

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



С326  
С-917

8/12-75  
P4 - 8952

О.О.Сушкова, В.К.Федянин

3320/2-75

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ  
В ТЕОРИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ .

I. Модельный гамильтониан; расслаивающиеся смеси

**1975**

P4 - 8952

О.О.Сушкова, В.К.Федянин

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ  
В ТЕОРИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ .

I. Модельный гамильтониан; расслаивающиеся смеси

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Сушкова О.О., Федянин В.К.

P4 - 8952

Корреляционные функции в теории бинарных систем.

I. Модельный гамильтониан; расслаивающиеся смеси

Дана перенормировка модели Изинга применительно к бинарным системам. Конкретно разобран случай расслаивающихся смесей.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований  
Дубна 1975

Sushkova O.O., Fedyanin V.K.

P4 - 8952

Correlation Functions in the Binary System  
Theory. I. Model Hamiltonian; Laminating Mixtures

Renormalization of the Ising model is presented as applied to the binary systems. The case of laminating mixtures is given specific consideration.

The investigation has been performed at the  
Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research  
Dubna 1975

### I. Модельный гамильтониан

Изучение бинарных систем методами статистической механики имеет довольно солидную родословную. Однако интерес к данной проблематике в последние годы заметно возрос. Обусловлено это как запросами технического характера, так и бурным развитием области статистической механики, связанной с фазовыми превращениями. Последнее обстоятельство, конечно, особенно существенно. В основу подхода к бинарным системам уже довольно давно кладется представление об определяющей роли взаимодействия между ближайшими соседями /1-3/ (взаимодействие "со вторыми соседями" составляет 10-15% этого основного взаимодействия). Естественно, здесь необходимо постулировать отсутствие сил дальнего действия (типа кулоновских), что исключает, например, ионные кристаллы, жидкие металлы и т.п. Тем не менее представление о взаимодействии только ближайших соседей, моделируя основное для описания равновесных свойств систем многих взаимодействующих частиц ближнего действия, позволяет рассмотреть очень широкий круг проблем, касающихся достаточно большого числа реально существующих бинарных систем.

Общепринятым подходом здесь является метод канонического ансамбля: построение свободной энергии Гельмгольца с последующей минимизацией ее по соответствующим образом введенному параметру порядка  $S$  (если говорить для определенности о переходах

типа порядок-беспорядок в сплавах) - это дает уравнение для  $\mathcal{L}$  /4/, - либо использование стандартных формул термодинамики, позволяющих "извлечь" из свободной энергии Гиббса уравнение для параметров расслаивающихся смесей /3/. Построение статистической суммы возможно при этом лишь в рамках аппроксимаций, и учет корреляционных эффектов в бинарных системах ("параметры ближнего порядка" в сплавах, например) наталкивается зачастую на непреодолимые трудности. Это и естественно: вычисление различных корреляторов может быть выполнено без затруднений лишь в рамках эффективного "одночастичного" гамильтониана. В том же случае, когда удается при построении статистической суммы как-то учесть эффекты корреляции более тонкие, нежели это делается в теории самосогласованного поля, построение высших корреляторов остается, по существу, открытым вопросом.

Имея в виду развитый подход к описанию бинарных систем, который дает возможность стандартно и однозначно получать различные корреляционные функции, в данной работе будет переформулирован и развит, применительно к их специфике, метод функций Грина и корреляционных функций в модели Изинга /5,6/, позволивший получить ряд новых точных результатов в этой важной модели /5,7,8/ и предоставивший новый эффективный подход к учету корреляционных эффектов в задачах магнетизма, адсорбции и абсорбции (равновесные и кинетические аспекты /8,9/). Отметим, что подход, предлагаемый ниже, позволяет довольно просто и стандартно изучать неидеальные бинарные системы (примеси внедрения и замещения), проследить влияние колебаний решетки на характери-

стики бинарных систем, т.е. рассматривать в достаточной мере реалистический круг проблем.

Будем считать, что атомы бинарной системы находятся в узлах регулярной структуры размерности  $d$ , каждый из которых имеет  $z$  ближайших соседей ( $d=1, z=2$ ;  $d=2, z=3,4,6$ ;  $d=3, z=4,6,8\dots$ ). Основным отличием бинарной системы от физических систем, рассмотренных в /6,8,9/, является то обстоятельство, что узел решетки (последняя аппроксимируется простой решеткой Браве) всегда занят либо частицей сорта А, либо частицей сорта В. Естественно, мы можем не фиксировать полное число частиц в системе, полагая, что она находится в равновесии с насыщенным паром своих частиц, химические потенциалы которых в нем суть  $\mu_0(P_A, T)$ ,  $\mu_0(P_B, T)$  соответственно. Это позволит рассмотреть на единой основе и задачи адсорбции на поверхность сплава или расслаивающейся смеси. Надо будет лишь пользоваться большим каноническим ансамблем, вводя соответствующие химические потенциалы  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  и полагая их в равновесии равными  $\mu_0(P_A, T)$  и  $\mu_0(P_B, T)$  соответственно. В том случае, когда нас интересуют явления, происходящие при почти фиксированных концентрациях (переход типа порядок-беспорядок в сплаве или перемешивание смеси заданной концентрации), можно, конечно, пользоваться каноническим ансамблем. Развитый ниже подход допускает и ту, и другую возможности.

Имея это в виду, рассмотрим бинарную систему, содержащую  $N_A$  атомов сорта А и  $N_B$  атомов сорта В,  $N_A + N_B = N$ . Если концентрации их равны  $x_A$  и  $x_B$  соответственно, то  $N_A = Nx_A$ ,  $N_B = Nx_B$  ( $x_A + x_B = 1$ ). Введем оператор заполнения узла  $f \hat{r}_f$  ( $r_f = 0, 1$ ) и постулируем, что собственные значения оператора  $\hat{r}_f$

описывают наличие или отсутствие частицы сорта А в узле  $f$ ; в таком случае  $1 - \hat{n}_f$  описывает частицы сорта В. Обозначив энергии взаимодействия пар атомов через  $-v_{ij}$  ( $i, j = A, B$ ), можно записать гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = -\frac{v_{AA}}{2} \sum_{\langle f, l \rangle} \hat{n}_f \hat{n}_l - \frac{v_{BB}}{2} \sum_{\langle f, l \rangle} (1 - \hat{n}_f)(1 - \hat{n}_l) - \frac{v_{AB}}{2} \sum_{\langle f, l \rangle} \hat{n}_f (1 - \hat{n}_l) - \frac{v_{BA}}{2} \sum_{\langle f, l \rangle} (1 - \hat{n}_f) \hat{n}_l + \hat{h}_A \cdot \sum_f \hat{n}_f + \hat{h}_B \cdot \sum_f (1 - \hat{n}_f), \quad (I)$$

где операторы  $\hat{h}_A$  и  $\hat{h}_B$  описывают внутренние степени свободы атомов сорта А и В. Если учитывать взаимодействие лишь между ближайшими соседями и усреднить его по внутренним состояниям атомов, то получим

$$\hat{H} = E_0 - \bar{L} \sum_f \hat{n}_f + v \sum_{\langle f, g \rangle} \hat{n}_f \hat{n}_g. \quad (2)$$

$$E_0 = -\theta N \ln \left[ \frac{j_A(\theta)}{j_B(\theta)} \exp \frac{z v_{AB}}{2\theta} \right],$$

$$\bar{L} = \theta \ln \left[ \frac{j_A(\theta)}{j_B(\theta)} \exp \frac{z(v_{AB} - v_{AA})}{\theta} \right], \quad v = \frac{v_{AB} - v_{AA} + v_{BA}}{2},$$

$$j_A(\theta) = \int \mathcal{D}\rho_f e^{-\rho_f \hat{h}_A}, \quad j_B(\theta) = \int \mathcal{D}\rho_f e^{-\rho_f \hat{h}_B}, \quad \theta = \frac{1}{\beta} = k_B T,$$

$z$  - число ближайших соседей узла  $f$

Гамильтониан (2) в зависимости от соотношений между  $v_{ij}$  описывает как расслаивающиеся бинарные смеси, так и упорядочивающиеся сплавы. Так как явление расслаивания на две фазы ниже некоторой температуры  $T_c$  заключается в тенденции к сегрегации частиц одного сорта, то в этом случае  $v_{AB} < \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2}$ , т.е.  $v < 0$ ,  $\bar{L} = -\theta \ln \left[ \frac{j_A(\theta)}{j_B(\theta)} \exp \beta z (v_{AB} - v_{AA}) \right] < 0$  ( $j_B(\theta) \neq j_A(\theta)$ ) и мы приходим к "стандартной" форме гамильтониана в модели Изинга "с притяжением" /5,6,7/:

$$\hat{H} = E_0 + \bar{L}_m \sum_f \hat{n}_f - |v| \sum_{\langle f, g \rangle} \hat{n}_f \hat{n}_g, \quad \bar{L}_m = -\bar{L} > 0. \quad (3)$$

С другой стороны, явление упорядочения при низких температурах характеризуется преимущественным образованием областей, в которых атомы одного сорта окружены в основном атомами другого сорта, т.е. значениями  $v > 0$ ,  $\bar{L} > 0$ , что напоминает ситуацию для систем "с отталкиванием" /6,8,9/.

Удобно ввести следующие операторы /6/:

$$\hat{N}_A = \sum_f \hat{n}_f, \quad \hat{N}_B = \sum_f (1 - \hat{n}_f), \quad \hat{N}_{AA} = \frac{1}{2} \sum_f \hat{n}_f \sum_g \hat{n}_g, \quad \hat{N}_{BB} = \frac{1}{2} \sum_f (1 - \hat{n}_f) \sum_g (1 - \hat{n}_g), \quad \hat{N}_{AB} = \sum_f \hat{n}_f \sum_g (1 - \hat{n}_g), \quad \hat{N}_{BA} = \sum_f (1 - \hat{n}_f) \sum_g \hat{n}_g, \quad (4)$$

"считающие" частицы сорта А и В, а также пары АА, ВВ, АВ и ВА соответственно,  $f$  и  $g$  нумеруют ближайших соседей.

Средние от операторов (4), а также и других операторов, построенных на операторах  $\hat{n}_k$  ( $k \in f, g$ ), вычисленные с гамильтонианом (2), определяются нами как корреляционные функции задачи /5,6,7/.

## 2. Расслаивающиеся бинарные смеси

Мы будем рассматривать только  $S$ -регулярные, или симметричные, растворы /3/, молекулы которых имеют приблизительно одинаковый размер и форму, но конфигурационная энергия которых в отличие от энергии идеальных растворов уже не является независимой от взаимного расположения молекул.

Чтобы проиллюстрировать вышесказанное, будем пользоваться большим каноническим ансамблем и определим термодинамический потенциал  $\Omega$  из соотношения

$$-\beta \Omega = \ln \int \mathcal{D}\rho_{(f,g)} \exp \beta \left[ \mu_A \hat{N}_A + \mu_B \hat{N}_B - \hat{H} \right] = \ln \int \mathcal{D}\rho_{(f,g)} \exp \beta \left[ -\bar{L}_m \sum_f \hat{n}_f + W \sum_{\langle f, g \rangle} \hat{n}_f \hat{n}_g \right] - \beta \Omega', \quad (5)$$

где  $L_m = \mu_B - \mu_A + \theta \ln \frac{j_B}{j_A} + Z(v_{BB} - v_{AB})$ ,  $W = -v > 0$ .

Налицо полная формальная аналогия между таким подходом к теории расслаивающихся смесей и задачами теории магнетизма, изученными в /5,7,8/ на базе гамильтониана Изинга:

$$\hat{H}_0 = L_m \sum_f \hat{n}_f - W \sum_{f,g} \hat{n}_f \hat{n}_g, \quad W = -v > 0. \quad (6)$$

С помощью (6) приходим к обычной цепочке уравнений /5,7/ для корреляционных функций:

$$\phi_k(t) = \langle \hat{n}_f \sum_{\langle f, g \rangle} \prod_{i=1}^k \hat{n}_{g_i} \rangle, \quad F_k(t) = \langle I_f \sum_{\langle f, g \rangle} \prod_{i=1}^k \hat{n}_{g_i} \rangle,$$

в которой  $I$  заменено на  $L_m$ , а  $I/2$  на  $W$  (см. также /7/).

Постулируя различные способы расщепления корреляторов /7,8/, мы можем определить: кривую расслаивания, положение критической точки, а также различные термодинамические величины, характеризующие систему /10/.

Поскольку при  $T \rightarrow 0$  система распадается на чистые а- и в- фазы, мы можем, учитывая эту специфику системы, рассматривать с помощью (6) ситуацию лишь в в-фазе (считая для определенности  $x_B > x_A$ ). При этом  $\langle \sum_{f \in \{B\}} \hat{n}_f \rangle = N_B \bar{n}_B$  есть среднее число атомов сорта А в в-фазе и при  $T=0$   $\bar{n}_B = 0$  (т.е. суммируем по  $N_B$  узлам в-фазы,  $f$  и  $g$  в (6) суть узлы в-фазы). Ниже в этом разделе это обстоятельство больше специально не будет оговариваться. Отметим, что для собственно проблематики расслаивания вводить  $\mu_A$  и  $\mu_B$  не обязательно:  $x_A$  и  $x_B$  можно, как обычно, рассматривать в качестве параметров и изучать поведение соответствующих характеристик при  $I/2 \leq x_B \leq I$ . Сформулированное на языке корреляционных функций условие расслаивания системы на

две фазы, очевидно, имеет вид  $f_1 = \langle \hat{n}_f \rangle = x_A$ . Таким образом, зная  $f_1$ , можно найти уравнение кривой расслаивания и определить составы фаз, находящихся в равновесии.

Например, широко известному приближению Брэгга-Вильямса соответствует следующее уравнение для функции  $f_1$  /6/:

$$f_1 = [\exp \beta (L_m - 2Zf_1 W) + 1]^{-1}. \quad (7)$$

Подставляя сюда  $f_1 = x_A$ , получим

$$(L_m - 2Zx_A W) = \theta \ln \frac{x_B}{x_A}. \quad (8)$$

При  $\mu_A = \mu_B$ ,  $j_A = j_B$ ,  $v_{AA} = v_{BB}$  приходим к общеупотребительному уравнению кривой расслаивания /10/

$$Z W (x_B - x_A) = \theta \ln \frac{x_B}{x_A}, \quad (9)$$

и при  $x_A \rightarrow \frac{1}{2}$  имеем

$$Z W \beta_c = 2. \quad (10)$$

В квазикимическом приближении /3,7/ уравнение кривой расслаивания имеет вид

$$Z W \beta = \ln \frac{x_B - x_A}{x_A^{1/2} x_B^{(Z-1)/2} - x_A^{1/2} x_A^{(Z-1)/2}}, \quad (11)$$

а

$$W \beta_c = \ln \frac{Z}{Z-2}. \quad (12)$$

В полиномиальном расщеплении /7,8/ получим следующее уравнение кривой расслаивания:

$$x_A = \sum_{k=0}^Z C_k^k N_k x_A^k x_B^{Z-k}, \quad C_k^k = \frac{Z!}{k! (Z-k)!}, \quad (13)$$

$$N_k = (1 + \exp \beta E_k)^{-1}, \quad E_k = L_m - 2k W.$$

Температура критического смешивания здесь определяется из уравнения /7/

$$z^{z-1} = y_c \sum_{k=0}^z \frac{C_z^k}{y_c + e^{-2\beta_k w}}, \quad (14)$$

$$y_c = e^{-\beta_k w}.$$

Для нахождения термодинамических характеристик системы требуется также знание второй корреляционной функции  $f_2 = \langle \hat{n}_x \hat{n}_y \rangle$  (вероятности того, что в в-фазе рядом окажутся два А-атома).

При этом нужно также учитывать постоянную аддитивную величину

$$\Omega' = -N_B \left( \nu_B + \frac{z \nu_{BA}}{2} \right), \quad \nu_B = \mu_B + \beta^{-1} \ln f_B,$$

которая представляет собой термодинамический потенциал чистой в-фазы.

Например, внутреннюю энергию системы можно найти из уравнения

$$E = \langle \hat{H} \rangle = N_B \left[ x_A (z \nu_{AB} - z \nu_{AB}) + \frac{\partial \ln f_B}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln f_A}{\partial \beta} \right] - z w f_2 - \frac{z \nu_{BA}}{2} - \frac{\partial \ln f_B}{\partial \beta}. \quad (15)$$

Приводим различные выражения для  $f_2$  на кривой расслаивания в рамках приближений, обсужденных выше:

приближение Брэгга-Вильямса

$$f_2 = x_A^2,$$

квазихимическое приближение

$$f_2 = x_A \frac{z - x_B + x_A}{1 + z}.$$

$$z = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + e^{2\beta w} 4 x_A x_B},$$

полиномиальное расщепление

$$f_2 = \sum_{k=0}^z \frac{t}{z} C_z^k N_k x_A^k x_B^{z-k}.$$

При изучении вопроса о расслаивании смесей, как было указано выше, можно было ограничиться рассмотрением только одной в-фазы и считать, что гамильтониан (2) есть гамильтониан, определенных на узлах в-фазы. Однако, если мы интересуемся вопросами, связанными с фазовым равновесием, то необходимо подобным же образом учитывать и а-фазу. При этом термодинамическим условием

равновесия является равенство химических потенциалов компонент в а-и в-фазах, которые можно найти, используя соотношения Гиббса-Дюгема /1,6/:

$$x_{A1} d\mu_{A1} + x_{B1} d\mu_{B1} = x_{B2} dt_2 + d\mu_{B2} = -x_{A2} dt_2 + d\mu_{A2} = 0 \quad (17)$$

$$t_i = \mu_{A1} - \mu_{A2}, \quad i = a, b.$$

Рассматривая  $t_i$  как функцию  $x_{A1}$  (или  $x_{B1}$ ) при  $\beta = const$ ,

нетрудно получить отсюда формулы для  $\mu_{A1}$  и  $\mu_{B1}$ :

$$\mu_{A1} = \mu_{A1}^0 - \int_{x_{A1}^0}^{x_{A1}} x_{B1} \left( \frac{\partial t_1}{\partial x_{B1}} \right) dx_{B1}, \quad (18)$$

$$\mu_{B1} = \mu_{B1}^0 + \int_{x_{A1}^0}^{x_{A1}} x_{A1} \left( \frac{\partial t_1}{\partial x_{A1}} \right) dx_{A1}, \quad \text{где}$$

$$\mu_{A1}^0 = \mu_{A1}(x_{A1}=1); \quad \mu_{B1}^0 = \mu_{B1}(x_{B1}=1).$$

Таким образом, уравнения кривых двухфазного равновесия

имеют вид

$$\Delta \mu_A^0 = \int_{x_{B2}^0}^{1-x_{B2}^0} x_{B2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial x_{B2}} \right) dx_{B2} - \int_{x_{B2}^0}^{1-x_{B2}^0} x_{B2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial x_{B2}} \right) dx_{B2}, \quad (19)$$

$$\Delta \mu_B^0 = \int_{x_{A2}^0}^{1-x_{A2}^0} x_{A2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial x_{A2}} \right) dx_{A2} - \int_{x_{A2}^0}^{1-x_{A2}^0} x_{A2} \left( \frac{\partial t_2}{\partial x_{A2}} \right) dx_{A2},$$

$$\Delta \mu_A^0 = \mu_{A2}^0 - \mu_{A1}^0; \quad \Delta \mu_B^0 = \mu_{B2}^0 - \mu_{B1}^0.$$

Если теперь считать, что индексами "а" и "б" в (19) обозначены

твердая и жидкая фазы, а  $\Delta \mu_A^0$  и  $\Delta \mu_B^0$  есть некоторые функции T, а также температур и теплот плавления чистых компонент А и В, то можно, пользуясь соответствующими приближениями для определения  $t_a$  и  $t_b$  (Брэгга-Вильямса, квазихимическим, полиномиальным расщеплением), найти и проанализировать диаграммы плавкости системы /10/.

Мы признательны В.Б.Приезжеву за обсуждение результатов.

## Литература

1. R.N.Fowler, E.A.Guggenheim. Statistical Thermodynamics, London, 1939.
2. Т.Хилл. Статистическая механика, ИЛ, Москва, 1960.
3. E.A.Guggenheim. Applications of Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1966.
4. Т.Муто, Ю.Токаги. Теория явления упорядочения в сплавах, ИЛ, Москва, 1959.
5. С.В.Тябликов, В.К.Федянин. ФММ, 23, 2, 1967.
6. В.К.Федянин. Метод корреляционных функций в модели Изинга, Тарту, 1971.
7. В.К.Федянин. В сб. "Статистическая физика и квантовая теория поля", ФМ, Москва, 1973.
8. В.К.Федянин. Труды Международного конгресса по магнетизму, т. 2, Наука, 1974.
9. В.К.Федянин. в сб. "Поверхностные явления", ЛГУ, 27, 1972.
10. А.Г.Лесник. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов, ФМ, Москва, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел  
9 июня 1975 года.