstand r_{0l} bevorzugt. Ordnungstendenzen äussern sich also im negativen Vorzeichen des Warren-Cowley-Parameters für die erste Nachbarschale, während dessen positives Vorzeichen auf Entmischung hindeutet. Von Nahordnung wird — im Gegensatz zur Fernordnung mit unendlichen Korrelationslängen — gesprochen, falls die Besetzungen der Gitterplätze nur lokal, d.h. für kleine $|r_{0l}|$, korreliert sind und für grosse interatomare Abstände die α_l gegen 0 streben.

In einer festen Lösung stimmen die Gleichgewichtslagen der Atome im allgemeinen nicht mit den Positionen eines translationsinvarianten Gitters überein. Wegen der unterschiedlichen Ladungsdichteverteilungen (pauschal beschrieben durch "Atomradien") der verschiedenen Atomsorten verursacht jedes Atom in einem Mischkristall statische Verschiebungen der es umgebenden Atome. Durch Superposition dieser Verzerrungsfelder entstehen dann die Verschiebungen $\underline{\delta}_l$ der Atome aus den Positionen des mittleren Gitters und die tatsächlichen Atomlagen sind gegeben durch:

$$r_l = r_{0l} + \underline{\delta}_l \quad (5)$$

Für jede Atomsorte i heben sich die Abweichungen $\underline{\delta}_l$ im Mittel auf:

$$\langle \sigma_m^i \underline{\delta}_m \rangle = 0 \quad (6)$$

Ferner wird die mittlere relative Verschiebung zwischen den Atomen des Typs i und j , welche sich im Abstand r_{0l} voneinander befinden definiert:

$$\underline{\delta}_l^{ij} = \underline{\delta}_l^{ji} = \frac{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j (-\underline{\delta}_m + \underline{\delta}_{m+l}) \rangle}{\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle} \quad (7)$$

Aus (6) folgt dann:

$$\sum_{ij} \langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \underline{\delta}_l^{ij} = 0 \quad (8)$$

Von den vier Grössen $\underline{\delta}_l^{AA}$, $\underline{\delta}_l^{BB}$, $\underline{\delta}_l^{AB}$, $\underline{\delta}_l^{BA}$ sind also nur zwei linear unabhängig. Mit (4) und (8) erhält man z.B.:

$$\underline{\delta}_l^{AB} = \underline{\delta}_l^{BA} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_l + c_A/c_B}{1 - \alpha_l} \underline{\delta}_l^{AA} + \frac{\alpha_l + c_B/c_A}{1 - \alpha_l} \underline{\delta}_l^{BB} \right) \quad (9)$$

Im Grenzfall kleiner Korrelationen ergibt sich ein weiterer Zusammenhang [12] zwischen den Verschiebungen $\underline{\delta}_l^{ij}$. Wird in (7) $\sigma_m^i = c_i + (\sigma_m^i - c_i)$ geschrieben,

und werden dann die Terme der Ordnung $(\sigma_m^i - c_i)(\sigma_{m+l}^j - c_j)$ vernachlässigt, so folgt mit (6):

$$\delta_l^{ij} \approx \frac{\langle c_i \sigma_{m+l}^j \underline{\delta}_{m+l} + c_j \sigma_{m+l}^i \underline{\delta}_{m+l} \rangle}{c_i c_j} \quad (10)$$

und daraus z.B.:

$$\delta_l^{BB} \approx -\frac{c_A}{c_B} \delta_l^{AA} \quad (11)$$

Die mit Gl. (10) berechneten Grössen δ_l^{ij} erfüllen allerdings die Bedingung des mittleren Gitters (6) nur in der Näherung $\langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle = c_i c_j$ (d.h. $\alpha_l = 0$).

Weil die Verzerrungsfelder für grosse Abstände durch die elastischen Kopplungen im Gitter übertragen werden, fallen die δ_l^{ij} wie $1/|\underline{r}_{0l}|^2$ ab (siehe z.B. [13]).

2.2 Diffuse Streuung thermischer Neutronen

Die elastische kohärente Streuintensität thermischer Neutronen an einem Mischkristall setzt sich zusammen aus einem Beitrag des ideal periodischen mittleren Gitters (Ortsvektoren \underline{r}_{0l} besetzt mit einem "mittleren" Atom) und einem Beitrag, der durch die Abweichungen von der idealen Gitterperiodizität ("Defekte") bedingt ist. Diese Abweichungen sind einerseits die Konzentrationsfluktuationen $\sigma_l^i - \langle \sigma_l^i \rangle$, andererseits die statischen Verschiebungen $\underline{\delta}_l$ der Atome aus den Lagen \underline{r}_{0l} des mittleren Gitters. Das mittlere Gitter gibt Anlass zu scharfen Braggreflexen, während alle Abweichungen von der perfekten Translationssymmetrie zu diffuser Streuintensität ausserhalb der Braggpositionen führen.

Zur Berechnung der diffusen Streuintensität wird vom Ausdruck für den kohärenten doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitt in erster Bornscher Näherung ausgegangen (siehe z.B. [14]):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^{coh} = \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(-\frac{E}{\hbar}t\right) \sum_m \sum_n b^m b^n \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{r}_m - \underline{r}_n]) \times \langle \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{u}_m(0) - \underline{u}_n(t)]) \rangle \quad (12)$$

- \underline{k}_0 : Wellenvektor der einfallenden Neutronenwelle vom Betrag k_0
 \underline{k}_1 : Wellenvektor der ausfallenden Neutronenwelle vom Betrag k_1
 $\underline{Q} = \underline{k}_1 - \underline{k}_0$: Streuvektor
 E : Energieübertrag
 b^m, b^n : (reelle) kohärente Streulängen der Atome m und n
 $\underline{r}_m, \underline{r}_n$: Gleichgewichtslagen der Atome m und n
 [Definition wie in Gl. (5)]
 $\underline{u}_m(0), \underline{u}_n(t)$: dynamische Auslenkungen der Atome aus
 ihren Gleichgewichtslagen (bedingt durch thermische
 Schwingungen) als Funktion der Zeit t
 $\langle \dots \rangle$: bezeichnet die Mittelung über die thermischen Schwingungen

In der Näherung isotroper harmonischer Oszillatoren gilt:

$$\langle \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{u}_m(0) - \underline{u}_n(t)]) \rangle = \exp(-M_m) \exp(-M_n) \exp(\langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle) \quad (13)$$

mit $M_m = 1/2 |\underline{Q}|^2 \langle |\underline{u}_m(t)|^2 \rangle$.

Im folgenden wird ein phänomenologischer, für alle Atome gleicher, thermischer Debye-Waller-Faktor $\exp(-M)$ eingeführt. Einsetzen der Entwicklung

$$\exp(\langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle) = 1 + \langle [\underline{Q} \cdot \underline{u}_m(0)] [\underline{Q} \cdot \underline{u}_n(t)] \rangle + \frac{1}{2!} \dots$$

in (12) ergibt dann nacheinander die elastische kohärente Streuung sowie die (inelastische) Einphononen- und Mehrphononenstreuung. Für den elastischen Anteil der Streuung gilt:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)^{coh,el} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) \delta(E) \quad (14)$$

mit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) = e^{-2M} \sum_m \sum_n b^m b^n \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{r}_m - \underline{r}_n]) \quad (15)$$

Die Streulänge b^m wird nun geschrieben als

$$b^m = \sum_{i=A,B} \sigma_m^i b_i \quad (16)$$

wobei b_A, b_B die kohärenten Streulängen der Atomsorten A bzw. B sind.

Einsetzen von (5) und (16) sowie eine Indextransformation $(m, n) \rightarrow (n, l)$ mit $l = n - m$ und Mittelwertbildung analog zu Gl. (2) führt auf:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh}(\underline{Q}) = N e^{-2M} \sum_{i,j} \sum_l b_i b_j \langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n]) \rangle \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \quad (17)$$

Für $\underline{Q} \cdot \underline{\delta}_n \ll 1$, d.h. für kleine Verzerrungen und/oder Streuvektoren kann der erste Exponent in (17) linear approximiert werden:

$$\exp(i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n]) = 1 + i\underline{Q} \cdot [\underline{\delta}_{n+l} - \underline{\delta}_n] \quad (18)$$

Die Anwendbarkeit dieser linearen Näherung für das vorliegende Streuexperiment wird in Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

Mit der Entwicklung (18) gilt dann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{coh}(\underline{Q}) &= \\ &= N e^{-2M} \sum_{i,j} b_i b_j \langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \rangle \left[1 + i\underline{Q} \cdot \frac{\langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j (\underline{\xi}_{n+l} - \underline{\xi}_n) \rangle}{\langle \sigma_{n+l}^i \sigma_n^j \rangle} \right] \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \\ &= N e^{-2M} \sum_{i,j} b_i b_j \{ c_i c_j + (\langle \sigma_n^i \sigma_{n+l}^j \rangle - c_i c_j) + i\underline{Q} \cdot \langle \sigma_n^i \sigma_{n+l}^j \rangle \underline{\xi}_l^{ij} \} \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \end{aligned} \quad (19)$$

wobei der letzte Schritt aus der Definition (7) folgt.

Der erste Term in der geschweiften Klammer beschreibt die Braggstreuung an den Punkten $\underline{\tau}$ des reziproken Gitters:

$$I_{Bragg}(\underline{Q}) = N (c_A b_A + c_B b_B)^2 e^{-2M} \sum_{\underline{\tau}} \delta(\underline{Q} - \underline{\tau}) \quad (20)$$

Der zweite Term ist die von den lokalen Konzentrationsfluktuationen herrührende Nahordnungsstreuung $I_{SRO}(\underline{Q})$, und der dritte Term, die lineare Verzerrungsstreuung $I_{SE}(\underline{Q})$ ('size effect'), beschreibt in der hier gemachten Näherung den Einfluss der atomaren Verschiebungen. Die diffuse Streuung $I_{Diff}(\underline{Q})$ setzt sich zusammen aus der Nahordnungsstreuung und der Verzerrungsstreuung:

$$I_{Diff}(\underline{Q}) = I_{SRO}(\underline{Q}) + I_{SE}(\underline{Q}) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{coh}(\underline{Q}) - I_{Bragg}(\underline{Q}) \quad (21)$$

Aus der Definition (4) und der Beziehung (9) folgt:

$$I_{SRO}(\underline{Q}) = N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \sum_l \alpha_l \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \quad (22)$$

sowie

$$\begin{aligned} I_{SE}(\underline{Q}) &= N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \\ &\times \sum_l i\underline{Q} \cdot \left[\frac{b_A}{b_A - b_B} (c_A/c_B + \alpha_l) \underline{\xi}_l^{AA} - \frac{b_B}{b_A - b_B} (c_B/c_A + \alpha_l) \underline{\xi}_l^{BB} \right] \exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l}) \end{aligned} \quad (23)$$

Die in (22) und (23) als Vorfaktor auftretende Lauestreuung

$$I_{Laue} = N c_A c_B (b_A - b_B)^2 e^{-2M} \quad (24)$$

beschreibt die diffuse Streuintensität einer vollständig ungeordneten Legierung ohne Gitterverzerrungen. I_{Laue} ist nur über den Debye-Waller-Faktor vom Streuvektor \underline{Q} abhängig. Diffuse Intensitäten werden üblicherweise in "Laue-Einheiten", d.h. normiert auf den Wert von I_{Laue} , angegeben.

Für naheordnete Legierungen nehmen die α_l genügend schnell mit zunehmendem Abstand $|\underline{r}_{0l}|$ ab, so dass in der Fourierreihe (22) für $I_{SRO}(\underline{Q})$ nur endlich viele Terme relevant sind und die Reihe für alle \underline{Q} konvergiert. Im Gegensatz dazu bewirkt das relativ langsame ($\propto 1/|\underline{r}_{0l}|^2$) Abklingen der δ_l^{ij} eine Divergenz von $I_{SE}(\underline{Q})$ falls die Faktoren $\exp(i\underline{Q} \cdot \underline{r}_{0l})$ "in Phase" sind, d.h. im Grenzfall $\underline{Q} \rightarrow \underline{\tau}$.

Für grosse Abstände $|\underline{r}_{0l}|$ können die Verschiebungen δ_l^{ij} im Rahmen der Kontinuumstheorie aus den elastischen Konstanten c_{ij} und der relativen Gitterparameteränderung $(\partial a / \partial c_B) / a$ berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass sich die Verschiebungsfelder, welche von den Atomen ausgehen, linear superponieren (Einzeldefektnäherung). Für kleine Abweichungen $\underline{q} = \underline{Q} - \underline{\tau}$ des Streuvektors vom reziproken Gittervektor folgt dann [13]:

$$I_{Diff}(\underline{Q}) = I_{Laue} \sum_l \alpha_l \times \left[1 - \frac{2(c_A b_A + c_B b_B)}{b_A - b_B} \frac{A(\underline{\epsilon})}{q} (\underline{\epsilon} \cdot \underline{Q}) \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c_B} + \left(\frac{(c_A b_A + c_B b_B)}{b_A - b_B} \frac{A(\underline{\epsilon})}{q} (\underline{\epsilon} \cdot \underline{Q}) \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial c_B} \right)^2 \right] \quad (25)$$

Dabei ist $\underline{\epsilon}$ der Einheitsvektor in Richtung von \underline{q} und A hängt nur von $\underline{\epsilon}$, nicht aber vom Betrag von \underline{q} ab. Für $\underline{q} \parallel \langle 100 \rangle$ gilt z.B. [13] $A = (c_{11} + 2c_{12}) / c_{11}$. (Für die Herleitung von (25) wurden — wie in Gl. (10) — Ausdrücke der Form $(\sigma_l^i - c_i)(\sigma_{m+l}^j - c_j) \delta_l^{ij}$ vernachlässigt, dafür aber die in (20) vernachlässigten quadratischen Terme $\propto (\underline{Q} \cdot \delta_l)^2$ miteinbezogen.)

In der Nähe der Braggreflexe ($\underline{Q} \rightarrow \underline{\tau} \neq 0$) ergibt sich aus (25) ein divergierender Streubeitrag, sowohl vom Term linear in \underline{Q} als auch quadratisch in \underline{Q} (Huangstreuung). Bei Streuung in Vorwärtsrichtung ($\underline{q} = \underline{Q} \rightarrow 0$) liefern die beiden Terme einen nur von $\underline{\epsilon}$ abhängigen, im Falle von α -Cu-Zn kleinen, (s. Abschnitt 4.2.1) Beitrag zur Streuintensität.

Ueblicherweise werden die Vektoren \underline{r}_{0l} und die Verschiebungen δ_l^{ij} mit den Basisvektoren \underline{a}_i des direkten Gitters und der Streuvektor \underline{Q} mit den Basisvektoren \underline{a}_i^* des reziproken Gitters dargestellt. Ausserdem wird der dreidimensionale Index l durch drei Indizes l, m, n ersetzt, so dass im kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitter gilt ($l + m + n$ ist gerade):

$$\begin{aligned} \underline{r}_{0l} &= l(\underline{a}_1/2) + m(\underline{a}_2/2) + n(\underline{a}_3/2) \\ \delta_l^{ij} &= \langle x_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_1 + \langle y_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_2 + \langle z_{lmn}^{ij} \rangle \underline{a}_3 \\ \underline{Q} &= 2\pi(h_1 \underline{a}_1^* + h_2 \underline{a}_2^* + h_3 \underline{a}_3^*) \end{aligned} \quad (26)$$

Mit $\underline{h} = (h_1, h_2, h_3)$, wobei \underline{h} der Streuvektor in "reziproken Gittereinheiten" ist, ergibt sich dann aus (21)–(23) unter Ausnützung der Symmetrieeigenschaften der α_l und $\underline{\delta}_{ij}$:

$$I_{Diff}(\underline{h}) = I_{SRO}(\underline{h}) + I_{SE}(\underline{h})$$

$$I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue} = \sum_l \sum_m \sum_n \alpha_{lmn} \cos(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n)$$

$$I_{SE}(\underline{h})/I_{Laue} = \sum_l \sum_m \sum_n h_1 \gamma_{lmn}^x \sin(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n) \\ + h_2 \gamma_{lmn}^y \cos(\pi h_1 l) \sin(\pi h_2 m) \cos(\pi h_3 n) \\ + h_3 \gamma_{lmn}^z \cos(\pi h_1 l) \cos(\pi h_2 m) \sin(\pi h_3 n) \quad (27)$$

mit

$$\gamma_{lmn}^x = -2\pi \left[\frac{b_A}{b_A - b_B} (c_A/c_B + \alpha_{lmn}) \langle x_{lmn}^{AA} \rangle - \frac{b_B}{b_A - b_B} (c_B/c_A + \alpha_{lmn}) \langle x_{lmn}^{BB} \rangle \right] \quad (28)$$

und analog für $\gamma_{lmn}^y, \gamma_{lmn}^z$. In der Näherung (10) (zusammen mit $\alpha_l = 0$) gilt:

$$\gamma_{lmn}^x = -2\pi \left[\frac{c_A b_A + c_B b_B}{c_B (b_A - b_B)} \langle x_{lmn}^{AA} \rangle \right] \quad (29)$$

Die Nahordnungsstreuung in Laue-Einheiten $I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue}$ ist periodisch im reziproken Raum und besitzt für kubisch-flächenzentrierte Kristalle die volle Im3m-Symmetrie. Daraus folgt insbesondere, dass an den sog. speziellen Punkten [15] 000, 100, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}0$ Nullstellen des Gradienten (Maxima, Minima oder Sattelpunkte) von $I_{SRO}(\underline{h})/I_{Laue}$ auftreten müssen. (An den speziellen Punkten schneiden sich mindestens zwei Symmetrieelemente der Raumgruppe des reziproken Gitters.) Demgegenüber hat $I_{SE}(\underline{h})/I_{Laue}$ lediglich die Punktsymmetrie m3m und steigt tendenziell mit dem Betrag des Streuvektors \underline{h} an. $I_{SRO}(\underline{h})$ und $I_{SE}(\underline{h})$ sind verschieden mit den Streulängen b_A, b_B gewichtet. Je grösser die Verhältnisse $b_A/(b_A - b_B)$ und $b_B/(b_A - b_B)$ sind, um so grösser wird der Anteil der linearen Verzerrungsstreuung gegenüber der Nahordnungsstreuung.

2.3 Wechselwirkungen

2.3.1 Einführung

Die Anordnung von Atomen verschiedener Sorten auf den Gitterplätzen einer Legierung ist im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bestimmt. Umgekehrt lassen sich aus den experimentell

gewonnenen Informationen über die Atomanordnung Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen ziehen.

Im folgenden wird angenommen, dass ein mikroskopischer Zustand X des untersuchten Systems durch die Angabe der Besetzungszahlen σ_l^i vollständig beschrieben wird. Es werden also z.B. Schwingungs-Freiheitsgrade und auch die statischen Verschiebungen $\underline{\delta}_l$ nicht explizit berücksichtigt, obwohl sie indirekt doch in die Gesamtenergiebilanz eingehen können. Ausserdem werden nur Zustände mit dem gleichen Grundgitter (im Falle von α -Cu-Zn kubisch-flächenzentriert) betrachtet. Unter diesen Voraussetzungen hängt die Hamiltonfunktion H nur von den σ_l^i ab.

Bei der Beschreibung von Ordnungsvorgängen in Legierungen wird für H meistens der Ansatz der Paarwechselwirkungen, welcher dem dreidimensionalen Isingmodell entspricht, verwendet [16]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{m \neq n} V_{mn}^{ij} \sigma_m^i \sigma_n^j \quad (30)$$

V_{mn}^{ij} ist der Energiebeitrag des Paares, bestehend aus den Atomen i und j an den Plätzen m bzw. n .

Die Summe in Gl. (30) kann unter Ausnützung der Definition (4) in zwei Anteile aufgespalten werden ($V_l^{ij} \equiv V_{mn}^{ij}$ für $l = n - m$):

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} N \sum_{i,j} \sum_{l \neq 0} V_l^{ij} \langle \sigma_m^i \sigma_{m+l}^j \rangle \\ &= \frac{1}{2} N \sum_{l \neq 0} (c_A^2 V_l^{AA} + 2c_A c_B V_l^{AB} + c_B^2 V_l^{BB}) \\ &\quad + \frac{1}{2} N c_A c_B \sum_{l \neq 0} (V_l^{AA} + V_l^{BB} - 2V_l^{AB}) \alpha_l \end{aligned} \quad (31)$$

Die erste Summe ist unabhängig von der Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen. Die zweite Summe, die sog. Ordnungsenergie, ändert sich mit der Atomverteilung. Sie beschreibt den Einfluss der Ausbildung der Nah- und Fernordnung auf die innere Energie der Legierung und hängt nur von der Linearkombination

$$V_l = \frac{1}{2} (V_l^{AA} + V_l^{BB} - 2V_l^{AB}) \quad (32)$$

der einzelnen V_l^{ij} ab. Für die Untersuchung von Ordnungsvorgängen ist also nur der Anteil

$$H' = N c_A c_B \sum_{l \neq 0} V_l \alpha_l \quad (33)$$

relevant. Andererseits erlaubt die Kenntnis der Atomverteilung lediglich Rückschlüsse auf die "effektiven" Paarwechselwirkungen V_l , nicht aber auf die individuellen V_l^{ij} . Ein positives V_l bedeutet eine Bevorzugung der A-B-Paare im Abstand r_{0l} , während bei einem negativen V_l Paare gleicher Atome energetisch günstiger sind.

Die hier vorerst nur als Parameter des Hamiltonausdrucks H eingeführten V_{mn}^{ij} enthalten Beiträge von elektronischen, elastischen und — in gewissen Systemen — auch magnetischen Wechselwirkungen. Ausgehend von einem Pseudopotential-Ansatz (unter Berücksichtigung der atomaren Verschiebungen) kann Gl. (30) als der resultierende Energieterm der Störungsrechnung zweiter Ordnung hergeleitet werden [17]. Für viele Edelmetallegierungen wird das experimentell beobachtete Nahordnungs-Verhalten der α -Mischkristalle gut mit dem Paarwechselwirkungsmodell (30) erklärt (siehe Abschnitt 2.3.5). Die Berücksichtigung der totalen Energie im Rahmen der KKR-CPA-Methode (Korringa-Kohn-Rostocker-coherent-potential-approximation, siehe z.B. [18]) führte in solchen Legierungen zu einer Bestätigung der Voraussagen des Paarwechselwirkungsmodells [19] (zur Frage der Anwendbarkeit von (30) auf Ordnungsvorgänge in Legierungen siehe auch [20]).

2.3.2 Monte-Carlo-Methode

Die hier kurz vorgestellte Monte-Carlo-Methode (für eine Einführung siehe z.B. [21]) erlaubt es, ausgehend von der Hamiltonfunktion H den Wert physikalischer Observablen (z.B. Nahordnungsparameter α_l) im thermodynamischen Gleichgewicht auszurechnen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Erwartungswert $\langle A \rangle_{th}$ einer Observablen $A(X)$ gegeben durch

$$\langle A \rangle_{th} = \frac{\sum_X A(X) \exp[-H(X)/k_B T]}{\sum_X \exp[-H(X)/k_B T]} \quad (34)$$

wobei über alle mikroskopischen Zustände im Phasenraum summiert wird (der Index th soll hier auf den Unterschied zu der im Abschnitt 2.1 eingeführten Mittelwertbildung $\langle \dots \rangle = 1/N \sum \dots$ innerhalb eines bestimmten Zustands X hinweisen). Gl. (34) gilt im kanonischen Ensemble, d.h. bei konstanten Konzentrationen. Wird die Legierung bei einer variablen Zusammensetzung, d.h. im Kontakt mit einem "Reservoir" von Atomen betrachtet (grossockanisches Ensemble), so tritt in (34) an die Stelle von H der Ausdruck $H_{GC} = H + \sum \mu_i N_i$, wobei N_i die Teilchenzahl und μ_i das chemische Potential der Atomsorte i ist. (In binären Legierungen ist

wegen $c_A + c_B = 1$ nur die Differenz der chemischen Potentiale, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, von Bedeutung.) Da in realen Systemen die Anzahl der Zustände sehr gross ist $[N!/\{(c_A N)!(c_B N)!\}]$ für eine binäre Legierung im kanonischen Ensemble], ist die Berechnung von $\langle A \rangle_{th}$ gemäss Gl. (34) praktisch nicht durchführbar. Mit der Monte-Carlo-Methode von Metropolis et al. [22] wird $\langle A \rangle_{th}$ angenähert durch eine Summe über M Zustände X_i , welche gemäss der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens im thermodynamischen Gleichgewicht $p_{eq}(X_i) \propto \exp[-H(X_i)/k_B T]$ ausgewählt werden:

$$\langle A \rangle_{th} \approx \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^M A(X_i) p_{eq}^{-1}(X_i) \exp[-H(X_i)/k_B T]}{\sum_{i=1}^M p_{eq}^{-1}(X_i) \exp[-H(X_i)/k_B T]} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(X_i) \quad (35)$$

Somit wird die Berechnung des Erwartungswerts auf ein arithmetisches Mittel zurückgeführt. Um die Zustände X_i mit den geforderten Wahrscheinlichkeiten zu erhalten, wird eine stochastische Kette von Zuständen $\{X_1, X_2 \dots X_j \dots\}$ konstruiert, so dass für $j \rightarrow \infty$ die Wahrscheinlichkeit $p(X_j)$ gegen ihren Gleichgewichtswert $p_{eq}(X_j)$ strebt. Dieser Prozess ist durch die Uebergangswahrscheinlichkeiten $W(X_j \rightarrow X_{j'})$ vom Zustand X_j zu einem anderen möglichen Zustand $X_{j'}$ definiert. Um $p(X_j) \xrightarrow{j \rightarrow \infty} p_{eq}(X_j)$ zu erreichen, ist es hinreichend [21], dass $W(X_j \rightarrow X_{j'})$ die Bedingung des "detaillierten Gleichgewichts" erfüllt:

$$p_{eq}(X_j) W(X_j \rightarrow X_{j'}) = p_{eq}(X_{j'}) W(X_{j'} \rightarrow X_j) \quad (36)$$

Daraus folgt als eine mögliche Wahl für $W(X_j \rightarrow X_{j'})$:

$$W(X_j \rightarrow X_{j'}) = \frac{\exp(-\Delta H/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta H/k_B T)} \quad (37)$$

wobei $\Delta H = H(X_{j'}) - H(X_j)$ die Energieänderung beim Uebergang $X_j \rightarrow X_{j'}$ ist.

Bei der praktischen Realisierung des Algorithmus wird — ausgehend von einer Anfangskonfiguration — jeweils ein Atom ν ausgewählt und die Energiedifferenz beim Platztausch mit einem anderen Atom μ (im kanonischen Ensemble) oder beim Verändern der Atomsorte (im grosskanonischen Ensemble) berechnet. Danach wird die Uebergangswahrscheinlichkeit W gemäss (37) bestimmt und eine Zufallszahl $z \in (0, 1)$ erzeugt. Ist $W > z$, so wird der Tausch ausgeführt und der neue Zustand im Mittelwert (35) berücksichtigt. Andernfalls wird der alte Zustand nochmals in (35) gezählt. Weil die so erzeugten Zustände stark korreliert sind (sie unterscheiden sich in der Besetzung höchstens zweier Gitterplätze), wird die u.U. aufwendige Bestimmung von $A(X_i)$ nicht nach jedem Schritt durchgeführt, sondern nach einer Anzahl n von Schritten, welche normalerweise mindestens so gross wie die Anzahl der Atome N gewählt wird.

2.3.3 Inverse Monte-Carlo-Methode

Mit der inversen Monte-Carlo-Methode von Gerold und Kern [23] können aus den experimentell bestimmten Nahordnungsparametern α_l die Paarwechselwirkungen V_l näherungsfrei berechnet werden. Voraussetzung dabei ist, dass sich der untersuchte Nahordnungszustand X_0 im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. für alle Observablen A soll bis auf statistische Schwankungen $A(X_0) = \langle A \rangle_{th}$ gelten mit $\langle A \rangle_{th}$ aus (34). Unter dieser Voraussetzung verschwinden im Mittel über viele Fluktuationen $X_0 \rightarrow X_j$ die Abweichungen $\Delta A_i = A(X_i) - A(X_0)$:

$$\sum_i W(X_0 \rightarrow X_i) \Delta A_i = 0 \quad (38)$$

wobei die Uebergangswahrscheinlichkeiten $W(X_0 \rightarrow X_i)$ durch die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts (37) gegeben sind.

Wird als Hamiltonausdruck der Paarwechselwirkungsansatz (33) verwendet, so folgt mit der Definition der α_l [Gl. (4)] für die Energieänderung ΔH_i :

$$\Delta H_i = 2 \sum_l \Delta N_{l,i}^{BB} V_l \quad (39)$$

wobei $\Delta N_{l,i}^{BB}$ die Änderung in der Anzahl der B-B-Paare im Abstand r_{0l} beim Uebergang $X_0 \rightarrow X_i$ ist. Die Anzahl der B-B-Paare im Kristall ist gegeben durch $N_l^{BB} = N_{cB} P_l^{BB}$. Es wäre auch möglich, die Energieänderung ΔH_i mit der Anzahl der bei der Fluktuation $X_0 \rightarrow X_i$ "gebrochenen" A-A- oder A-B-Bindungen auszudrücken. Werden in (38) für A nacheinander die Grössen N_l^{BB} ($l = 1 \dots L$) eingesetzt, so ergibt sich das folgende Gleichungssystem (L Gleichungen) für die Paarwechselwirkungen:

$$\sum_i \Delta N_{l,i}^{BB} \frac{\exp(2 \sum_k \Delta N_{k,i}^{BB} V_k / k_B T)}{1 + \exp(2 \sum_k \Delta N_{k,i}^{BB} V_k / k_B T)} = 0 \quad (40)$$

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens wird zunächst im Computer ein Kristall X_0 mit den vorgegebenen Nahordnungsparametern α_l erzeugt (siehe Abschnitt 4.3). Dann werden die Änderungen $\Delta N_{l,i}^{BB}$ ($l = 1 \dots L, i = 1 \dots I$) für viele ($I \approx 10^4$) Fluktuationen $X_0 \rightarrow X_i$ registriert. Eine Fluktuation entspricht in diesem Fall einem Austausch von zwei Atomen. Der Austausch wird dabei nicht wirklich ausgeführt, um die Gleichgewichts-Konfiguration X_0 nicht zu verändern. Anschliessend wird das nichtlineare Gleichungssystem (40) nach den V_l aufgelöst.

2.3.4 Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss

Die Monte-Carlo-Methode und die inverse Monte-Carlo-Methode liefern, im Rahmen des vorgegebenen Modells für die Hamiltonfunktion, exakte Zusammenhänge zwischen den Wechselwirkungen und den Korrelationen. Daneben existieren approximative analytische Beziehungen, von denen diejenige von Clapp und Moss [16] wohl am häufigsten gebraucht wird. Zur Herleitung ihrer Formel benützen Clapp und Moss eine Entwicklung von $\langle \alpha_l \rangle_{th}$ nach Ausdrücken der Form

$$\left\langle \left[\frac{1}{k_B T} \sum_m V_m (\sigma_m^i - c_i) \sigma_l^j \right]^n \right\rangle_{th}$$

und berücksichtigen im Sinne einer Hochtemperaturnäherung nur den in $1/k_B T$ linearen Term ($n = 1$). Das Resultat lautet nach Einführung der fouriertransformierten Größen $\tilde{V}(\underline{q}) = \sum_l V_l \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_{0l})$ und $\tilde{\alpha}(\underline{q}) = \sum_l \alpha_l \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_{0l})$, wobei $\tilde{\alpha}(\underline{q})$ die Nahordnungsintensität in Laue-Einheiten ist:

$$\tilde{\alpha}(\underline{q}) = \frac{C}{1 + 2c_A c_B \tilde{V}(\underline{q})/k_B T} \quad (41)$$

Dabei ist C eine Normierungskonstante, welche sich aus der Forderung

$$\frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \tilde{\alpha}(\underline{q}) = \alpha_0 \equiv 1 \quad (42)$$

ergibt (v_{BZ} ist das Volumen der ersten Brillouinzone):

$$C = \left[\frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \frac{1}{1 + 2c_A c_B \tilde{V}(\underline{q})/k_B T} \right]^{-1} \quad (43)$$

Die Auflösung von (41) nach $\tilde{V}(\underline{q})$ liefert

$$\tilde{V}(\underline{q}) = \frac{k_B T \{C - \tilde{\alpha}(\underline{q})\}}{2c_A c_B \tilde{\alpha}(\underline{q})} \quad (44)$$

was die Berechnung der Paarwechselwirkungen V_l aus den gemessenen Nahordnungsparametern α_l ermöglicht. Eine besondere Betrachtung verdient in Gl. (44) die Konstante C , denn nun ist $\tilde{\alpha}(\underline{q})$ gegeben, welches (bei einer exakten Messung) die Normierungsbedingung (42) a priori erfüllt, und für jede Wahl von C in Gl. (44) gilt trivialerweise Gl. (43). Die gelegentlich in der Literatur (z.B. [24]) anzutreffende Normierung

$$\frac{1}{v_{BZ}} \int_{1.BZ} d^3 q \tilde{V}(\underline{q}) = V_0 \equiv 0 \quad (45)$$

