

01

Связь обобщенной решеточной модели растворов с теорией Гинзбурга—Ландау

© А.Ю. Захаров, М.А. Захаров, О.В. Логинова

Новгородский государственный университет, Великий Новгород
E-mail: ayz@novsu.ac.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2003 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2003 г.

Установлено, что обобщенная решеточная модель многокомпонентных конденсированных систем допускает сведение к теории Гинзбурга—Ландау, параметры которой выражаются через характеристики компонентов и их взаимодействия. Найдено условие математической корректности приближения Гинзбурга—Ландау к бинарным системам. В качестве примера рассмотрен концентрационный профиль в бинарном растворе с равными удельными объемами компонентов.

Обобщенная решеточная модель многокомпонентных конденсированных систем, предложенная в работах [1,2] и развитая далее в [3–7], позволяет учесть как различия атомных размеров компонентов (т.е. короткодействующих частей межатомных потенциалов), так и дальнедействующие части межатомных потенциалов. При этом равновесные распределения компонентов в системе описываются системой нелинейных интегральных уравнений, использование которых для расчетов равновесий довольно затруднительно.

Цель данной работы состоит в приведении обобщенной решеточной модели к теории Гинзбурга—Ландау:

1. Обобщенная решеточная модель — основные уравнения. Положим, что короткодействующая часть межатомных потенциалов может быть учтена путем введения ограничений сверху на локальную плотность $n_i(\mathbf{r})$ каждого из компонентов ($i = 1 \div m$, m — число компонентов)

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

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

Локальная доля объема, занятая i -м компонентом, составляет $\omega_i n_i(\mathbf{r})$, поэтому условие занятости каждого элемента пространства частицей какого-либо из компонентов системы может быть представлено в форме

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

Следующий этап — фиксация числа частиц в системе. 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) и (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 (постоянная Больцмана k равна единице), $n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i(\mathbf{r})$ — суммарная плотность числа частиц.

Равновесное распределение компонентов определяется из требования минимума свободной энергии Гельмгольца (4) при наличии условий (2) и (3). Введем функционал Лагранжа

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\{n_i(\mathbf{r})\}, \{\Psi(\mathbf{r})\}, \mu_i) = & F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i \right] \\ & - \int_{(V)} \Psi(\mathbf{r}) \left(\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right), \quad (5) \end{aligned}$$

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 — равенство нулю функциональных производных по $n_i(\mathbf{r})$ и $\Psi(\mathbf{r})$ и обычных частных производных по μ_i от функционала приводят к системе уравнений:

$$\begin{cases} T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \\ \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Равновесное распределение компонентов удовлетворяет этой системе нелинейных интегральных уравнений. Отметим, что все компоненты входят в эту систему уравнений совершенно равноправным образом.

Следует подчеркнуть, что 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

$$a_{ij} \simeq [(\omega_i)^{1/3} + (\omega_j)^{1/3}]. \quad (7)$$

Поэтому функции $K_{ij}(\mathbf{r})$ представляют собой только дальнедействующие части реальных межатомных потенциалов, получающиеся отсечением короткодействующих (т.е. на расстояниях, меньших или порядка a_{ij}) частей потенциалов:

$$K_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} W_{ij}(\mathbf{r}) & \text{при } |\mathbf{r}| \geq a_{ij}, \\ 0 & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (8)$$

здесь $W_{ij}(\mathbf{r})$ — „настоящий“ межатомный потенциал.

Таким образом, в рамках данного подхода короткодействующая (сингулярная) часть межатомных потенциалов не дает прямого вклада в термодинамические свойства систем, а проявляется через собственные атомные объемы компонентов.

2. Переход к теории Гинзбурга–Ландау. В системе имеется три характерных масштаба размеров: атомные размеры a_0 , радиус действия дальнедействующих частей межатомных потенциалов r_0 и расстояние, на которых заметно изменяются локальные плотности компонентов b_0 . Положим, что из трех этих величин наибольшей является b_0 :

$$a_0 \lesssim r_0 \ll b_0. \quad (9)$$

С учетом этого обстоятельства преобразуем выражение для конфигурационной части энергии в (4)

$$F_{config} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} n_j(\mathbf{r}') &\approx n_j(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^3 \frac{\partial n_j(\mathbf{r})}{\partial x_s} (x'_s - x_s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2=1}^3 \frac{\partial^2 n_j(\mathbf{r})}{\partial x_{s_1} \partial x_{s_2}} (x'_{s_1} - x_{s_1})(x'_{s_2} - x_{s_2}) \end{aligned} \quad (11)$$

(здесь через x_s и x'_s обозначены декартовы координаты векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' соответственно).

Подставим (11) в (10) и проинтегрируем по \mathbf{r}' ; поскольку все потенциалы $K_{ij}(\mathbf{r})$ центральны, то все нечетные моменты потенциалов равны нулю. В итоге найдем (после дополнительного интегрирования по частям):

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

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

$$K_{ij}^{(p)} = \int K_{ij}(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'|^p d\mathbf{r}'. \quad (13)$$

Функционал (12) имеет форму, подобную функционалу Гинзбурга–Ландау, но в отличие от последнего это выражение:

- 1) не ограничено членами конечных степеней по параметру порядка;
- 2) все параметры в (12) имеют прозрачную физическую интерпретацию.

Из экстремума этого функционала при дополнительных условиях (2) и (3) легко получить систему уравнений для равновесного распределения компонентов:

$$\begin{cases} \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}) + T \ln\left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}\right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0; \\ \sum_{j=1}^m \omega_j n_j(\mathbf{r}) - 1 = 0; \\ \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0 \end{cases} \quad (14)$$

(Δ — оператор Лапласа).

3. Гетерогенные состояния в бинарном растворе. В качестве простого примера приложения развиваемой теории рассмотрим задачу о концентрационном профиле двухкомпонентного ($m = 2$) раствора с одинаковыми удельными объемами компонентов ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $n(\mathbf{r}) = \text{const} = 1/\omega$). Функционал (12) зависит от одной независимой переменной $y(\mathbf{r}) = \omega n_1(\mathbf{r}) = \frac{n_1(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}$ — локальной мольной доли первого компонента — и имеет вид

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12\omega^2} K^{(2)} (\nabla y(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2\omega^2} [K^{(0)} y^2(\mathbf{r}) - Q^{(0)} y(\mathbf{r}) + K_{22}^{(0)}] + \frac{T}{\omega} [y(\mathbf{r}) \ln y(\mathbf{r}) + (1 - y(\mathbf{r})) \ln(1 - y(\mathbf{r}))] \right\}, \quad (15)$$

где

$$K^{(2)} = \sum_{i,j=1}^2 (-1)^{i+j} K_{ij}^{(2)}, \quad K^{(0)} = \sum_{i,j=1}^2 (-1)^{i+j} K_{ij}^{(0)}, \quad Q^{(0)} = 2K_{22}^{(0)} - K_{12}^{(0)} - K_{21}^{(0)}.$$

Отсюда следует необходимое условие математической корректности приближения (15) Гинзбурга–Ландау для бинарной системы

$$K^{(2)} < 0, \quad (16)$$

поскольку в противном случае функционал (15) неограничен снизу.

Из условия экстремума свободной энергии $\frac{\delta F}{\delta y(\mathbf{r})} = 0$ имеем

$$\frac{1}{6} K^{(0)} \Delta y(\mathbf{r}) + f(y(\mathbf{r})) = 0, \quad (17)$$

где

$$f(y) = K^{(0)} y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln\left(\frac{y}{1-y}\right). \quad (18)$$

Это уравнение описывает равновесное распределение компонентов в бинарном растворе.

3.1. Составы сосуществующих фаз. Необходимым условием существования гетерофазных состояний в системе является немонотонность функции $f(y)$ на промежутке $0 < y < 1$. Действительно, в глубине каждой из фаз $\Delta y(r) = 0$, поэтому функция $f(y)$ обращается в нуль для каждого из составов сосуществующих фаз, что возможно только в случае ее немонотонности.

Элементарное исследование функции $f(y)$ показывает, что при любых значениях параметров $K^{(0)}$, $Q^{(0)}$ и температуры T она имеет по меньшей мере один корень на промежутке $(0; 1)$. Поскольку при появлении новых корней помимо функции $f(y)$ обращается в нуль и ее производная $f'(y)$, то соответствующая критическая точка удовлетворяет системе уравнений относительно неизвестных температуры T и состава y

$$\begin{cases} K^{(0)}y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) = 0, \\ K^{(0)} + \frac{\omega T}{y(1-y)} = 0. \end{cases} \quad (19)$$

После исключения температуры найдем замкнутое уравнение для критического состава

$$\frac{Q^{(0)}}{2K^{(0)}} = y - y(1-y) \ln\left(\frac{y}{1-y}\right). \quad (20)$$

Отсюда следует, что необходимым и достаточным условием существования критической точки (а следовательно — и гетерофазных состояний) в данной модели является выполнение сразу двух неравенств:

$$\begin{cases} K^{(0)} < 0, \\ 0 < \frac{Q^{(0)}}{2K^{(0)}} < 1, \end{cases} \quad (21)$$

первое из которых известно как критерий Горского–Брэгга–Вильямса (ГБВ). Следует особо подчеркнуть, что одного условия ГБВ недостаточно для существования фазового перехода. Система неравенств (21) эквивалентна следующей:

$$\begin{cases} K_{22}^{(0)} - K_{12}^{(0)} < 0, \\ K_{11}^{(0)} - K_{12}^{(0)} < 0 \end{cases} \quad (22)$$

(здесь учтено, что $K_{12}^{(0)} = K_{21}^{(0)}$).

Положим, что условия (22) существования фазового перехода в системе выполнены. Поскольку правая часть уравнения (20) монотонно возрастает на промежутке $0 < y < 1$ и ее значения также заключены между 0 и 1, то в этом случае уравнение имеет единственное решение, которое легко может быть получено численными методами.

Рассмотрим простейший частный случай, для которого уравнение (20) может быть решено аналитически — $K_{11}^{(0)} = K_{11}^{(0)}$. Тогда $y_c = 0.5$, критическая температура T_c связана с y_c соотношением

$$K^{(0)} = -4y_c(1 - y_c)\omega T_c. \quad (23)$$

Исключим $K^{(0)}$ и $Q^{(0)}$ в функции (18). Тогда уравнение, связывающее составы сосуществующих фаз с температурой, приобретает форму

$$f(y) = -4\omega T_c(y - 0.5) + \omega T \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) = 0. \quad (24)$$

При $T < T_c$ это уравнение имеет три корня $y_1 < y_2 < y_3$, причем $y_2 = 0.5$, а $y_1 + y_3 = 1$. При $T \ll T_c$ асимптотическое выражение для y_1, y_3 имеет вид

$$\begin{cases} y_1 \approx \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right), \\ y_3 \approx 1 - \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right). \end{cases} \quad (25)$$

В окрестности критической точки введем безразмерную температуру $\tau = (T_c - T)/T_c$ ($|\tau| \ll 1$) и малый параметр ($\xi = 0.5 - y$) и найдем связь между τ и ξ :

$$4\xi^2 - 3\tau = 0. \quad (26)$$

Этот результат соответствует хорошо известному среднеполевому приближению.

3.2. Концентрационный профиль. Рассмотрим вначале концентрационный профиль для случая плоской границы раздела фаз (ось абсцисс направлена по нормали к поверхности) и температуры, близкой к критической. Переходя от $y(x)$ к переменной $\xi(x) = 0.5 - y(x)$, $|\xi(x)| \ll 1$, приведем уравнение (17) к виду

$$\frac{K^{(2)}}{24\omega T_c} \xi''(x) + \xi(x) \left[-\tau + \frac{4\xi^2(x)}{3} \right] = 0. \quad (27)$$

Это уравнение после понижения порядка существенно упрощается:

$$\frac{K^{(2)}}{24\omega T_c} [\xi'(x)]^2 - \tau \xi^2(x) + \frac{2}{3} \xi^4(x) + C_1 = 0. \quad (28)$$

Константу интегрирования C_1 найдем из условия обращения в нуль величины $\xi'(x)$ в глубине фазы при равновесных значениях составов (26) $C_1 = \frac{3\tau^2}{8}$, после чего уравнение (28) становится предельно простым:

$$\frac{K^{(2)}}{16\omega T_c} [\xi'(x)]^2 + \left(\xi^2(x) - \frac{3\tau}{4} \right)^2 = 0. \quad (29)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\xi(x) = \frac{\sqrt{3\tau}}{2} \operatorname{th} \left[2 \sqrt{\frac{3\tau\omega T_c}{-K^{(2)}}} x \right] \quad (30)$$

(заметим, что параметр $K^{(2)}$ отрицателен, согласно (16), а константа интегрирования положена равной нулю, что связано с произволом в выборе начала координаты x). Отсюда нетрудно найти связь характерной толщины d границы раздела фаз с характеристиками межатомных потенциалов в системе

$$d \simeq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-K^{(2)}}{3\tau\omega T_c}} \propto \tau^{-1/2}. \quad (31)$$

Температурная зависимость d , как и следовало ожидать, соответствует приближению эффективного поля.

4. Заключение. Функционал (4) свободной энергии Гельмгольца в обобщенной решеточной модели многокомпонентных конденсированных систем приведен к функционалу (12) типа Гинзбурга–Ландау. Преимущества последнего заключаются в следующем:

- Выражение (12) не содержит никаких неизвестных функций общего вида (типа межатомных потенциалов $K_{ij}(\mathbf{r})$); вместо них содержится конечное число их простых характеристик — числовых параметров $K_{ij}^{(p)}$ (13).
- Анализ и решение системы уравнений (14) несравненно проще, чем проблема решения системы интегральных уравнений (6).
- Обратные задачи — нахождение параметров теории из экспериментальных данных (к примеру — из диаграмм состояния) — невообразимо трудны для случая системы интегральных уравнений (6), но вполне реализуемы для функционала (12).

• Наконец, решения, основанные на функционале (12), вполне могут быть использованы в качестве начального приближения при решении проблем, относящихся к функционалу (6).

Помимо этого, в работе уточнен критерий Горского–Брэгга–Вильямса существования фазового перехода в бинарной системе, найдены составы сосуществующих фаз при низких ($T \ll T_c$) температурах и рассчитан концентрационный профиль в окрестности критической точки ($|T - T_c| \ll T_c$) бинарного раствора с равными атомными объемами компонентов.

Авторы признательны рецензенту за полезное замечание.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной программы „Университеты России“ (проект УР.01.01.024), Программы Российско-Голландского сотрудничества NWO (проект 047.011.2001.011), Федеральной целевой программы „Интеграция“ (проект Б0056) и РФФИ (проект 03–01–00574).

Список литературы

- [1] Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 173.
- [2] Захаров А.Ю., Терехов С.В. // ФММ. 1985. Т. 59. № 2. С. 261.
- [3] Терехов С.В., Корзун Е.Л. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 5. С. 1203.
- [4] Терехов С.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 5. С. 42.
- [5] Захаров М.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
- [6] Захаров М.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 9. С. 1609.
- [7] Захаров М.А. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. С. 1234.