

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 544.3

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).735-742

ГРНТИ 31.15.25

Специальность ВАК 1.3.8

Научная статья

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА В ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Захаров А. Ю., Захаров М. А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(Великий Новгород, Россия)

Аннотация Термодинамические свойства конденсированных систем определяются межатомными потенциалами, короткодействующие части которых ограничивают локальную плотность системы, а дальнодействующие части формируют поля, определяющие динамику взаимодействующих атомов. В обобщенной решеточной модели короткодействующие части межатомных потенциалов учитываются с помощью введения собственных атомных объемов. При этом, в отличие от обычных решеточных моделей, атомные объемы разных компонентов системы могут отличаться друг от друга. Наличие короткодействующих частей межатомных потенциалов учитывается с помощью условия плотной упаковки. Помимо атомов в системе предполагается наличие вакансий, которые составляют один из компонентов системы. Вклад вакансий в термодинамические функции учитывается с помощью энтропийного члена. Дальнодействующие части межатомных взаимодействий учитываются в рамках самосогласованного приближения. Установлена связь обобщенной решеточной модели с приближением Гинзбурга-Ландау, исследована связь между характеристиками межатомных потенциалов и свойствами границ раздела фаз.

Ключевые слова: обобщенная решеточная модель, свободная энергия Гиббса, межатомные взаимодействия, объемные эффекты, вакансии

Для цитирования: Захаров А. Ю., Захаров М. А. Свободная энергия Гиббса в обобщенной решеточной модели многокомпонентных конденсированных систем // Вестник НовГУ. 2023. 5(134). 735-742. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).735-742

Research Article

THE GIBBS FREE ENERGY IN THE GENERALIZED LATTICE MODEL OF MULTICOMPONENT CONDENSED SYSTEMS

Zakharov A. Yu., Zakharov M. A.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract The thermodynamic properties of condensed systems are determined by interatomic potentials, the short-range parts of which limit the local density of the system, and the long-range parts form fields that determine the dynamics of interacting atoms. In the generalized lattice model, the short-range parts of interatomic potentials are taken into account by introducing intrinsic atomic volumes. Moreover, unlike conventional lattice models, the atomic volumes of various components of the system can differ from each other. The presence of short-range parts of interatomic potentials is taken into account using the close packing condition. In addition to atoms, the system assumes the presence of vacancies which constitute one of the components of the system. The contribution of vacancies to thermodynamic functions is taken into account using the entropy term. Long-range parts of interatomic interactions are taken into account within the framework of a self-consistent approximation. A connection between the generalized lattice model and

the Ginzburg-Landau approximation has been established, and the connection between the characteristics of interatomic potentials and the properties of phase boundaries has been studied.

Keywords: generalized lattice model, Gibbs free energy, interatomic interactions, volumetric effects, vacancies

For citation: Zakharov A. Yu., Zakharov M. A. The Gibbs free energy in the generalized lattice model of multicomponent condensed systems // Vestnik NovSU. 2023. 5(134). 735-742. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).735-742

Введение

Любая корректная модель многокомпонентных конденсированных систем должна учитывать следующие характерные особенности, присущие реальным растворам.

1. Интенсивное взаимное отталкивание атомов на малых расстояниях. Обычно предполагается, что учет короткодействия можно выполнить посредством введения некоторой решетки, по узлам которой распределяются атомы компонентов. Однако такая «решетка» не может быть правильной, поскольку короткодействующие части межатомных потенциалов не одинаковы для различных пар атомов; поэтому в лучшем случае решеточная модель может рассматриваться как метод учета короткодействующего отталкивания в случае однокомпонентных систем.

2. Наличие локальных силовых полей, определяемых дальнодействующими частями межатомных потенциалов. Эти поля оказывают определяющее влияние как на равновесные свойства, так и на кинетику процессов перестройки.

В обобщенной решеточной модели (ОРМ) (см., например, [1, 2]) в рамках феноменологического подхода учитываются короткодействующие и дальнодействующие части межатомных взаимодействий. Однако рассмотрение было ограничено анализом свободной энергии Гельмгольца, являющейся функционалом от плотностей числа частиц всех компонентов системы, а также функцией объема системы и температуры. В рамках этого подхода установлена связь ОРМ с приближением Гинзбурга-Ландау, исследована связь между характеристиками межатомных потенциалов и свойствами границ раздела фаз и др. В то же время, для исследования фазовых равновесий и процессов переноса при заданном внешнем давлении свободная энергия Гиббса более информативна, чем энергии Гельмгольца [3-5]. К сожалению, в общем случае реализация преобразования Лежандра, связывающего энергии Гельмгольца и Гиббса ОРМ в аналитической форме вряд ли может быть реализовано.

Целью настоящей работы является реализация в аналитической форме преобразования Лежандра от свободной энергии Гельмгольца к энергии Гиббса для многокомпонентных конденсированных систем. Эта реализация оказывается возможной благодаря наличию в конденсированных системах малого параметра, который равен доле объема, занимаемого вакансиями.

Функционал свободной энергии Гельмгольца и перенормировка химических потенциалов

Обозначим через $n_i(\mathbf{r})$ локальную плотность числа частиц i -го компонента системы. Поставим в соответствие атому i -го компонента некоторый собственный объем ω_i – параметр, ограничивающий сверху его локальную плотность в каждой точке \mathbf{r} пространства, занимаемого системой, т.е.

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

Это условие означает, что короткодействующие части межатомных потенциалов аппроксимируются потенциалом типа «твёрдой сердцевины» и величина ω_i^{-1} есть максимальное значение плотности i -го компонента. При этом $\omega_i n_i(\mathbf{r})$ – локальная доля объема, приходящаяся на i -й компонент.

Будем предполагать, что помимо «реальных» частиц в системе имеются вакансии, характеризуемые единственным параметром ω_0 – собственным объемом вакансии. По аналогии с локальными плотностями числа частиц $n_i(\mathbf{r})$ введем также локальную плотность числа вакансий $n_0(\mathbf{r})$. Тогда величина $\omega_0 n_0(\mathbf{r})$ есть локальная доля объема, занимаемая вакансиями. Условие занятости каждой точки пространства (то ли частицей, то ли вакансией) представим в форме

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

Это соотношение будем называть условием упаковки.

Наряду с условием упаковки необходимо фиксировать число частиц каждого компонента системы. Закон сохранения может быть записан в следующем виде

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

где N_i – полное число частиц i -го компонента ($i = 0, 1, \dots, m$), интегрирование осуществляется по объему системы V . Таким образом, любые модельные выражения для термодинамических функций следует находить при дополнительных условиях (2) и (3).

Рассмотрим m -компонентный раствор, распределения компонентов которого задаются локальными плотностями числа частиц $n_1(r), n_2(r), \dots, n_m(r)$. Функционал свободной энергии Гельмгольца данной термодинамической системы с учетом только парных взаимодействий запишем в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \int_{(V)} \int K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T \sum_{i=0}^m \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{\bar{n}(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где первый член – конфигурационная часть свободной энергии в приближении самосогласованного поля, $K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – потенциал парного взаимодействия частиц i -го и j -го компонентов, находящихся в точках r и r' ; второе слагаемое – энтропийный

член в приближении регулярных растворов, T – температура в энергетических единицах и

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^m n_i(\mathbf{r}) - \quad (5)$$

суммарная плотность числа частиц и вакансий, $n(\mathbf{r})$ – общая плотность числа частиц (без вакансий). Заметим, что вакансы дают вклад в свободную энергию только посредством энтропийного члена.

Равновесные распределения компонентов в системе определяются минимумом свободной энергии Гельмгольца (4) при дополнительных условиях (2) и (3). Для поиска экстремума свободной энергии введем соответствующий функционал Лагранжа

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\{n_i(\mathbf{r})\}, \{\Psi(\mathbf{r})\}, \mu_i) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \int_{(V)} \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T \sum_{i=0}^m \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r} - \\ - \sum_{i=0}^m \mu_i \left[\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i \right] - \int_{(V)} \Psi(\mathbf{r}) (\sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Psi(\mathbf{r})$ и μ_i – неопределенные множители Лагранжа.

Минимизируя функционал (6) с учетом соотношений (2) и (3), найдем

$$\begin{cases} T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0, \\ \sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \quad \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Данная система является замкнутой, поскольку число уравнений совпадает с количеством неизвестных $n_i(\mathbf{r})$, μ_i и $\Psi(\mathbf{r})$. При этом решения системы (7) описывают равновесные распределения компонентов с учетом коротко- и дальнодействующих взаимодействий.

Параметры μ_i , входящие в систему уравнений (7), очень напоминают химические потенциалы соответствующих компонентов, но таковыми не являются. Причина этого состоит в наличии вакансий. Действительно, химический потенциал i -го компонента определяется как вариационная производная функционала свободной энергии Гельмгольца F по локальной плотности $n_i(\mathbf{r})$ этого компонента при фиксированных плотностях остальных компонентов, температуре T и объеме V . Перечисленные переменные не являются независимыми, а связаны между собой условием упаковки (2). Поэтому изменение плотности одного из компонентов при фиксированном объеме с неизбежностью ведет к замене извлеченных частиц соответствующим количеством вакансий. Это означает, что химические потенциалы следует вычислять по формуле

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n_i(\mathbf{r})} \right)_{T, V, n_j(\mathbf{r})} + \int_{(V)} \left(\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n_0(\mathbf{r}')} \right)_{T, V, n_j(\mathbf{r}')} \left(\frac{\delta n_0(\mathbf{r}')}{\delta n_i(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}'. \quad (8)$$

Из условия упаковки следует тождество

$$(\delta n_0(\mathbf{r}')/\delta n_i(\mathbf{r})) = -(\omega_i/\omega_0) \delta(r - r'), \quad (9)$$

подстановка которого в (8) даёт следующие выражения для химических потенциалов компонентов

$$\tilde{\mu}_i = T \left[\ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) - \frac{\omega_i}{\omega_0} \ln \left(\frac{n_0(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) \right] + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \mu_i - \frac{\omega_i}{\omega_0} \mu_0. \quad (10)$$

Эти соотношения устанавливают связь между параметрами μ_i в функционале Лагранжа (6) и химическими потенциалами $\tilde{\mu}_i$.

Выполненная перенормировка химических потенциалов позволяет исключить функцию $\Psi(r)$, не имеющую ясного физического смысла. Уравнения (10) при заданных суммарных количествах частиц и вакансий, объеме и при дополнительном условии упаковки (2) определяют полное термодинамическое равновесие в системе:

$$\begin{cases} \tilde{\mu}_i = T \left[\ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) - \frac{\omega_i}{\omega_0} \ln \left(\frac{n_0(\mathbf{r})}{\tilde{n}(\mathbf{r})} \right) \right] + \sum_{j=1}^m \int_{(V)} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \\ \sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \\ \int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0, \quad (i = 0 \div m). \end{cases} \quad (11)$$

Эта система нелинейных интегральных уравнений (11) является замкнутой и описывает равновесные распределения компонентов в системе с учетом вакансий. Среди решений этой системы уравнений всегда существуют решения вида $n_i(\mathbf{r}) \equiv \text{const}$, соответствующие равномерному распределению компонентов. Однако это — не единственный тип решений.

Термодинамические функции однофазной системы

1. Общие соотношения

Рассмотрим гомогенную m -компонентную систему, распределения компонентов которой задаются постоянными плотностями n_i . Тогда свободная энергия Гельмгольца (4) примет вид

$$F = \frac{1}{2V} (N, KN) + T \left[N_0 \ln \left(\frac{N_0}{\tilde{N}} \right) + \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{\tilde{N}} \right) \right], \quad (12)$$

где $N_i = V n_i$ — суммарное число частиц i -го сорта, $(N, KN) = \sum_{i,j=1}^m N_i K_{ij}^{(0)} N_j$, $K_{ij}^{(0)} = \int K_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, $\tilde{N} = \sum_{i=0}^m N_i = N + N_0$ — суммарное число всех частиц и вакансий.

Произвольное изменение объема системы в данной модели при фиксированном числе частиц N_1, N_2, \dots, N_m обусловлено исключительно изменением числа вакансий. В связи с этим давление следует определить формулой

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_m} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_0, N_1, \dots, N_m} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_{V, T, N_1, \dots, N_m} \cdot \left(\frac{\partial N_0}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_m}. \quad (13)$$

С другой стороны, изменение объема системы связано с изменением количества вакансий

$$dV = \omega_0 dN_0. \quad (14)$$

Использование соотношений (12)–(14) дает

$$P = \frac{1}{2V^2} (N, KN) + \frac{T}{\omega_0} \ln \left(\frac{\tilde{N}}{N_0} \right). \quad (15)$$

2. Конденсированная фаза

В конденсированной фазе доля объема занятая вакансиями мала и она может быть выбрана в качестве малого параметра, т.е.

$$\varepsilon = \omega_0 n_0 \ll 1. \quad (16)$$

Получим теперь выражение для свободной энергии Гиббса однородной конденсированной фазы. Для этого следует выполнить преобразование Лежандра от свободной энергии Гельмгольца (12) к энергии Гиббса.

Для конденсированной системы после преобразования энтропийного вклада с учётом малости параметра (16) свободная энергия Гельмгольца имеет вид:

$$F = \frac{(N, KN)}{2V} + TN \left\{ \frac{N_0}{N} \left[\ln \left(\frac{N_0}{N} \right) - 1 \right] + \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right\}. \quad (17)$$

Найдем давление в этом приближении:

$$P = \frac{1}{2V^2} (N, KN) - \frac{T}{\omega_0} \ln \left[\frac{N_0}{N} \right]. \quad (18)$$

Таким образом, полное давление в конденсированной системе состоит из двух вкладов. Первый вклад обусловлен межатомными взаимодействиями и является несингулярным по отношению к малому параметру ε . Второй вклад связан с наличием вакансий в системе и является сингулярным по этому же параметру: при исчезающем малом ε он стремится к бесконечности. Поскольку

$$V = \sum_{i=1}^m \omega_i N_i + \omega_0 N_0 \approx \sum_{i=1}^m \omega_i N_i = (\omega, N), \quad (19)$$

то для конденсированной фазы имеем

$$P = \frac{(N, KN)}{2(\omega, N)^2} - \frac{T}{\omega_0} \ln \left[\frac{N_0}{N} \right]. \quad (20)$$

Выразим число вакансий N_0 через давление

$$N_0 = N \exp \left[-\frac{\omega_0}{T} \left(P - \frac{(N, KN)}{2(\omega, N)^2} \right) \right]. \quad (21)$$

Отсюда легко получается зависимость объема системы от давления, температуры и состава конденсированной многокомпонентной системы

$$V(P, T, N_i) = (\omega, N) + \omega_0 N \exp \left[-\frac{\omega_0}{T} \left(P - \frac{(N, KN)}{2(\omega, N)^2} \right) \right]. \quad (22)$$

Выполним преобразование Лежандра от свободной энергии Гельмгольца (12) к энергии Гиббса:

$$G(P, T, N_i) = F(V, T, N_i) - V \left(\frac{\partial F(V, T, N_i)}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_m}. \quad (23)$$

Подставляя сюда выражение (22) для объема, найдем

$$\begin{aligned} G(P, T, N_i) = & \frac{(N, KN)}{2\{(\omega, N) + \omega_0 N \mathcal{E}(P, T, N_i)\}} + \\ & + TN \left\{ \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) + \mathcal{E}(P, T, N_i) [\ln \mathcal{E}(P, T, N_i) - 1] \right\} + \\ & + P \{(\omega, N) + \omega_0 N \mathcal{E}(P, T, N_i)\}, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\mathcal{E}(P, T, N_i) = \frac{N_0}{N} = \exp \left[-\frac{\omega_0}{T} \left(P - \frac{(N, KN)}{2(\omega, N)^2} \right) \right] \ll 1. \quad (25)$$

Нетрудно проверить, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} = V(P, T, N_i), \quad (26)$$

где $V(P, T, N_i)$ определяется соотношением (22), что и требовалось.

Заключение

Представлено описание обобщенной решетчатой модели многокомпонентных систем. Короткодействующие части межатомных потенциалов учитываются посредством условия плотной упаковки. Учитывается возможное различие атомных размеров компонентов. В приближении эффективного поля рассмотрены дальнодействующие части межатомных потенциалов. Выведены уравнения равновесного распределения компонентов. Установлена связь обобщенной решеточной модели с приближением Гинзбурга-Ландау. Получены уравнения временной эволюции распределения компонентов в многокомпонентных системах как для обобщенной решеточной модели, так и для приближения типа Гинзбурга-Ландау. Установлена также связь обобщенной решеточной модели с теорией Кана-Хилларда.

Список литературы

1. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A., Loginova O. V. Connection between generalized lattice model of multicomponent systems and Ginzburg-Landau theory // International Journal of Quantum Chemistry. 2004. 100(4). 435-441. DOI: 10.1002/qua.20064
2. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A., Lebedev V. V. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and non-equilibrium systems // International Journal of Quantum Chemistry. 2005. 104(2). 126-132. DOI: 10.1002/qua.20409
3. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика: в 2-х т. Т. 2: Теория равновесных систем. Статистическая физика. Москва: URSS, 2021. 584 с.

4. Klotz I. M., Rosenberg R. M. Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods. New York: John Wiley & Sons, 2008. 588 p.
5. Rankin W. J. Chemical Thermodynamics: Theory and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2019. 344 p.

References

1. Zakharov A.Yu., Zakharov M. A., Loginova O. V. Connection between generalized lattice model of multicomponent systems and Ginzburg-Landau theory // International Journal of Quantum Chemistry. 2004. 100(4). 435-441. DOI: 10.1002/qua.20064
2. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A., Lebedev V. V. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and non-equilibrium systems // International Journal of Quantum Chemistry. 2005. 104(2). 126-132. DOI: 10.1002/qua.20409
3. Kvasnikov I. A. Termodinamika i statisticheskaiia fizika [Thermodynamics and statistical physics]. In 2 vols. Vol. 2. Teoriia ravnovesnykh sistem. Statisticheskaiia fizika [Equilibrium systems theory. Statistical physics]. Moscow, URSS Publ., 2021. 584 p.
4. Klotz I. M., Rosenberg R. M. Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods. New York, John Wiley & Sons, 2008. 588 p.
5. Rankin W. J. Chemical Thermodynamics: Theory and Applications. Boca Raton, CRC Press, 2019. 344 p.

Информация об авторах

Захаров Анатолий Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-7850-0086, Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Захаров Максим Анатольевич – доктор физико-математических наук, доцент, профессор, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-9144-340X, Maxim.Zakharov@novsu.ru