

А.Ю.Захаров, В.В.Лебедев

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

The system of equations for description of rearrangement processes in multicomponent condensed solutions is obtained. These equations are transformed to local form. The metastability edges of solutions are derived.

1. Введение

К числу часто используемых моделей конденсированного состояния относятся решеточные модели (для примера [1,2]), основанные на предположении, что атомы распределены в узлах некоторой решетки. Существует большое число моделей, развитых для описания как равновесных, так и неравновесных свойств многокомпонентных конденсированных систем. При этом наиболее существенные недостатки таких моделей хорошо известны:

1. Существование идеальной решетки, независимо от размеров атомов компонентов.
2. Использование распределения Ферми-подобной формы функции распределения для средних чисел заполнения не имеет серьезного теоретического основания.

Основные идеи, относящиеся к *обобщенной решеточной модели* (ОРМ), были опубликованы в работах [3-6]. Данная работа содержит описание процессов переноса в ОРМ в переходе к приближению Гинзбурга — Ландау. Подобный метод позволяет принять во внимание следующее:

- 1) короткодействующую часть потенциала взаимодействия посредством принципа плотной упаковки,
- 2) учет дальнедействующей части потенциала путем среднеполевого приближения,
- 3) переход от ОРМ к теории Гинзбурга — Ландау с четким определением параметров теории.

Все полученные результаты сформулированы в рамках общего аппарата и физической модели. Все приближения имеют четкий физический смысл, хорошо обоснованы и имеют четкие границы применимости.

2. Термодинамика обобщенной решеточной модели

Положим, что короткодействующая часть межатомных потенциалов может быть учтена путем введение ограничений *сверху* на локальную плотность $n_i(\mathbf{r})$ каждого из компонентов $i = 1, \dots, m$, m — число компонентов:

$$n_i(\mathbf{r}) \leq \frac{1}{\omega_i}, \quad (1)$$

где ω_i — предельное значение обратной плотности числа частиц, отождествляемое далее с собственным атомным (удельным) объемом i -го компонента. Локальная доля объема, занятая i -м компонентом, составляет $\omega_i n_i(\mathbf{r})$, поэтому условие занятости всего пространства частицей какого-либо компонента системы можно представить в виде (*условие плотной упаковки*)

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0. \quad (2)$$

При сохранении числа частиц N_i каждого из компонентов должно выполняться следующее условие:

$$\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \quad (3)$$

Таким образом, при отсутствии химических реакций и в пренебрежении термическими дефектами в конденсированной системе, независимо от формы модельного выражения для термодинамических потенциалов, экстремум последних должен отыскиваться при дополнительных условиях (2),(3).

Свободную энергию Гельмгольца F представим в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln\left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}\right) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

здесь первое слагаемое представляет собой конфигурационную часть свободной энергии, второе — энтропийный член, T — абсолютная температура в энергетических единицах (по-

стоянная Больцмана $k_B = 1$), $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r})$ — суммарная плотность числа частиц.

Для нахождения равновесного распределения компонентов минимизируем с учетом условий (2) и (3) функционал Лагранжа

$$L(\{n_i(\mathbf{r})\}, \{\Psi(\mathbf{r}), \mu_i\}) = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i \right] - \int_{(V)} \Psi(\mathbf{r}) \left[\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right],$$

зависящий от функций $n_i(\mathbf{r})$, $\Psi(\mathbf{r})$ и параметров μ_i (все они появляются как неопределенные множители). Необходимое условие экстремума свободной энергии приводит к следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} T \ln\left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}\right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \mu_i, \\ \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Равновесное распределение компонентов удовлетворяет этой системе *нелинейных интегральных* уравнений. Отметим, что все компоненты входят в эту систему уравнений совершенно равноправным образом. Здесь, надо подчеркнуть, функции $K_{ij}(\mathbf{r})$, входящие в свободную энергию Гельмгольца, не являются «настоящими» межатомными потенциалами, поскольку введение собственных атомных объемов ω_i запрещает сближение атомов на расстояния, меньшие $a_{ij} \approx [(\omega_i)^{1/3} + (\omega_j)^{1/3}]$. Функции $K_{ij}(\mathbf{r})$ — это *дальнодействующие части* реальных межатомных потенциалов, получающиеся отсечением сингулярных частей потенциалов:

$$K_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} W_{ij}(\mathbf{r}), & |\mathbf{r}| \geq a_{ij} \\ 0 & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

здесь $W_{ij}(\mathbf{r})$ — «настоящий» межатомный потенциал. Таким образом, короткодействующая (сингулярная) часть межатомных потенциалов не дает прямого вклада в термодинамические свойства систем, а проявляется через собственные атомные объемы компонентов.

3. Процессы перестройки в обобщенной решеточной модели

Для рассмотрения процессов перестройки будем полагать, что в неравновесности связи между термодинамическими величинами сохраняют свою форму, однако помимо за-

висимости от координат будут также зависеть и от времени. Отметим, что координаты здесь понимаются в гидродинамическом смысле, т.е. как координаты некоторого физически малого объема. При этом будем полагать, что внутри каждого такого физически малого объема установилось локальное равновесие, хотя в целом система находится в неравновесном состоянии. В этом случае для описания процессов перестройки можно воспользоваться линейной термодинамикой неравновесных состояний, в которой зависимость потока величины \mathbf{J} пропорциональна движущейся силе \mathbf{F} :

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = L\mathbf{F}(\mathbf{r}, t).$$

При описании процессов перестройки будем считать, что механическое и термическое равновесие уже установилось, и система остается в химически неравновесном состоянии, что справедливо, к примеру, для твердых растворов. В этом случае процессы перестройки можно описать гидродинамическим уравнением неразрывности, а движущими силами в данном случае являются градиенты химических потенциалов.

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = -\sum_{j=0}^m L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right), \quad (6)$$

здесь $\mu_i(\mathbf{r}, t)$ определяется формулами (5); L_{ij} — коэффициенты Онзагера; $-\nabla \left(\frac{\mu_i(\mathbf{r}, t)}{T} \right)$ — обобщенные термодинамические силы.

Необходимо отметить и тот факт, что потоки компонентов $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ не являются независимыми величинами. Вследствие того, что в процессе эволюции любое изменение каждого из компонентов должно компенсироваться изменением других, мы получим следующее соотношение между потоками:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Это соотношение позволяет нам исключить член $-\nabla \left(\frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{T} \right)$ из системы уравнений эволюции многокомпонентной системы, получаемой из (5) и (6), что в итоге приводит к замкнутой системе уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ \sum_j L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right) - \omega_j \frac{\sum_{s,s'} \omega_s L_{s,s'} \nabla \left(\frac{\mu_{s'}^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right)}{\sum_{s,s'} L_{s,s'} \omega_s \omega_{s'}} \right] \right\}, \quad (7)$$

$$\text{где } \mu_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) = T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'. \quad (7a)$$

Система уравнений (7) описывает эволюцию распределения компонентов в многокомпонентной системе, принимая в расчет как короткодействующую часть потенциала межатомных взаимодействий, так и дальнедействующую. Качественный анализ данных уравнений показывает, что они описывают как процессы гомогенизации (диффузионные процессы), так и процессы формирования новой фазы (зарождения и роста зародышей). К сожалению, данная система уравнений содержит набор функций общего вида, описывающих межатомные потенциалы $K_{ij}(\mathbf{r})$. Более того, это система нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Удовлетворительной теории решения подобных уравнений, приспособленной под практические нужды, пока что нет. Это означает необходимость сведения (пусть и с некоторой потерей физической общности) данной системы к более реалистичной для решения форме.

4. Приближение Гинзбурга — Ландау

В системе имеется три характерных масштаба размеров: атомные размеры a_0 , радиус действия дальнедействующих частей межатомных потенциалов r_0 и расстояния b_0 , на которых заметно изменяются локальные плотности компонентов. Положим, что из трех этих величин наибольшей является b_0 : $a_0 \leq r_0 \ll b_0$. С учетом этого обстоятельства преобразуем выражение для конфигурационной части энергии в (4).

Полагая, что $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll b_0$, найдем:

$$n(\mathbf{r}') \approx n(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^3 \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial x_s} (x'_s - x_s) + \frac{1}{2} \sum_{s,s'=1}^3 \frac{\partial^2 n(\mathbf{r})}{\partial x_s \partial x_{s'}} (x'_s - x_s)(x'_{s'} - x_{s'}) \quad (8)$$

(здесь x_s и x'_s — декартовы координаты векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' соответственно). Подставим (8) в (4) и проинтегрируем по \mathbf{r}' ; а так как все потенциалы $K_{ij}(\mathbf{r})$ центральны, то все нечетные моменты потенциалов равны нулю. В итоге получим:

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12} \sum K_{ij}^{(2)} (\nabla n_i(\mathbf{r}), \nabla n_j(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum K_{ij}^{(0)} n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}) + T \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) \right\}, \quad (9)$$

где параметры $K_{ij}^{(p)}$ — некоторые интегральные характеристики межатомных потенциалов

$$K_{ij}^{(p)} = \int K_{ij}(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'|^p d\mathbf{r}'.$$

Функционал (9) имеет форму, подобную функционалу Гинзбурга — Ландау, но в отличие от последнего это выражение, во-первых, не ограничено членами конечных степеней по параметру порядка, а во-вторых, все параметры в нем имеют прозрачную физическую интерпретацию.

Проводя, аналогично вышеописанному, процедуру минимизации функционала (9), получим систему уравнений для распределения компонентов:

$$\begin{cases} \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r}, t) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}, t) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}, t) - \mu_i(\mathbf{r}, t) = 0, \\ \int n_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - N_i = 0, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}, t) - 1 = 0 \end{cases}$$

(Δ — оператор Лапласа).

Действуя далее аналогичным образом, получим «новое» выражение для локальных химических потенциалов $\mu_i^{(0)}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mu_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) = T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r}, t). \quad (10)$$

В итоге интегральные члены в (7а) сведены к дифференциальной форме, а система уравнений (7) после подстановки (10) не содержит интегральных членов и представляет собой систему чисто дифференциальных уравнений. При этом выражение (10) имеет ряд преимуществ перед более точной формулой (7а) при подстановке в систему уравнений (7):

а) выражение (10) не содержит никаких неизвестных функций общего вида (типа межатомных потенциалов $K_{ij}(\mathbf{r})$); вместо них содержится конечный набор их числовых характеристик $K_{ij}^{(p)}$;

б) анализ и решение системы дифференциальных уравнений несравненно проще, нежели системы интегро-дифференциальных уравнений;

с) обратная проблема — определение параметров теории из экспериментальных данных — безмерно сложна для системы интегро-дифференциальных уравнений с (7а), но вполне реалистична для системы дифференциальных уравнений с конечным множеством параметров $K_{ij}^{(p)}$.

Отметим тот факт, что при использовании выражения (10) для локальных химических потенциалов система (7) представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений четвертого порядка. В самом деле, в выражении (10) уже содержится вторая производная по координате, а последовательное взятие градиента и дивергенции добавит еще два порядка к производной.

Сложность итоговой системы уравнений зависит также от вида коэффициентов Онзагера. В частном случае (когда L_{ij} являются набором констант) (7) включает в себя систему вида

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H_{ij} \Delta(\Delta n_j(\mathbf{r}, t)) + D_{ij} \Delta n_j(\mathbf{r}, t),$$

где D_{ij} и H_{ij} — некоторые коэффициенты диффузии.

Система данного типа была получена Фишером в [7] исходя из качественных соображений в задаче о диффузии вблизи точки фазового перехода, что также подтверждает возможность описания фазовых превращений системой (7).

5. Граница метастабильности многокомпонентной конденсированной системы

Прежде всего конкретизируем вид коэффициентов Онзагера. Будем считать, что последние имеют вид

$$L_{ij} = D_i n_i(\mathbf{r}, t) \delta_{ij},$$

где δ_{ij} — символ Кронекера. Подобный вид коэффициентов Онзагера приводит к тому, что «исчезают» недиагональные элементы матрицы. Практически всегда недиагональными элементами матрицы Онзагера пренебрегают, считая их (и их вклады) малыми, но это пренебрежение нуждается в серьезном обосновании. В обобщенной решеточной модели, как было показано выше, учет влияния остальных компонентов на выбранный осуществляется в выражении для химических потенциалов (7а) или (10), а потому одним из несомненных плюсов ОРМ является физическая легитимность работы в диагональном приближении.

Как известно, в системе возможен фазовый переход первого рода, если она устойчива по отношению к бесконечно малым флуктуациям, но неустойчива к конечным, и фазовый переход второго рода, если система неустойчива по отношению к бесконечно малым флуктуациям. Рассмотрим условия неустойчивости системы к бесконечно малым флуктуациям. Для этого будем полагать, что все локальные плотности всех компонентов системы флуктуируют около некоторых равновесных положений:

$$n_i(\mathbf{r}, t) \approx n_i^{(0)} + \varepsilon \cdot f_i(\mathbf{r}, t), \quad \varepsilon \ll 1.$$

Будем также полагать, что для коэффициентов самодиффузии справедливо разложение вида

$$D_i = D_i^{(0)} + \varepsilon \cdot D_i^{(1)},$$

подобное разложение формально можно получить, считая, что коэффициент самодиффузии i -го компонента зависит только от его локальной плотности.

Линеаризуем систему (7) по ε и получим линейную относительно $f_i(\mathbf{r}, t)$ систему дифференциальных уравнений четвертого порядка:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = D_i^{(0)} \Delta f_i - D_i^{(0)} \frac{n_i}{n} \Delta \tilde{f} + T^{-1} \Delta(\mathfrak{R}) + \frac{1}{A} \sum \omega \cdot D_{(k)}^{(0)} \Delta f_k + D_k^{(0)} \cdot \omega_k \frac{n_k}{n} \Delta \tilde{f} + T^{-1} \Delta(\mathfrak{R}),$$

где $\tilde{f} = \sum_k f_k$, $\mathfrak{R} = K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}') + K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r})$, $A = \sum_{ss'} L_{ss'} \omega_s \omega_{s'}$,

Осуществим преобразование Фурье $f(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\mathbf{r}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{p}, t) \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r})$ по пространственным координатам и получим линейную относительно $\tilde{f}_i(\mathbf{p}, t)$ систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{f}_i(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = & D_i^{(0)} P^2 \tilde{f}_i(\mathbf{p}, t) - D_i^{(0)} \frac{n_i}{n} P \tilde{f}(\mathbf{p}, t) + T^{-1} K_{ij}^{(0)} P^2 \tilde{f}_j(\mathbf{p}, t) + T^{-1} K_{ij}^{(2)} P^4 \tilde{f}_j(\mathbf{p}, t) + \\ & + \frac{1}{A} \sum_k \omega \cdot D_{(k)}^{(0)} \tilde{f}_k(\mathbf{p}, t) + D_k^{(0)} \cdot \omega_k \frac{n_k}{n} \Delta \tilde{f}(\mathbf{p}, t) + T^{-1} \left(K_{kj}^{(0)} P^2 \tilde{f}_j(\mathbf{p}, t) + K_{kj}^{(2)} P^4 \tilde{f}_j(\mathbf{p}, t) \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где $P = |\mathbf{p}|$, $\tilde{f}(\mathbf{p}, t) = \sum_{i=1}^m \tilde{f}_i(\mathbf{p}, t)$ — Фурье-трансформанты $f_i(\mathbf{r}, t)$. Решение системы имеет

вид

$$\tilde{f}(\mathbf{p}, t) = \tilde{f}(\mathbf{p}, 0) \exp(\alpha P t).$$

Эта подстановка приводит к появлению линейной относительно α однородной системы алгебраических уравнений. Характеристическое уравнение относительно α находится из условия

$$\det M = 0, \quad (12)$$

где M — матрица коэффициентов системы (11). Решением данного уравнения является совокупность корней $\{\alpha_i(\mathbf{p}, t)\}$. Однородное распределение компонентов квазиравновесной системы становится неустойчивым в «малом», если реальная часть хотя бы одного из корней (12) становится больше нуля при каком-либо выборе параметра \mathbf{p} .

Граница устойчивости согласно [3] имеет вид

$$\max_p \alpha(\mathbf{p}, T) = 0, \quad (13)$$

однако поскольку $\alpha = 0$ всегда является корнем уравнения

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \cdot \tilde{f}_i(\mathbf{p}, t) = 0,$$

то на границе (13) является двукратным корнем. Отсюда уравнение границы метастабильности имеет вид

$$\min_p \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \det M \right]_{\alpha=0} = 0.$$

6. Выводы

1). Выведена система интегро-дифференциальных уравнений, описывающая процессы перераспределения компонентов в многокомпонентных конденсированных системах. Учтены как дальнедействующие, так и короткодействующие части межатомных потенциалов.

2). Полученная нелокальная система уравнений приведена к локальной форме.

3). Получено уравнение для границы метастабильности в многокомпонентной системе.

-
1. Israel R.B. Convexity in the Theory of Lattice Phases. Princeton, New Jersey: Princeton University Press. 1979. LXXXV+. 167 p.
 2. McCoy B.M., Tai Tsun Wu. The Two-Dimensional Ising Model. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press. 1973. 418 p.

3. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С.173.
4. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // ФММ. 1985. Т.59. №2. С.261.
5. Терехов С.В., Корзун Е.Л. // ЖФХ. 1990. Т.64. №5. С.1203.
6. Терехов С.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. №5. С.42.
7. Фишер И.Л. // Проблема многих тел и физика плазмы, Москва, 1968. С.213.