

## ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539.2

### О КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИИ С УЧЕТОМ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕРМИНАХ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2000 г. М. А. Захаров

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

В рамках обобщенной решеточной модели выведена замкнутая система уравнений, описывающих перестройку многокомпонентного локально равновесного твердого раствора с учетом объемных эффектов. Эволюция раствора описана в терминах локальных химических потенциалов. Дальнедействующая часть межатомных потенциалов учтена в приближении самосогласованного поля, короткодействующая – с помощью введения “собственных” (удельных) объемов компонентов.

Классическая решеточная модель твердого раствора не учитывает возможные объемные эффекты. Последние играют существенную роль как в термостатике, так и в процессах перестройки неравновесных растворов. Следует отметить, что неравновесная конфигурация является типичной для твердого раствора, что обусловлено гигантскими временами релаксации, присущими им [1–4]. Характерным примером явлений, возникающих при перестройке многокомпонентных твердых растворов и являющихся следствием объемных различий компонентов, может служить возникновение диффузионных напряжений [5, 6]. Классическая теория упругости, лежащая в основе существующих подходов к описанию генерируемых напряжений, является макроскопической по своей природе [7], и ее применимость к описанию напряжений и тем более деформаций в растворе с существенно различными атомными размерами компонентов на микроскопических масштабах порядка атомных, вызывает определенные сомнения.

Более корректным является подход, основанный на применении обобщенной решеточной модели [8–11], имеющей микроскопический характер, поскольку ее первичными понятиями являются “собственные” (удельные) объемы компонентов. Введение собственных объемов компонентов  $\omega_i$  осуществим с помощью условия занятости каждого элемента пространства каким-либо компонентом [8, 9]

$$\sum_i \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \quad (1)$$

$n_i(\mathbf{r})$  – локальная плотность числа частиц  $i$ -го компонента. Данное условие позволяет учитывать интенсивное отталкивание частиц на малых расстояниях ( $n_i(\mathbf{r}) \leq (1/\omega_i)$ ) и другие ограничения статистической термодинамики. Попутно отметим, что различия в собственных объемах приводят к отказу от двух традиционных для твердых раство-

ров понятий – терминов кристаллической решетки и вероятностей заполнения узлов [10, 11].

При переходе от термостатического описания раствора к релаксационным процессам в приближении локального равновесия, как правило, используется обычное гидродинамическое уравнение непрерывности. В частности, диффузия в  $m$ -компонентном растворе в линейном приближении, обусловленная исключительно химической неравновесностью системы, может быть описана системой нелинейных эволюционных уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{\mu_j(n_1, n_2, \dots, n_m)}{T} \right) \right\} \quad (2)$$

$(i = 1, \dots, m),$

$L_{ij}$  – коэффициенты Онсагера,  $\mu_i$  – химические потенциалы, градиенты которых играют роль термодинамических сил,  $T$  – температура системы в энергетических единицах, переменные  $\mathbf{r}$  понимаются в “гидродинамическом смысле”.

Эта система с учетом задания начальных и граничных условий, отвечающих особенностям конкретной задачи, содержит полную информацию об эволюции распределений локальных плотностей, однако точное решение этой задачи, как правило, невозможно. Нелинейность системы дифференциальных уравнений (2) вынуждает использовать те или иные формы теории возмущений (см., например, [12–17]). В результате линеаризации по локальным отклонениям плотностей исследуются соответствующие приближения.

При исследовании сильно неоднородных растворов в терминах локальных плотностей или концентраций такой подход оказывается неприменимым в силу того, что флуктуации плотностей не являются малыми и не могут служить в качестве малых параметров, по которым осуществляются разложения. Наибольшие сложности возникают при исследовании процессов распада растворов,

поскольку при больших временах возникают скачки плотностей компонентов.

В данной работе предлагается метод описания перестройки неравновесных систем, основанный на переходе от традиционных переменных локальных плотностей (концентраций) к сопряженным потокам переменным – химическим потенциалам. Такая замена переменных позволяет развить корректную версию теории возмущений, так как даже в распадающихся растворах флуктуации химических потенциалов оказываются малыми и линеаризация может осуществляться по ним. При этом эволюция системы описывается не в терминах локальных плотностей, а в распределениях химических потенциалов.

Цель настоящей работы – на основе данного метода построить теорию эволюции химических потенциалов многокомпонентного твердого раствора с учетом объемных эффектов.

### ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАДИЯ ЭВОЛЮЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Функционал энергии Гельмгольца  $F$  для  $m$ -компонентного твердого раствора запишем в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint v_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}'') n_j(\mathbf{r}') dV'' dV' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left( \frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) dV, \quad (3)$$

где первое слагаемое есть конфигурационная часть в приближении эффективного поля с учетом только парных взаимодействий ( $v_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')$  – парный межатомный потенциал частиц  $i$ -го и  $j$ -го компонентов),  $V$  – объем раствора; второе слагаемое – энтропийный член в приближении регулярных растворов,  $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r})$  – суммарная плотность числа частиц.

Для поиска экстремума функционала  $F$ , определяющего равновесное состояние раствора, с учетом дополнительных условий – принципа плотной упаковки (1) и закона сохранения числа частиц  $N_i$  каждого из компонентов, следуя [8, 9], введем функционал Лагранжа

$$\Phi = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[ \int n_i(\mathbf{r}) dV - N_i \right] - \int \Psi(\mathbf{r}) \left[ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right] dV, \quad (4)$$

где  $\mu_i$  (химический потенциал  $i$ -го компонента) и  $\Psi(\mathbf{r})$  – неопределенные множители Лагранжа.

Приравняв нулю вариационную производную ( $\delta\Phi/\delta n_i(\mathbf{r})$ ) с учетом (3) и используя (1), получим замкнутую систему  $(m+1)$  уравнений, описывающую равновесное состояние раствора

$$\begin{cases} \mu_i = \varphi_i(\mathbf{r}) + T \ln \left( \frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}), \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m \int v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' \quad (6)$$

есть нелокальное самосогласованное поле, действующее на частицу  $i$ -го компонента, находящуюся в точке  $\mathbf{r}$ .

Положим, что масштаб расстояний, на которых заметно изменяются локальные концентрации, существенно превосходит радиусы действий всех межатомных потенциалов. Это допущение позволяет ввести характерную длину  $a_0$ , локализирующую действия межатомных потенциалов. Тогда

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^m Q_{ij} n_j(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где

$$Q_{ij} = \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| < a_0} v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'. \quad (8)$$

Для перехода от термостатического описания раствора на основе системы (5) к гидродинамической стадии кинетики необходимо воспользоваться условием локальной равновесности системы. Это означает, что термодинамические параметры  $\mu_i$ ,  $n_i$  и  $\Psi$  становятся функциями как координат, так и времени, сохраняя при этом между собой связи (5), присущие равновесному раствору.

Исключая из системы (5) плотность  $m$ -го компонента и учитывая (7), получим систему  $m$  уравнений

$$\begin{aligned} \mu_i(\mathbf{r}, t) = & \frac{Q_{im}}{\omega_m} + T \ln \left( \frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{j=1}^{m-1} \left( Q_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} \right) n_j(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (9)$$

определяющую связи между двумя наборами термодинамических параметров  $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m\}$  и  $\{n_1, n_2, \dots, n_{m-1}, \Psi\}$   $m$ -компонентного локально равновесного раствора. Отсюда

$$\frac{\partial \mu_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\omega_i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{m-1} \left[ A_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} A_{im} \right] \frac{\partial n_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (10)$$

где

$$A_{ij} = Q_{ij} + T(\delta_{ij}/n_j - 1/n), \quad (11)$$

( $\delta_{ij}$  – символ Кронекера). Поскольку система (9) определяет неявную зависимость локальных плотностей от химических потенциалов, будем полагать, что  $A_{ij}$  из (11) являются функциями химических потенциалов.

Из системы эволюционных уравнений (2) и условия плотной упаковки (1) получим соотношение

$$\sum_{i,j=1}^m \operatorname{div} \{ \omega_i L_{ij} \nabla(\mu_j(\mathbf{r}, t)) \} = 0, \quad (12)$$

связывающее все химические потенциалы компонентов твердого раствора. С другой стороны, отсутствие потоков  $J_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j L_{ij} \nabla(\mu_j(\mathbf{r}, t)/T)$  на бесконечности и пренебрежение недиагональными коэффициентами Онсагера позволяет упростить (12)

$$\sum_{i=1}^m \omega_i L_{ii} \nabla(\mu_i(\mathbf{r}, t)) = 0. \quad (13)$$

Последнее допущение, несмотря на хорошо известную малость недиагональных элементов матрицы Онсагера по сравнению с диагональными (см., например, [18–20]), нуждается в обосновании. Недиагональный коэффициент  $L_{ij}$  учитывает “перекрестные эффекты”, возникающие при перестройке раствора, связывая градиент химического потенциала  $j$ -го компонента и поток  $i$ -го компонента. Между тем ясно, что обобщенная решеточная модель позволяет учитывать взаимодействие диффундирующих компонентов даже в диагональном приближении. Действительно, произвольный химический потенциал, согласно (5) и (9), зависит от распределения всех компонентов, дальнедействующая часть межатомных потенциалов учтена в приближении самосогласованного поля, создаваемого парными потенциалами всех компонентов, а короткодействующая – с помощью принципа плотной упаковки (1).

Исключая из (10)  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  и используя (13), получим замкнутую систему эволюционных уравне-

ний, описывающих перестройку  $m$ -компонентного локально равновесного твердого раствора

$$\begin{cases} \frac{\partial \mu_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\omega_i}{\omega_m} \frac{\partial \mu_m(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \\ + \sum_{j=1}^{m-1} B_{ij} \operatorname{div} \left\{ L_{jj} \nabla \left( \frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right) \right\}, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i L_{ii} \nabla(\mu_i(\mathbf{r}, t)) = 0, \end{cases} \quad (14)$$

где

$$B_{ij} = \left( 1 - \frac{\omega_i}{\omega_m} \right) \left( A_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} A_{im} \right). \quad (15)$$

Для однозначного определения эволюции химических потенциалов необходимо дополнить систему (14) начальными и граничными условиями, определяемыми спецификой задачи.

В заключение отметим основные отличительные особенности полученной системы уравнений. Во-первых, путем введения “собственных” (удельных) объемов компонентов учтены объемные эффекты. Во-вторых, перестройка твердого раствора описывается в терминах химических потенциалов, а не локальных плотностей или концентраций. В-третьих, в уравнениях эволюции осуществлен явный учет парных межатомных взаимодействий.

В соответствии с вышеизложенным можно сформулировать некоторые направления развития данного подхода. С одной стороны, предложенный подход может быть основой для построения количественной теории эволюционных процессов в многокомпонентных твердых растворах. При таком рассмотрении возникает задача восстановления плотностей по известным распределениям химических потенциалов. С другой стороны, и это самое существенное, основная цель метода состоит в применении именно к тем состояниям твердых растворов, когда предположение о малости отклонений плотностей от равновесных значений места не имеет, а также к тем случаям, когда при малых флуктуациях плотностей разложения в ряд по ним некорректны в силу расходимости. Между тем, малость флуктуаций химических потенциалов и сходимостью соответствующих рядов позволяют получать приближенные решения системы (14), быстро сходящихся к точному решению. При этом точности линейного приближения вполне достаточно для большинства практических задач.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лифшиц И.М., Степанова Г.И. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 2(8). С. 485.

2. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 1. С. 67.
3. de Fontaine D. // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. 1979. V. 34. P. 73.
4. Faulkner J.S. // Progress in Materials Science. 1982. V. 27. №№ 1-2. P. 1.
5. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
6. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971. 344 с.
7. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 184 с.
8. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. № 2. С. 261.
9. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 173.
10. Захаров М.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
11. Захаров М.А. // Там же. 1999. Т. 41. № 7.
12. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Мир, 1981. 296 с.
13. Ni W.-Ni. // Notices of the AMS. 1998. V. 45. № 1. P. 9.
14. Пенке Г. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1990. 320 с.
15. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.
16. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. М.: Высш. шк., 1985. 480 с.
17. Березовский А.А. Лекции по нелинейным краевым задачам математической физики. Киев: Институт математики АН УССР, 1974. Т. 1. 452 с.; Т. 2. 392 с.
18. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угастэ Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 358 с.
19. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастэ Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 351 с.
20. Ågren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. № 5. P. 421.