

Г. С. Бокун, доцент; Р. Н. Ласовский, ассистент; В. С. Вихренко, профессор

КИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

The local equilibrium distribution function is used for the statistical-mechanical description of structural transformation kinetics. The nonequilibrium state is determined by the value of the local chemical potential at lattice sites. Two sublattices are used for introduction of the structure parameter. The mean potentials method for designing the evolution equations is used. The structure parameter relaxation kinetics for ordered and disordered phases is investigated.

Введение. Проблема описания процессов зарождения новой фазы и структурных превращений является важной задачей статистической теории и приобретает особое значение при переходе к рассмотрению наноструктурированных систем. Изучению этой проблемы посвящены многочисленные оригинальные и обзорные работы [1–5]. Ряд интересных результатов получен при использовании упрощений, позволивших дать качественное описание отдельных сторон протекающих процессов [1, 2]. Изучение рассматриваемых явлений с учетом их взаимосвязи является важной задачей.

В настоящей работе развивается статистико-механическая теория, намечающая пути решения упомянутой задачи. На основе полученных ранее результатов [7–9] по расчету равновесных коррелятивных функций представляется возможным прийти к достаточно точному количественному описанию различных динамических процессов.

1. Уравнения эволюции плотностей в структурированной системе. Для рассмотрения структурных переходов используем сложную решетку, состоящую в простейшем варианте из двух простых квадратных подрешеток, образованных соответственно узлами двух типов a и b (рис. 1), где \mathbf{r}_i^a , \mathbf{r}_i^b – радиусы-векторы, определяющие положения узлов; \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , \mathbf{e}_3 , \mathbf{e}_4 – векторы ближайших соседей на решетке.

Для сокращения записей для функций узловых переменных используем обозначения

$$f(\mathbf{r}_i^\alpha) = f_i^\alpha, f(\mathbf{r}_i^\alpha + \mathbf{e}_j) = f_{i+\mathbf{e}_j}^\alpha. \quad (1)$$

Греческие индексы обозначают подрешетки, латинские – пространственные переменные, так что в определениях (1) $\alpha = a, b$.

Как и ранее [5], будем предполагать, что неравновесная функция распределения D_N системы частиц, распределенных по $N_a = N_b$ узлам подрешеток, зависит от времени только через неравновесные химические потенциалы μ_i^α . Задавая динамическое состояние системы набором чисел заполнения n_i^α , принимающих значения 0 или 1, запишем D_N в форме

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ \beta \sum_{\alpha=a}^b \left(\sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\mu_i^\alpha n_i^\alpha - \frac{J}{2} \sum_{j=1}^z n_i^\alpha n_{i+\mathbf{e}_j}^\alpha \right) \right) \right\}, \quad (2)$$

где Z_N – большая статистическая сумма, нормирующая функцию (2) на единицу; $\beta = (k_B T)^{-1}$

– обратная температура; J – энергия взаимодействия частиц, расположенных в двух соседних узлах, принадлежащих разным подрешеткам; z – число ближайших соседей на решетке. Черта над греческим индексом используется для обозначения сопряженной подрешетки: если $\alpha = a$, то $\bar{\alpha} = b$, если $\alpha = b$, то $\bar{\alpha} = a$.

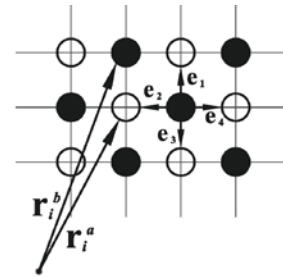


Рис. 1. Схема распределения узлов по подрешеткам

Основываясь [5] на выражении для микроскопического потока из занятого узла \mathbf{r}_j^α в свободный узел $\mathbf{r}_i^{\bar{\alpha}}$

$$\hat{I}_{ji} = w_0 e^{\beta \varepsilon_j^{\bar{\alpha}}} D_N(\dots 1_j^{\bar{\alpha}}, 0_i^\alpha \dots), \quad \varepsilon_j^{\bar{\alpha}} = J \sum_{k=1}^z n_{j+\mathbf{e}_k}^\alpha, \quad (3)$$

для среднего потока в свободный узел $\mathbf{r}_i^{\bar{\alpha}}$ через его общую границу с узлом \mathbf{r}_j^α получим

$$I_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha} = (U_j^{\bar{\alpha}} - U_i^\alpha) F(0_j^{\bar{\alpha}}, 0_i^\alpha). \quad (4)$$

Здесь $F(0_i^\alpha, 0_j^{\bar{\alpha}})$ – неравновесная функция распределения вакансий, равная вероятности двум узлам \mathbf{r}_i^α и $\mathbf{r}_j^{\bar{\alpha}}$ быть не занятыми частицами, и

$$U_i^\alpha = w_0 e^{\beta \mu_i^\alpha}. \quad (5)$$

Скорость изменения средней плотности ρ_i^α частиц в узле \mathbf{r}_i^α определяется условием баланса

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i^\alpha = \sum_{j=1}^z I_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}. \quad (6)$$

В соответствии с выбором неравновесной функции распределения в форме (2) связь между вариацией средней плотности и вариацией химического потенциала имеет вид

$$\frac{\delta \rho_i^\alpha}{\delta \mu_j^\beta} = \langle \delta n_i^\alpha \delta n_j^\beta \rangle_{\text{eq}}, \quad (7)$$

$$\delta n_i^\alpha = n_i^\alpha - \rho_i^\alpha, \quad \mu_i^\alpha = \bar{\mu} + \delta \mu_i^\alpha, \quad (8)$$

где $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ – равновесное усреднение; $\bar{\mu}$ – равновесное значение химического потенциала (в состоянии равновесия химические потенциалы одинаковы в обеих подрешетках).

Соотношения (6) и (7) с учетом (2) образуют замкнутую систему уравнений, определяющую временную эволюцию различных величин в системе со сложной решеткой. Для реализации этой программы необходимо знание корреляционных функций неравновесных состояний, входящих в (4).

Рассмотрим сначала случай малых отклонений от состояния равновесия, когда можно ограничиться линейными слагаемыми по вариациям химического потенциала.

Раскладывая (4) и (5) по $\delta\mu_i^\alpha$, перепишем уравнение (6) в виде

$$\frac{\partial \rho_i^\alpha}{\partial t} = A \sum_{j=1}^z (\delta\mu_{j+i}^{\bar{\alpha}} - \delta\mu_i^\alpha), \quad (9)$$

где

$$A = w_0 F_{\text{eq}}(0, 0) e^{\beta \bar{\mu}}. \quad (10)$$

Здесь $F_{\text{eq}}(0, 0)$ – вероятность того, что в однородной равновесной системе два соседних узла вакантны.

Введем представление о параметре порядка. С этой целью перейдем к новым переменным

$$c_i = \frac{\rho_i^a + \rho_i^{\bar{a}}}{2}, \quad \delta_i = \frac{\rho_i^a - \rho_i^{\bar{a}}}{2}, \quad (11)$$

где c_i – средняя плотность системы; δ_i – параметр порядка.

Для перехода к c_i и δ_i вычтем и сложим уравнения (9) при $\alpha = a, \bar{a}$. После несложных преобразований получим

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{A}{2} \sum_{\alpha=a}^b \sum_{j=1}^z (\mu_{i+e_j}^\alpha - \mu_i^\alpha), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta_i}{\partial t} = & \frac{Az}{2} (\delta\mu_i^a - \delta\mu_i^{\bar{a}}) + \frac{A}{2} \sum_j (\delta\mu_{i+e_j}^b - \delta\mu_i^b) - \\ & - \frac{A}{2} \sum_j (\delta\mu_{i+e_j}^a - \delta\mu_i^a). \end{aligned} \quad (13)$$

Для малых отклонений от положения равновесия в уравнениях (12) и (13) возможен переход к континуальному представлению.

Учитывая, что

$$\sum_{j=1}^z (f_{i+e_j}^\alpha - f_i^\alpha); \quad h^2 \nabla^2 f(\mathbf{r}), \quad (14)$$

представим уравнения (12) и (13) в форме дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial c(t, \mathbf{r})}{\partial t} = \frac{A}{2} \nabla^2 (\mu_r^a + \mu_r^{\bar{a}}), \quad (15)$$

$$\frac{\partial \delta(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -Az (\mu_r^a - \mu_r^{\bar{a}}) - \frac{A}{2} \nabla^2 (\mu_r^a - \mu_r^{\bar{a}}). \quad (16)$$

Здесь использован оператор градиента ∇ .

Содержащиеся в правых частях уравнений (15) и (16) разность и сумму локальных неравновесных потенциалов μ_r^a и $\mu_r^{\bar{a}}$ можно выразить через соответствующие производные от функционала свободной энергии системы $f = f(\rho_i^a, \rho_i^{\bar{a}})$, отнесенной к одному узлу решетки. Используя определения химических потенциалов

$$\mu_i^a = \frac{\partial f}{\partial \rho_i^a}, \quad \mu_i^{\bar{a}} = \frac{\partial f}{\partial \rho_i^{\bar{a}}}, \quad (17)$$

после перехода к переменным, рассчитанным по уравнениям (11), получим

$$\mu_i^a = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \delta_i}, \quad \mu_i^{\bar{a}} = \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial c_i} - \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial \delta_i}. \quad (18)$$

Отсюда следует

$$\mu_i^a - \mu_i^{\bar{a}} = \frac{\partial f}{\partial \delta_i}, \quad \mu_i^a + \mu_i^{\bar{a}} = \frac{\partial f}{\partial c_i}. \quad (19)$$

Переходя в последних соотношениях к континуальному представлению, перепишем уравнения (15) и (16) в виде

$$\frac{\partial c(t, \mathbf{r})}{\partial t} = \frac{A}{2} \nabla^2 \frac{\partial f}{\partial c}, \quad (20)$$

$$\frac{\partial \delta(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -Az \frac{\partial f}{\partial \delta} - \frac{A}{2} \nabla^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \delta} \right). \quad (21)$$

Полученные соотношения являются обобщением уравнений Ландау – Гинзбурга [6] на случай пространственно неоднородных систем.

Если изучаемая система не находится в состоянии, предельно близком к состоянию равновесия, необходимо проводить вычисления, не опирающиеся на разложения в ряды с точностью до линейных слагаемых. В этом случае для расчета коррелятивных функций и локальных химических потенциалов может быть использован метод средних потенциалов [7–9].

2. Применение метода средних потенциалов. Для решения поставленной задачи необходимо обобщить процедуры, изложенные в работах [5, 7–9], на случай наличия двух подрешеток. Унарные функции распределения каждой из подрешеток представим в виде

$$\rho_{n_i}^\alpha = \frac{1}{Q_i^\alpha} M_{n_i}^\alpha \prod_{j \neq i} \chi_j^{\bar{\alpha}\alpha}(n_j), \quad (22)$$

$$\chi_j^{\bar{\alpha}\alpha}(n_j) = e^{-\beta \phi_j^{\bar{\alpha}\alpha}(n_j^\alpha)}, \quad M_{n_i}^\alpha = e^{\beta \mu_i^\alpha n_i}, \quad (23)$$

$$Q_i^\alpha = \sum_{n_i=0}^1 M_{n_i}^\alpha \prod_{j \neq i} \chi_j^{\bar{\alpha}\alpha}(n_j), \quad (24)$$

где $\phi_j^{\bar{\alpha}\alpha}(n_j^\alpha)$ – средний потенциал частицы, фиксированной в узле i подрешетки α в поле частицы, расположенной в узле j подрешетки $\bar{\alpha}$.

Соответственно, для бинарной функции распределения запишем

$$F(n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}) = \frac{1}{Q_i^\alpha Q_j^{\bar{\alpha}}} M_{n_i}^\alpha M_{n_j}^{\bar{\alpha}} \exp(-\beta J n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}) \times \prod_{k \neq i, j}^z \chi_k^{\bar{\alpha}}(n_i^\alpha) \prod_{k \neq i, j}^z \chi_k^\alpha(n_j^{\bar{\alpha}}). \quad (25)$$

Соотношения (22)–(25) применимы к системе с взаимодействием ближайших соседей. В этом случае, с учетом определения (22), выражение для бинарной функции упрощается и принимает вид

$$F(n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}) = \frac{\exp(-\beta J n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}) \rho_{n_i}^\alpha \rho_{n_j}^{\bar{\alpha}} M_{n_i}^\alpha M_{n_j}^{\bar{\alpha}}}{\chi_j^{\bar{\alpha}}(n_i^\alpha) \chi_i^\alpha(n_j^{\bar{\alpha}})}. \quad (26)$$

Для определения функций $\chi_j^{\bar{\alpha}}(n_i^\alpha)$ используем условия

$$\rho_{n_i}^\alpha = \sum_{n_j^{\bar{\alpha}}=0}^1 F(n_i^\alpha, n_j^{\bar{\alpha}}) \quad (27)$$

и в результате получим

$$\chi_j^{\bar{\alpha}}(n_i^\alpha) = \sum_{n_j^{\bar{\alpha}}=0}^1 \exp(-\beta J n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}) \rho_{n_j^{\bar{\alpha}}}^{\bar{\alpha}} / \chi_i^\alpha(n_j^{\bar{\alpha}}). \quad (28)$$

Перейдем к новым функциям

$$\eta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}(n_i) = \frac{\chi_j^{\bar{\alpha}}(n_i^\alpha)}{\chi_j^{\bar{\alpha}}(0_i^\alpha)}, \quad K_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha} = \chi_j^{\bar{\alpha}}(0_i^\alpha) \chi_i^\alpha(0_j^{\bar{\alpha}}) \quad (29)$$

и преобразуем соотношение (28) к форме

$$K_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha} \eta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}(n_i) = \sum_{n_j^{\bar{\alpha}}=0}^1 \frac{\rho_{n_j^{\bar{\alpha}}}^{\bar{\alpha}}}{\eta_{ij}^{\alpha\bar{\alpha}}(n_j)} W_{(n_i n_j)}^{\bar{\alpha}\alpha}, \quad (30)$$

где

$$W_{(n_i n_j)}^{\bar{\alpha}\alpha} = \exp(-\beta J n_i^\alpha n_j^{\bar{\alpha}}). \quad (31)$$

Для сокращения обозначений учтем, что

$$\eta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}(0_i) = 1, \quad (32)$$

и обозначим

$$\eta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}(1_i) = \zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}, \quad W = \exp(-\beta J). \quad (33)$$

В принятых обозначениях запишем следствие из системы уравнений (30):

$$K_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha} = \rho_{0_j}^{\bar{\alpha}} + \frac{\rho_{1_j}^{\bar{\alpha}}}{\zeta_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha}}, \quad K_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha} = \rho_{0_i}^\alpha + \frac{\rho_{1_i}^\alpha}{\zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}} \quad (34)$$

и отметим, что

$$K_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha} = K_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha} = K. \quad (35)$$

В результате приходим к системе уравнений, определяющих функции $\zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}$ и $\zeta_{ji}^{\alpha\bar{\alpha}}$:

$$K \zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha} = \rho_{0_j}^{\bar{\alpha}} + \frac{W \rho_{1_j}^{\bar{\alpha}}}{\eta_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha}}, \quad (36)$$

$$K \zeta_{ij}^\alpha = \rho_{0_i}^\alpha + \frac{W \rho_{1_i}^\alpha}{\zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}}.$$

Система уравнений (36) допускает преобразование к двум независимым уравнениям относительно искомым величин:

$$\rho_{0_i}^\alpha (\zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha})^2 + \zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha} (\rho_{1_i}^\alpha - \rho_{0_j}^{\bar{\alpha}} - W (\rho_{1_j}^{\bar{\alpha}} - \rho_{1_i}^\alpha)) - W \rho_{1_i}^\alpha = 0, \quad (37)$$

$$\rho_{0_j}^{\bar{\alpha}} (\zeta_{ij}^{\alpha\bar{\alpha}})^2 + \zeta_{ij}^{\alpha\bar{\alpha}} (\rho_{1_j}^{\bar{\alpha}} - \rho_{0_i}^\alpha - W (\rho_{1_i}^\alpha - \rho_{1_j}^{\bar{\alpha}})) - W \rho_{1_j}^{\bar{\alpha}} = 0. \quad (38)$$

Решая уравнения (37), (38) относительно величин $\zeta_{ij}^{\bar{\alpha}\alpha}$, находим

$$e^{\beta \mu_i^\alpha} = \frac{\rho_{1_i}^\alpha / \rho_{0_i}^\alpha}{\prod_{j \neq i}^z \zeta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}}, \quad (39)$$

$$F(n_i^\alpha, n_j^{\bar{\alpha}}) = \frac{W_{(n_i n_j)}^{\bar{\alpha}\alpha} \rho_{n_i}^\alpha \rho_{n_j}^{\bar{\alpha}} M_{n_i}^\alpha M_{n_j}^{\bar{\alpha}}}{\eta_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}(n_i) \eta_{ij}^{\alpha\bar{\alpha}}(n_j) K_{ji}^{\bar{\alpha}\alpha}}. \quad (40)$$

Используя (37)–(40), вычисляем величины, определяющие потоки (4), позволяющие, согласно (6), найти изменения плотностей в каждом узле подрешеток a и b исходной решетки. Это и дает возможность исследовать процессы эволюции в рассматриваемой системе.

3. Эволюция параметра порядка в одно-родной системе. Рассмотрим релаксацию параметра порядка в одно-родной системе. При этом плотности чисел частиц одинаковы на всех узлах каждой из подрешеток и, согласно (11), равны

$$\rho_a = c + \delta, \quad \rho_b = c - \delta. \quad (41)$$

В соответствии с соотношением (39):

$$e^{\beta \mu^a} = \frac{c + \delta}{1 - c - \delta} (\zeta^{ba})^{-z}, \quad (42)$$

$$e^{\beta \mu^b} = \frac{c - \delta}{1 - c + \delta} (\zeta^{ab})^{-z}. \quad (43)$$

Согласно соотношению (37):

$$(\zeta^{ba})^2 + \zeta^{ba} \frac{2c - 1 + 2W\delta}{1 - (c + \delta)} - W \frac{c + \delta}{1 - (c + \delta)} = 0 \quad (44)$$

Уравнение для ζ^{ab} получается из (44) после замены на противоположные знаков перед слагаемыми, содержащими δ . Соответственно, функция (40), содержащаяся в выражении (4) для потока, принимает вид

$$F(0, 0) = \frac{(1 - (c + \delta))(1 - (c - \delta))}{K}, \quad (45)$$

$$K = (1 - (c + \delta)) + \frac{c + \delta}{\zeta^{ba}} = (1 - (c - \delta)) + \frac{(c - \delta)}{\zeta^{ab}}. \quad (46)$$

Далее вычитая потоки в (6) при $\alpha = a$, b и учитывая (4) и (11), находим

$$\frac{d\delta}{dt} = w_0 F(0, 0) z (e^{\beta\mu^b} - e^{\beta\mu^a}). \quad (47)$$

Уравнение (47) с учетом уравнений (42)–(46) позволяет рассмотреть эволюцию параметра порядка при различных условиях.

На рис. 2 и 3 представлены результаты численного решения уравнения (47) по алгоритму Эйлера. Релаксационные кривые отражают изменение с течением времени параметра порядка в упорядоченной и неупорядоченной фазах.

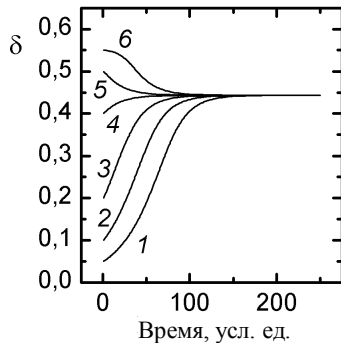


Рис. 2. Релаксация параметра порядка в упорядоченной фазе при температуре $t = 0,95$ и средней концентрации $c = 0,45$. Начальное значение параметра порядка 0,05 (кривая 1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,4 (4); 0,5 (5); 0,55 (6)

Параметр порядка, независимо от начального его значения, с течением времени выходит на равновесное значение (рис. 2). Следует отметить, что начальные значения параметра порядка на кривых 5 и 6 не обладают физическим смыслом, поскольку соответствуют отрицательной концентрации на одной из подрешеток.

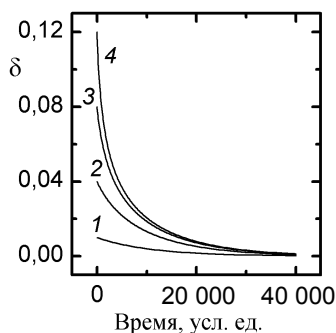


Рис. 3. Релаксация параметра порядка в неупорядоченной фазе при температуре $t = 0,95$ и средней концентрации $c = 0,14$. Начальное значение параметра порядка 0,01 (кривая 1); 0,04 (2); 0,08 (3); 0,12 (4)

В неупорядоченной фазе (рис. 3) параметр порядка стремится к равновесному нулевому значению практически экспоненциально, причем время релаксации примерно на два порядка величины превышает таковое в упорядоченной фазе.

Заключение. Таким образом, использование локально-равновесного распределения на основе локальных химических потенциалов и разбиение решетки на две подрешетки позволили сформулировать уравнения типа уравнений Ландау – Гинзбурга для описания эволюции средней плотности и параметра порядка.

Рассмотрен также более общий случай, когда отклонение от равновесия не считается малым. Метод средних потенциалов позволил сформулировать систему нелинейных уравнений для средней плотности и параметра порядка.

Литература

1. Plapp, M. Dendritic growth in a mean-field lattice gas model / M. Plapp, J.-F. Gouyet // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 65, № 1. – P. 45–57.

2. Ionic diffusion on a lattice: Effects of the order-disorder transition on the dynamics of non-equilibrium systems / R. Nassif [et al.] // Eur. Phys. J. B. – 1998. – Vol. 1. – P. 453–464.

3. Chen, L.-Q. Phase-field models for microstructure evolution / L.-Q. Chen // Annu. Rev. Mater. Res. – 2002. – Vol. 32. – P. 113–140.

4. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models / B. C. Han [et al.] // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49, № 26. – P. 4691.

5. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание эволюции межфазной границы в решеточной системе / Г. С. Бокун, Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 53–56.

6. Лифшиц, Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 527 с.

7. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Lett. A. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.

8. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

9. Narkevich, I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in density fluctuation theory / I. I. Narkevich // Physica A. – 1982. – Vol. 112. – P. 167–192.