

А.Ю.Захаров, М.И.Бичурин

ОБОБЩЕННАЯ РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЧАСТИЦ С ВНУТРЕННИМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Институт электронных и информационных систем НовГУ, Anatoly.Zakharov@novsu.ru

The paper contains the generalization of usual lattice model of multicomponent systems. The generalization is related to account the following factors: 1. The short-range parts of interatomic repulsions. These repulsions are not identical for different pairs of atoms, therefore it is impossible to take into account the repulsions by means of usual ideal lattice introduction. 2. The long-range interatomic potentials take into account by means of effective fields approximation. 3. The presence the interatomic potentials depending on some inner degrees of freedoms such as atomic electric and/or magnetic momentum. The Helmholtz free energy functional in the generalized lattice model is reduced to the Ginzburg—Landau—Cahn—Hilliard-like (GLCH) form. The connection between the interatomic potentials characteristics and the parameters of the GLCH-like functional is obtained. The equations for both full and partial equilibrium distributions of the species in multicomponent systems are derived.

Ключевые слова: слоистые многокомпонентные системы, модели Гинзбурга — Ландау — Кана — Хилларда

Введение

Проблема количественного описания микрогетерогенных многокомпонентных структур интересна в теоретическом плане и чрезвычайно важна в приложениях. При построении теории этих структур возникает целый ряд трудностей, обусловленных отсутствием конструктивных методов анализа реалистичных моделей вещества из «первых принципов». Поэтому приходится довольствоваться разработкой феноменологических моделей. Примером таких моделей являются модели Гинзбурга — Ландау [1], Кана — Хилларда [2-4], различные варианты решеточных и ячеечных моделей [5,6].

Представление о существовании некоторой идеальной решетки, по узлам которой распределены атомы компонентов, позволяет учесть короткодействующее отталкивание между атомами, но не позволяет учесть различия в атомных размерах компонентов. Модели Гинзбурга — Ландау и Кана — Хилларда содержат феноменологические параметры, связь которых с реальными физическими характеристиками компонентов и их взаимодействий остается скрытой.

Таким образом, актуальна проблема создания модели многокомпонентных систем, в которой в явном виде учитываются следующие особенности реальных многокомпонентных систем.

1. Существование короткодействующих отталкивающих межатомных потенциалов. При этом существенно, что короткодействующие части потенциалов различных пар атомов могут заметно отличаться друг от друга.

2. Существование дальнедействующих частей межатомных потенциалов. Дальнедействующие части межатомных потенциалов порождают локальные силовые поля, оказывающие влияние на скорость и направление элементарных процессов в системе.

3. Межатомные потенциалы в общем случае могут зависеть от внутренних степеней свободы атомов компонентов (дипольных и магнитных моментов атомов).

4. В случае неоднородных сред в системе возникают механические напряжения и смещения атомов, обусловленные рассогласованием решеточных констант сосуществующих фаз, слоев или неодно-

родностей всех типов [7]. Здесь следует подчеркнуть, что первопричиной и механических напряжений, и смещений атомов являются межатомные взаимодействия. Поэтому при корректном учете межатомных взаимодействий нет необходимости в рукотворном введении искажений и механических напряжений.

Обобщенная решеточная модель (ОРМ) многокомпонентных конденсированных систем, предложенная в работах [8,9], позволяет учесть как различия атомных размеров компонентов (т.е., короткодействующих частей межатомных потенциалов), так и дальнедействующие части межатомных потенциалов. Равновесные распределения компонентов в рамках ОРМ [8] описываются системой нелинейных интегральных уравнений, использование которых для расчетов равновесий довольно затруднительно. В работах [10,11] показано, что ОРМ допускает приведение к моделям типа Гинзбурга — Ландау — Кана — Хилларда (ГЛКХ). При этом параметры теорий ГЛКХ непосредственно выражаются через характеристики компонентов и их взаимодействий.

Данная работа содержит дальнейшее развитие ОРМ с целью учета внутренних степеней свободы (дипольных и магнитных моментов) атомов компонентов.

Обобщенная решеточная модель:
основные соотношения

Короткодействующее отталкивание между атомами приводит к ограничению *сверху* на локальные плотности $n_i(r)$ каждого из компонентов ($i = 1 \div m$, m — число компонентов). Поскольку локальная доля объема, занятая i -м компонентом, составляет $\omega_i n_i(r)$, то условие занятости каждого элемента пространства частицей какого-либо из компонентов системы представляется в виде

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(r) - 1 = 0, \quad (1)$$

где ω_i — предельное значение обратной плотности числа частиц, имеющее размерность объема и отождествляемое далее с собственным атомным (удельным) объемом i -го компонента.

Соотношение (1) является дополнительным условием, при котором минимизируется свободная энергия. Поскольку тем самым короткодействующая часть потенциалов уже учтена, то в свободную энергию должна быть включена только дальнедействующая часть межатомных взаимодействий, получаемая из настоящих потенциалов обрезанием короткодействующих частей, т.е.

$$K_{ij}(r) = \begin{cases} W_{ij}(r), & |r| \geq a_{ij}, \\ 0, & |r| < a_{ij}, \end{cases}$$

где $W_{ij}(r)$ — «истинный» межатомный потенциал взаимодействия атомов i -го и j -го компонентов, а параметры «обрезания» a_{ij} связаны с удельными объемами компонентов соотношениями

$$a_{ij} \equiv \left[(\omega_i)^{1/3} + (\omega_j)^{1/3} \right].$$

Условие упаковки (1) не является единственным условием, при котором минимизируется функционал свободной энергии. Требуется еще фиксировать число частиц N_i каждого из компонентов:

$$\int_{(V)} n_i(r) dr - N_i = 0. \quad (2)$$

Экстремум термодинамических потенциалов в системе при отсутствии химических реакций и в пренебрежении термическими дефектами следует искать при дополнительных условиях (1) и (2).

Конфигурационную часть свободной энергии системы выберем в виде

$$\begin{aligned} U_c = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} K_{ij}(r-r') n_i(r) n_j(r') dr dr' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} Q_{ij}(r-r') n_i(r) n_j(r') (D_i(r) \cdot D_j(r')) dr dr' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} R_{ij}(r-r') n_i(r) n_j(r') (M_i(r) \cdot M_j(r')) dr dr' + \quad (3) \\ & + \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} S_{ij}(r-r') n_i(r) n_j(r') (D_i(r) \cdot M_j(r')) dr dr', \end{aligned}$$

где $D_i(r)$ и $M_i(r)$ — электрический дипольный и магнитный моменты атома i -го компонента, находящегося в точке r ; $K_{ij}(r-r')$, $Q_{ij}(r-r')$, $R_{ij}(r-r')$, $S_{ij}(r-r')$ — соответствующие парные межатомные потенциалы.

Тогда свободная энергия Гельмгольца F системы, находящейся во внешних электрическом $E(r)$ и магнитном $H(r)$ полях, имеет вид

$$F = U_c + T \sum_{i=1}^m \int_{(V)} n_i(r) \ln \left(\frac{n_i(r)}{n(r)} \right) dr, \quad (4)$$

где последнее слагаемое представляет собой энтропийный член; T — абсолютная температура в энергетических единицах; $n(r) = \sum_{j=1}^m n_j(r)$ — суммарная плотность числа частиц.

Равновесное распределение компонентов определяется из требования минимума свободной энергии Гельмгольца (4) при наличии условий (1), (2), а также условий, накладываемых на абсолютные значения дипольных и магнитных моментов атомов всех компонентов:

$$(D_i(r))^2 - D_i^2 = 0; \quad (M_i(r))^2 - M_i^2 = 0.$$

Последние условия означают, что внешние поля могут изменять пространственные ориентации атомных магнитных и электрических моментов, но не их абсолютные значения.

Для минимизации свободной энергии при указанных условиях введем функционал Лагранжа

$$\begin{aligned} L = & F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int_{(V)} n_i(r) dr - N_i \right] - \sum_{i=1}^m \int_{(V)} \frac{\lambda_i(r)}{2} [(D_i(r))^2 - D_i^2] - \\ & - \sum_{i=1}^m \int_{(V)} \frac{\nu_i(r)}{2} [(M_i(r))^2 - M_i^2] - \int_{(V)} \Psi(r) \left(\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(r) - 1 \right) dr, \end{aligned}$$

зависящий от функций $n_i(r)$, $D_i(r)$, $M_i(r)$ и неопределенных множителей Лагранжа μ_i , $\lambda_i(r)$, $\nu_i(r)$, $\Psi(r)$. Необходимое условие экстремума свободной энергии — равенство нулю функциональных производных по $n_i(r)$, $D_i(r)$, $M_i(r)$, $\lambda_i(r)$, $\nu_i(r)$, $\Psi(r)$ и частных производных по μ_i от функционала Лагранжа. Это условие приводит к системе уравнений, определяющих равновесное распределение компонентов, а также локальных электрических и магнитных моментов компонентов с учетом межатомных потенциалов и внешних электрического и магнитного полей.

В настоящее время не существует эффективных методов решения интегральных уравнений с потенциалами $K_{ij}(r)$, $Q_{ij}(r)$, $R_{ij}(r)$ общего вида. Однако при определенных условиях эта система интегральных уравнений может быть сведена к системе дифференциальных уравнений в частных производных, содержащей вместо перечисленных потенциалов $K_{ij}(r)$, $Q_{ij}(r)$, $R_{ij}(r)$ несколько их интегральных характеристик.

Переход к приближению типа Гинзбурга — Ландау — Кана — Хилларда

В системе имеется три характерных масштаба размеров: атомные размеры a_0 , радиус действия дальнедействующих частей межатомных потенциалов r_0 и расстояние b_0 , на которых заметно изменяются локальные плотности компонентов и дипольные и магнитные моменты их атомов. Положим, что из трех этих величин наибольшей является b_0 :

$$a_0 \leq r_0 \ll b_0$$

С учетом этого обстоятельства функции $n_i(r')$, $D_i(r')$, $M_i(r')$ в выражении для конфигурационной части (3) свободной энергии могут быть разложены в окрестности точки r по степеням $(r-r')$. Ограничиваясь членами второго порядка, получим

$$\begin{aligned}
F = \int_{(V)} & \left\{ -\frac{1}{12} \sum_{i,j=1}^m [K_{ij}^{(2)} (\nabla n_i(r) \cdot \nabla n_j(r)) + \right. \\
& + Q_{ij}^{(2)} (\nabla [D_i^\alpha(r) n_i(r)] \cdot \nabla [D_j^\alpha(r) n_j(r)]) + \\
& + R_{ij}^{(2)} (\nabla [M_i^\alpha(r) n_i(r)] \cdot \nabla [M_j^\alpha(r) n_j(r)]) + \\
& \left. + S_{ij}^{(2)} (\nabla [D_i^\alpha(r) n_i(r)] \cdot \nabla [M_j^\alpha(r) n_j(r)]) \right\} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m [K_{ij}^{(0)} + Q_{ij}^{(0)} (D_i(r) \cdot D_j(r)) + \\
& + R_{ij}^{(0)} (M_i(r) \cdot M_j(r)) + S_{ij}^{(0)} (D_i(r) \cdot M_j(r))] n_i(r) n_j(r) + \\
& + \sum_{i=1}^m \left[(E(r) \cdot D_i(r)) + (H(r) \cdot M_i(r)) + T \ln \left(\frac{n_i(r)}{n(r)} \right) \right] n_i(r) \Bigg\} dr,
\end{aligned} \quad (5)$$

где параметры $K_{ij}^{(p)}, Q_{ij}^{(p)}, R_{ij}^{(p)}, S_{ij}^{(p)}$ — интегральные характеристики межатомных потенциалов, образующиеся по правилу $K_{ij}^{(p)} = \int_{(V)} K_{ij}(r) |r|^p dr$, $p = 0; 2$;

$D_i^\alpha(r), M_i^\alpha(r)$ — компоненты ($\alpha = 1, 2, 3$) векторов $D_i(r), M_i(r)$ соответственно.

Функционал (5) имеет форму, подобную функционалу Гинзбурга — Ландау — Кана — Хилларда, но в отличие от последнего это выражение не ограничено членами конечных степеней по параметру порядка, и все параметры в нем имеют прозрачную физическую интерпретацию.

Заключение

Функционал свободной энергии Гельмгольца в обобщенной решеточной модели многокомпонентных конденсированных систем приведен к функционалу типа Гинзбурга — Ландау — Кана — Хилларда с учетом короткодействующих отталкивающих частей и плавных дальнедействующих частей межатомных потенциалов. Приняты во внимание также взаи-

модействия, зависящие от внутренних степеней свободы атомов (электрические и магнитные моменты). Преимущества полученного функционала (5) перед обычным ГЛКХ заключаются в следующем.

1. Он не содержит никаких неизвестных функций общего вида (типа межатомных потенциалов $K_{ij}(r), Q_{ij}(r), R_{ij}(r), S_{ij}(r)$); вместо них содержится конечное число их простых характеристик — числовых параметров $K_{ij}^{(p)}, Q_{ij}^{(p)}, R_{ij}^{(p)}, S_{ij}^{(p)}$.

2. Обратные задачи — нахождение параметров теории из экспериментальных данных (к примеру, из диаграмм состояния) — вполне реализуемы для полученного функционала.

3. Он допускает применение для анализа микронеоднородных состояний систем, включая многослойные системы, для которых существенны неполное термодинамическое равновесие, наличие пространственных затруднений на границах раздела микрофаз (misfits).

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995. 606 с.
2. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. Vol.28. No.2. P.258-267.
3. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1959. Vol.30. No.5. P.1121-1124.
4. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1959. Vol.31. No.3. P.688-699.
5. Khachaturyan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids. N.Y.: Wiley, 1983. 448 p.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
7. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981. 296 с.
8. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С.173.
9. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // ФММ. 1985. Т.59. №2. С.261.
10. Zakharov A.Yu., Loginova O.V. // Journal of Molecular Liquids. 2005. Vol.120. No.1-3. P.31-34.
11. Zakharov A.Yu. // Solid State Phenomena. 2008. Vol.138. P.347-354.