

РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ В ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

А.Ю. Захаров, М.И. Бичурин

Новгородский государственный университет

anatoly.zakharov@novsu.ru

mirza.bichurin@novsu.ru

Поступила 16.06.2009

Работа содержит обзор применений решёточных моделей в статистической термодинамике и кинетике процессов перестройки многокомпонентных конденсированных систем. Первая часть содержит обзор точно решённых решёточных моделей, вторая часть – обзор феноменологических моделей

УДК 539.2

1. Введение

Статистическая механика имеет целью установление связи между свойствами макроскопических систем и свойствами частиц, образующих эти системы. Традиционным объектом статистической механики являются системы, состоящие из огромного числа частиц одного или нескольких типов.

Как известно, для нахождения термодинамических свойств системы достаточно вычислить её каноническую статистическую сумму, определяемую выражением

$$Z(V, N, T) = \text{Sp} \{ \exp[-\beta H] \}, \quad (1)$$

где N, T, V – число частиц, температура и объём системы соответственно, H – гамильтониан системы, $\beta = 1/T$, символ Sp обозначает след оператора (или интеграл по фазовому пространству).

Зная статистическую сумму, можно найти свободную энергию Гельмгольца

$$F(V, N, T) = -T \ln [Z(V, N, T)] \quad (2)$$

и все остальные термодинамические функции.

Таким образом, соотношение (1) устанавливает связь между механикой и термодинамикой системы и проблема заключается, на первый взгляд, только в вычислении статистической суммы. Реализация этой программы встречает как вычислительные, так и более фундаментальные трудности, обусловленные следующим.

1. Вычисление канонической статистической суммы не является единственным возможным вариантом старта. Существует несколько исходных распределений в статистической механике (микрканонический, канонический, большой канонический ансамбли и др.), причём строгого математического доказательства их эквивалентности для гамильтонианов общего вида пока не существует. Более того, в настоящее время имеются веские основания для сомнения в эквивалентности этих распределений. Наиболее обоснованным распределением является микрканоническое, но его практическая реализация является наиболее затруднительной.

2. Вычисление статистической суммы в *квантовом случае* предполагает знание спектра гамильтониана системы, состоящей из колоссального числа частиц. В настоящее время решение этой задачи представляется совершенно нереалистичным. В классической статистике требуется вычислить конфигурационный интеграл системы частиц, взаимодействующих через заданный потенциал. Кратность этого интеграла по порядку величины совпадает с числом частиц. В настоящее время решение этой задачи также представляется практически нереализуемым.

Таким образом, проблема построения последовательной количественной статистической термодинамики реальных систем требует выполнения работы в следующих направлениях.

1. Разработка методов строгого исследования связей между ансамблями статистической механики.

2. Создание методов, которые в равной мере применимы к различным ансамблям статистической механики.

3. Разработка эффективных методов приближённого решения реалистических моделей статистической физики и оценка точности результатов.

К настоящему времени в статистической физике имеется очень немного точных результатов, что вынуждает развивать приближенные методы, которые, как правило, не имеют достоверной прямой оценки их точности. Вероятно, единственным доступным в настоящее время способом оценки эффективности приближённых методов является сравнение результатов этих приближённых расчётов с точными результатами, известными для точно решённых моделей. В этом заключается *утилитарная* цель построения точно решаемых моделей.

Существует и ничуть не менее важная *чисто эстетическая* цель. Математическая красота многих точно решённых моделей инициирует появление и развитие новых математических структур, которые в свою очередь способствуют созданию новых физических теорий.

Многие свойства реальных конденсированных систем в значительной мере обусловлены конкурирующим характером межатомных взаимодействий: на малых расстояниях взаимодействие носит отталкивательный характер, а на больших расстояниях потенциал взаимодействия является медленно изменяющейся функцией координат.

Решёточные модели используются в статистической физике по следующим причинам:

1. Замена классической континуальной модели, для которой вычисление статистического интеграла с потенциалом общего вида весьма проблематично, на решёточную модель с существенным ограничением радиуса действия потенциала. Благодаря этому вместо «реального» межатомного потенциала, задаваемого некоторой

функцией $v(r)$ с *бесконечным числом возможных значений*, появляется *конечный набор значений* этой функции в точках, определяемых возможными расстояниями между узлами решётки в пределах радиуса действия потенциала. В случае одномерной модели Изинга, к примеру, от «бывшего» межатомного потенциала остаётся только одна константа – значение потенциала взаимодействия между ближайшими соседями.

2. Как известно из опыта, при достаточно низких температурах (и «подходящих» иных внешних условиях) почти все вещества переходят в кристаллическое состояние. Однако само существование кристаллического состояния вывести из принципов статистической механики пока не удалось¹. Поэтому построение статистической термодинамики кристаллического состояния имеет смысл в рамках модели, в которой кристаллическая структура вводится аксиоматически.

3. Наконец, решёточные модели позволяют «оттачивать» математический аппарат и осуществлять апостериорную оценку эффективности разрабатываемых приближённых методов статистической физики.

В решёточных моделях вводятся ограничения на пространственное распределение атомов (в частности, ограничения на расстояния между ближайшими соседями), что в некоторой мере учитывает короткодействующие части межатомных потенциалов. Дальнедействующие «хвосты» межатомных потенциалов учитываются в той или иной форме теории возмущений.

Решёточные модели весьма привлекательны своей наглядностью и простотой. Прямолинейное компьютерное вычисление статистической суммы представляется совершенно безнадежной задачей даже для относительно небольших систем. К примеру, система из N спинов с двумя возможными состояниями имеет $2^N \sim 10^{3N/10}$ возможных конфигураций. В частности, при сравнительно небольшом $N = 10^3$ (т.е. для трёхмерного куба с ребром, содержащим всего-навсего 10 спинов) число конфигураций имеет порядок 10^{300} , что на много порядков превосходит число нуклонов во всей нашей Вселенной.

Данная работа содержит следующий материал.

- Обзор точно решённых решёточных моделей.
- Обзор феноменологических подходов к решёточным моделям (включая обобщённую решёточную модель).

2. Точно решённые решёточные модели статистической физики

2.1. Модель Изинга

Модель Изинга – модель решётки, по узлах которой распределены спиновые переменные s_i , принимающие значения ± 1 . Взаимодействие между спинами ограничивается ближайшими соседями. Гамильтониан модели Изинга задаётся выражением

$$H(\{s_j\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i h_i s_i, \quad (3)$$

где индексы i, j нумеруют узлы решётки, h_i – значение внешнего поля на i -м узле, J_{ij} – энергии взаимодействий спинов, находящимися в узлах i, j .

Для вычисления намагничённости и восприимчивости системы целесообразно вычислять производящий функционал – статистическую сумму при включённом внешнем поле. Тогда соответствующие величины могут быть найдены с помощью дифференцирования статистической суммы (или её логарифма) по внешнему полю.

Для одномерной модели Изинга гамильтониан (3) упрощается

¹Заметим, что проблема вывода кристаллических структур из «первых принципов» – пока не решённая (и весьма актуальная!) проблема.

$$H(\{s_j\}) = -\frac{1}{2} \sum_i J s_i s_{i+1} - \sum_i h_i s_i, \quad (4)$$

где J – обменный интеграл между ближайшими соседями. Производящий функционал \mathcal{Z} одномерной модели Изинга может быть вычислен с помощью трансфер-матрицы, введённой Крамерсом и Ванье, и искусственного замыкания концов решётки друг на друга.

В случае однородного внешнего поля $h_j = h = \text{const}$ выражение для производящего функционала представляется в форме:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp \left(A \sum_j s_j s_{j+1} + B \sum_j s_j \right), \quad (5)$$

где $A = \beta J$, $B = \beta h$. Введём вещественную симметричную трансфер-матрицу 2×2 с элементами $\langle s | L | s' \rangle$:

$$\langle s | L | s' \rangle = \exp \left(A s s' + B \frac{s + s'}{2} \right) = \begin{pmatrix} e^{A+B} & e^{-A} \\ e^{-A} & e^{A-B} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Выражение (5) преобразуется к представлению через матрицу L :

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \langle s_1 | L | s_2 \rangle \langle s_2 | L | s_3 \rangle \cdots \langle s_{N-1} | L | s_N \rangle \exp \left(B \frac{s_1 + s_N}{2} \right). \quad (7)$$

Для исключения граничных эффектов цепочки введём циклические граничные условия в соответствии с правилом:

$$s_{j+N} \equiv s_j \quad (8)$$

(операция топологического отождествления концов цепочки). Тогда в последней экспоненте добавляется взаимодействие спинов s_N и s_1 ; в результате формула (7) приобретает такой вид:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \langle s_1 | L | s_2 \rangle \langle s_2 | L | s_3 \rangle \cdots \langle s_{N-1} | L | s_N \rangle \langle s_N | L | s_1 \rangle. \quad (9)$$

В правой части этой формулы содержится след (сумма диагональных элементов) от N -й степени матрицы L :

$$\mathcal{Z} = \text{Sp}(L^N). \quad (10)$$

Поскольку след матрицы является одним из инвариантов ортогонального преобразования, то

$$\mathcal{Z} = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \quad (11)$$

где λ_+ и λ_- – большее и меньшее собственные значения матрицы L , которые вещественны вследствие её симметричности.

Отсюда найдём свободную энергию Гельмгольца F :

$$F = -T \ln \mathcal{Z} = -T \left\{ N \ln(\lambda_+) + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \right\}. \quad (12)$$

В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) слагаемое $\ln \left[1 + \left(\lambda_- / \lambda_+ \right)^N \right]$ стремится к нулю, поэтому асимптотическое значение свободной энергии Гельмгольца в расчёте на один узел $f = F / N$ имеет вид:

$$f = -T \left[\beta J + \ln \left(ch(\beta h) + \sqrt{sh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right) \right]. \quad (13)$$

2.1.1. Корреляционные функции одномерной модели Изинга

При исследовании фазовых переходов существенную роль играет парная корреляционная функция, которая для модели Изинга определяется соотношением:

$$\langle s_k s_l \rangle = Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} s_k s_l \exp[-\beta H(\{s_j\})] \quad (14)$$

и характеризует степень упорядоченности в решётке. Если эта величина при устремлении расстояния между k -м и l -м спинами к бесконечности не стремится к нулю, то в системе имеет место *дальний порядок*, в противном случае дальнего порядка в системе нет. Появление (или исчезновение) в системе дальнего порядка связывается обычно с фазовым переходом.

Вначале найдём статистическую сумму открытой изинговской цепочки при отсутствии внешнего поля ($h = 0$) с помощью следующего приёма. Вначале усложним выражение для статистической суммы при $h = 0$, введя вместо одного параметра A совокупность параметров A_j :

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp\left(\sum_{j=1}^{N-1} A_j s_j s_{j+1}\right); \quad (15)$$

обычная статистическая сумма получается отсюда при условии $A_j = A = \beta J$. Выполнив суммирование по переменной s_N , найдём рекуррентное соотношение между Z_N и Z_{N-1} :

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = 2ch(A_{N-1})Z_{N-1}(A_1, \dots, A_{N-2}). \quad (16)$$

С учётом начального условия

$$Z_2 = 4ch(A_1) \quad (17)$$

получим выражение для статистической суммы цепочки Изинга, состоящей из N узлов:

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = 2 \prod_{j=1}^{N-1} [2ch(A_j)]. \quad (18)$$

Перейдём к вычислению парной корреляционной функции. Вначале используем тот факт, что $s_j^2 = 1$. Тогда для $r > 0$ и $k+r < N$ имеем цепочку равенств:

$$\begin{aligned} \langle s_k s_{k+r} \rangle &= Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} s_k s_{k+r} \exp\left[A \sum_{j=1}^{N-1} s_j s_{j+1}\right] = Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} (s_k s_{k+1})(s_{k+1} s_{k+2}) \dots (s_{k+r-1} s_{k+r}) \times \\ &\times \exp\left[\sum_{j=1}^{N-1} A_j s_j s_{j+1}\right] \Big|_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} = Z_N^{-1} \left[\frac{\partial^r}{\partial A_{k+r-1} \dots \partial A_k} Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) \right] \Big|_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} = \\ &= Z_N^{-1} \left[\frac{\partial^r}{\partial A_{k+r-1} \dots \partial A_k} Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) \right] \Big|_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} = Z_N^{-1} \left[Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) \prod_{j=k}^{k+r-1} (A_j) \right] \Big|_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} = \\ &= [\tanh(\beta J)]^r \end{aligned} \quad (19)$$

(здесь учтено, что $A = \beta J$. Поскольку гиперболический тангенс $\tanh(\beta J) < 1$ при любых вещественных значениях аргумента, то при $r \rightarrow \infty$ парная корреляционная функция стремится к нулю

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle s_k s_{k+r} \rangle = 0, \quad (20)$$

что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка и фазового перехода в одномерной изинговской цепочке.

2.2. Решёточная модель с межатомным потенциалом бесконечного радиуса

Рассмотрим очередную точно решаемую модель – решёточную модель, в которой взаимодействие между спинами совершенно не зависит от расстояния между ними, т.е. обменный интеграл определяется только взаимной ориентацией спинов.

Положим, что одинаково ориентированным спинам соответствует отрицательная энергия взаимодействия – это позволяет надеяться, что при достаточно низких температурах в системе возможно упорядочение. Полная потенциальная энергия системы в этой модели пропорциональна числу пар частиц, которое в свою очередь пропорционально квадрату числа частиц. Этому соответствует нетермодинамическая асимптотическая зависимость термодинамических функций системы от её размеров. Для коррекции данной аномалии будем полагать, что обменный интеграл J обратно пропорционален числу частиц в системе.

Гамильтониан такой системы имеет следующий вид:

$$H = -\frac{J}{2N} \sum_{j,k=1}^N s_j s_k. \quad (21)$$

Двойная сумма может быть записана в виде полного квадрата:

$$\sum_{j,k=1}^N s_j s_k = \left(\sum_{j=1}^N s_j \right)^2. \quad (22)$$

Тогда

$$\exp[-\beta H] = \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_{j=1}^N s_j \right)^2 \right]. \quad (23)$$

Воспользуемся тождеством (интеграл Пуассона)

$$\exp \left[\frac{\gamma^2}{2\alpha} \right] = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{\alpha}{2} x^2 + \gamma x \right] dx, \quad (\operatorname{Re} \alpha > 0). \quad (24)$$

Это соотношение позволяет свести экспоненту от квадрата γ к экспоненте от γ за счёт введения дополнительного интегрирования (преобразование Стратоновича-Хаббарда). Преобразуем (23)

$$\exp[-\beta H] = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{N}{2\beta J} x^2 + x \left(\sum_{j=1}^N s_j \right) \right\} dx. \quad (25)$$

Вычислим теперь статистическую сумму:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp[-\beta H] = \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{N}{2\beta J} x^2 \right\} \left[\sum_{s=\pm 1} e^{xs} \right]^N dx \end{aligned} \quad (26)$$

(многократное суммирование по s_1, \dots, s_N факторизовалось в произведение N идентичных сомножителей). Выполнив суммирование по s получим:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -N \left[\frac{x^2}{2\beta J} - \ln \operatorname{ch}(x) \right] \right\} dx. \quad (27)$$

Полученный интеграл сходится и имеет форму

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-N f(x)] dx, \quad (N \rightarrow \infty). \quad (28)$$

Основной вклад в интегралы такого вида дают окрестности точек минимумов функции

$$f(x) = \left[\frac{x^2}{2\beta J} - \ln \operatorname{ch}(x) \right] \quad (29)$$

на промежутке интегрирования.

Точки экстремумов функции (29) удовлетворяют уравнению:

$$f'(x) = \frac{x}{\beta J} - \tanh(x) = 0. \quad (30)$$

Графический анализ этого уравнения показывает, что в высокотемпературной области $\beta J = J/T \leq 1$ функция (29) в интеграле (27) имеет абсолютный минимум в точке $x = 0$. При дальнейшем понижении температуры (т.е., при $\beta J = J/T > 1$) точка $x_1 = 0$ становится точкой максимума и одновременно появляется две точки минимума x_2, x_3 , положение которых зависит от температуры. Разложение функции (29) в окрестности точки $x_1 = 0$ с точностью до членов четвёртого порядка приводит к свободной энергии, которая постулируется в теории фазовых переходов Ландау. В качестве параметра порядка выступает переменная x .

Таким образом, точное решение модели с бесконечным радиусом действия приводит к результатам, идентичным с теорией среднего поля. Другими словами, среднеполевое приближение является точным результатом для модели с межатомным потенциалом бесконечного радиуса действия. Этот факт имеет простую физическую интерпретацию: в этой модели каждый из атомов попадает в сферу действия бесконечно большого числа атомов, причём влияния пространственно удалённых и близких атомов идентичны. Поэтому «срабатывает» закон больших чисел. Конечно, для реальных межатомных потенциалов каждый из атомов находится в поле конечного (обычно, относительно небольшого) числа других атомов и приближение среднего поля соответствует пренебрежению флуктуационными эффектами.

Следует иметь в виду, что приближение среднего поля в ряде случаев приводит к принципиально неверным результатам. В частности, в применении к одномерной модели Изинга это приближение приводит к ложному выводу о существовании фазового перехода при определённом знаке обменного интеграла. С другой стороны, как строго доказано в предыдущих разделах, в одномерной модели Изинга фазового перехода нет.

Следует отметить ещё одно весьма существенное обстоятельство. Термодинамические свойства системы в приближении среднего поля не зависят от размерности пространства. Это совершенно не соответствует действительности. В частности, критические показатели существенно зависят от размерности пространства.

2.3. Гауссова модель

В гауссовой модели вместо дискретной спиновой переменной с дифференциальной функцией распределения вида

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \prod_{j=1}^N [\delta(s_j^2 - 1)] = \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2} [\delta(s_j - 1) + \delta(s_j + 1)] \right\}. \quad (31)$$

вводится непрерывная спиновая переменная с плотностью вероятности

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{s_j^2}{2\sigma^2} \right] \right\}. \quad (32)$$

Подставим эту плотность вероятности в выражение для производящего функционала системы с гамильтонианом (3) при однородном внешнем поле h :

$$\mathcal{Z} = \int \dots \int \left\{ \prod_{j=1}^N \frac{ds_j}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right\} \exp \left[-\sum_{j=1}^N \frac{s_j^2}{2\sigma^2} + \frac{\beta J}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j + \beta h \sum_{i=1}^N s_i \right]. \quad (33)$$

Здесь и далее будем предполагать, что обменный интеграл J_{ij} отличен от нуля только для ближайших соседей.

Введём вектор-столбец \mathbf{S} с элементами s_1, s_2, \dots, s_N и представим выражение (33) в виде:

$$\mathcal{Z} = \int \dots \int \left\{ \prod_{j=1}^N \frac{ds_j}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right\} \exp \left[-\frac{1}{2} \mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} + \mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} \right], \quad (34)$$

где

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} = \sum_{m,j=1}^N s_m Q_{mj} s_j, \quad Q_{mj} = \frac{\delta_{mj}}{\sigma^2} - \beta J \varepsilon_{mj}, \quad (35)$$

\mathbf{H} – вектор-столбец, все элементы которого равны βh , символ \mathbf{S}^\dagger обозначает транспонирование матрицы \mathbf{S} ,

$$\varepsilon_{mj} = \begin{cases} 1, & \text{если } s_m \text{ и } s_j \text{ - соседние частицы;} \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (36)$$

Кратный интеграл по переменным s_j является гауссовым интегралом и вычисляется с помощью замены переменных, исключаяющей линейную форму в экспоненте:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \quad (37)$$

и последующего ортогонального преобразования в пространстве переменных t_1, \dots, t_N , приводящего матрицу \mathbf{Q} к диагональному виду. В итоге найдём²

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{\sigma^N \{\det \mathbf{Q}\}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{1}{2} \mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \right]. \quad (38)$$

Для дальнейшего продвижения вперёд необходимо решить две задачи:

1. Вычисление детерминанта матрицы \mathbf{Q}

$$\det \{Q_{mj}\} = \det \left\{ \frac{\delta_{mj}}{\sigma^2} - \beta J \varepsilon_{mj} \right\}. \quad (39)$$

Заметим, что эта задача вычисления детерминанта N -го порядка (т.е. порядка числа частиц в системе) на первый взгляд кажется довольно сложной.

2. Вычисление квадратичной формы

$$\mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H}, \quad (40)$$

для выполнения которого следует обратить матрицу \mathbf{Q} .

2.3.1. Вычисление детерминанта матрицы \mathbf{Q}

Заметим, что матрица \mathbf{Q} вещественна и симметрична $Q_{mj} = Q_{jm}$. Следовательно, существует ортогональное преобразование, приводящее эту матрицу к диагональной форме. Поскольку при ортогональном преобразовании детерминант матрицы не изменяется, то

²Здесь предполагается, конечно, что квадратичная форма $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S}$ положительно определена.

$$\det \mathbf{Q} = \prod_{m=1}^N \lambda_m, \quad (41)$$

где λ_m – собственные значения матрицы \mathbf{Q} .

Для нахождения спектра матрицы \mathbf{Q} составим задачу на собственные значения

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} = \lambda \mathbf{u}, \quad (42)$$

где \mathbf{u} – вектор-столбец с элементами u_1, u_2, \dots, u_N . В координатной записи это уравнение выглядит так:

$$\sum_{j=1}^N Q_{mj} u_j = \lambda u_m. \quad (43)$$

Рассмотрим вначале решение задачи (43) на собственные значения в простейшем возможном случае $D = 1$. Используя соотношение (35) приведём уравнение (43) к виду

$$\frac{1}{\sigma^2} u_m - \beta J \sum_{j=1}^N \varepsilon_{mj} u_j = \lambda u_m, \quad m = 1 \div N. \quad (44)$$

Замкнём цепочку спинов по аналогии с тем, как это было выполнено при решении одномерной модели Изинга. Это означает, что вектор \mathbf{S} становится бесконечномерным, однако из всего бесконечного числа его составляющих $(\dots, s_{-1}, s_0, s_1, \dots)$ независимых переменных имеется ровно N из-за условия цикличности

$$s_{m+N} = s_m, \quad m = \dots, -1, 0, 1, \dots. \quad (45)$$

В результате конечная система уравнений трансформируется в бесконечную систему уравнений:

$$\frac{1}{\sigma^2} u_m - \beta J \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \varepsilon_{mj} u_j = \lambda u_m, \quad m = \dots, -1, 0, 1, \dots. \quad (46)$$

Матрица \mathbf{Q} в уравнении (42) при $D = 1$ имеет вид

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (47)$$

Структура этой матрицы такова: все элементы главной диагонали равны $\left(\frac{1}{\sigma^2}\right)$, все элементы ближайших двух диагоналей равны $(-\beta J)$. Все остальные элементы матрицы равны нулю.

Главная матрица системы уравнений (46) \mathbf{Q}_{mj} зависит только от разности индексов $m - j$, поэтому решение u_m системы зависит от индекса m по экспоненциальному закону:

$$u_m \propto e^{\gamma m}. \quad (48)$$

Условие цикличности (45) может быть выполнено лишь в том случае, если γ является чисто мнимой величиной, т.е. $\gamma = ik$. Поэтому ищем решение системы уравнений (46) в виде

$$u_m = \exp(ikm), \quad (49)$$

где k – параметр, подлежащий определению, i – мнимая единица.

Подставим (49) в (46) и получим:

$$\frac{1}{\sigma^2} e^{ikm} - \beta J \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \varepsilon_{mj} e^{ikj} = \lambda e^{ikm}. \quad (50)$$

Разделив обе части этого уравнения на $e^{ikm} \neq 0$ и приняв во внимание соотношение

$$\varepsilon_{mj} = \delta_{m,j+1} + \delta_{m,j-1}, \quad (51)$$

следующее из-за учёта взаимодействия только ближайших соседей, найдём собственное значение матрицы \mathbf{Q} :

$$\lambda(k) = \frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k, \quad (52)$$

соответствующее собственному вектору (49). Теперь учтём условие цикличности (45), из которого следует, что

$$e^{ikN} = 1. \quad (53)$$

Отсюда получается «квантование» параметра k :

$$k = \frac{2\pi}{N} n, \quad (54)$$

где $n \in \mathbb{Z}$ (\mathbb{Z} – множество целых чисел). При этом из множества \mathbb{Z} нужно выбрать ровно N последовательных элементов, к примеру $(1, 2, \dots, N)$, чтобы не повторять одни и те же собственные векторы матрицы \mathbf{Q} многократно.

Подставим выражение (52) в (41) и найдём:

$$\det \mathbf{Q} = \prod_k \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k \right]. \quad (55)$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ используем переход от суммирования по k , удовлетворяющему условию «квантования» (54), к интегралу по k в пределах первой зоны Бриллюэна

$$\sum_{k \in [-\pi, +\pi]} \phi(k) = N \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi} \phi(k), \quad (56)$$

($\phi(k)$ – произвольная интегрируемая функция) получим:

$$\ln \det \mathbf{Q} = \frac{N}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \ln \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k \right] dk. \quad (57)$$

В случае d -мерной решётки вместо числа k , нумерующего собственные значения матрицы \mathbf{Q} в уравнении (42), появляется d -компонентный вектор \mathbf{k} , каждая из компонент которого «квантуется» в соответствии с правилом (54). Вид собственных значений зависит от типа решётки. В частности, для простой кубической решётки собственные значения матрицы \mathbf{Q} таковы:

$$\lambda(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \sum_{j=1}^d \cos(k_j). \quad (58)$$

Таким образом, задачу вычисления детерминанта матрицы \mathbf{Q} можно считать решённой. В частности, для простой кубической d -мерной решётки результат имеет вид:

$$\ln \det \mathbf{Q} = N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \ln \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right]. \quad (59)$$

2.3.2. Обращение матрицы \mathbf{Q}

Матрица \mathbf{Q} зависит только от разности своих аргументов:

$$Q_{mj} = Q(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j), \quad (60)$$

где $\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_j$ – радиус-векторы m -го и j -го узлов решётки, поэтому элементы матрицы \mathbf{Q} можно представить в виде интегралов

$$Q_{mj} = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j) \} \lambda(\mathbf{k}). \quad (61)$$

Поскольку матрица \mathbf{Q} в \mathbf{k} -представлении диагональна, то элементы обратной матрицы $(Q^{-1})_{mj}$ могут быть представлены в виде обратного преобразования Фурье функции $[\lambda(\mathbf{k})]^{-1}$:

$$[Q^{-1}]_{mj} = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j) \} \frac{1}{\lambda(\mathbf{k})}. \quad (62)$$

В частности, для d -мерной простой кубической решётки имеем:

$$[Q^{-1}]_{mj} = \sigma^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{\exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j) \}}{1 - 2\beta\sigma^2 J \left(\sum_{l=1}^d \cos k_l \right)}. \quad (63)$$

2.3.3. Термодинамика гауссовой модели в окрестности критической точки

Теперь у нас есть всё необходимое для вычисления статистической суммы в гауссовой модели. Ограничим дальнейшее рассмотрение простой кубической решёткой в пространстве d измерений. Подставим (59) и (63) в (38):

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} = & -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] + \\ & + \frac{(h\beta\sigma)^2}{2} \sum_{m,j=1}^N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{\exp \{ i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j) \}}{1 - 2\beta\sigma^2 J \left(\sum_{l=1}^d \cos k_l \right)}. \end{aligned} \quad (64)$$

Второе слагаемое в этой формуле можно существенно упростить, используя асимптотическое равенство $N \rightarrow \infty$:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \exp \{ i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m) \} = \delta_{\mathbf{k},0}. \quad (65)$$

В результате найдём:

$$\ln \mathcal{Z} = -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] + \frac{N(h\beta\sigma)^2}{2(1 - 2d\beta\sigma^2 J)}. \quad (66)$$

Отсюда найдём выражение для удельной свободной энергии d -мерной простой кубической решётки

$$f = \frac{F}{N} = \frac{1}{2\beta} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] - \frac{(h\beta\sigma)^2}{2\beta(1-2d\beta\sigma^2 J)}. \quad (67)$$

Удельная свободная энергия, согласно этому выражению, состоит из двух частей: первое слагаемое в правой части обусловлено исключительно взаимодействиями частиц между собой, а второе – взаимодействием частиц с внешним полем h . При этом второе слагаемое зависит и от обменного интеграла J , характеризующего взаимодействие между спинами. Интересно отметить, что это второе слагаемое пропорционально квадрату внешнего поля.

Для анализа термодинамических свойств гауссовой модели в отсутствие внешнего поля наиболее удобно использовать выражение (66) при $h = 0$:

$$\ln Z = -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]. \quad (68)$$

Вычислим удельную теплоёмкость

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{N\beta^2}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \left\{ \frac{\left[2\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]^2}{\left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]^2} \right\}. \quad (69)$$

Поскольку интегрирование здесь осуществляется в конечных пределах, то сингулярное поведение теплоёмкости возможно лишь в том случае, если при какой-либо температуре знаменатель подинтегрального выражения при каких-либо значениях \mathbf{k} будет устремляться к нулю. При высоких температурах величина $\beta = 1/T$ стремится к нулю и теплоёмкость не имеет сингулярностей. Определим критическую температуру T_c из условия обращения в нуль наименьшего по \mathbf{k} значения знаменателя в (69)

$$\min_{\mathbf{k}} \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] = [1 - 2d\beta\sigma^2 J] = 0. \quad (70)$$

Отсюда найдём связь между параметрами модели J, σ, d и критической температурой T_c

$$T_c = 2d\sigma^2 J. \quad (71)$$

Рассмотрим поведение теплоёмкости в окрестности критической температуры

$$0 < T - T_c \ll T_c. \quad (72)$$

В этом пределе доминирующий вклад в интеграл по \mathbf{k} в (69) дают малые значения $|k_l| \ll 1$. Разлагая косинусы в окрестности нуля с точностью до квадратичных членов и выделяя главные члены, найдём:

$$C \approx \frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{1}{\left[\frac{T - T_c}{T_c} + \frac{1}{2d} \sum_{l=1}^d k_l^2 \right]^2}. \quad (73)$$

Перейдём к d -мерным сферическим координатам в пространстве переменных k_1, \dots, k_d

$$C \approx \gamma_d \frac{N}{2} \int_0^\Lambda \frac{k^{d-1}}{[\mu^2 + k^2]^2} dk, \quad (74)$$

где $\mu^2 = (T - T_c)/T_c$, γ_d – константа, зависящая от размерности пространства, Λ – несущественная константа.

При $T \rightarrow T_c + 0$ этот интеграл расходится, если $d < 4$ и сходится, если $d > 4$. Главный член интеграла (74) имеет вид

$$\int_0^\Lambda \frac{k^{d-1}}{[\mu^2 + k^2]^2} dk \sim A\mu^{d-4}, \quad (75)$$

где A – некоторая константа.

Теплоёмкость системы связана со средним значением квадрата флуктуаций энергии в каноническом ансамбле соотношением

$$T^2 C = \overline{(\delta E)^2}, \quad (76)$$

поэтому сингулярность теплоёмкости означает наличие сильно развитых флуктуаций энергии в системе.

2.4. Сферическая модель Берлина-Каца

Сферическая модель Берлина-Каца вполне аналогична модели Изинга на произвольной пространственной решётке произвольной размерности с тем отличием лишь, что вместо условия $s_i = \pm 1$ ($s_i^2 = 1$) накладывается гораздо более слабое условие:

$$\sum_{i=1}^N s_i^2 = N. \quad (77)$$

В остальном значения спинов остаются произвольными. Таким образом, каждая из спиновых переменных пробегает *непрерывный* ряд значений, ограниченный единственным условием (77).

2.4.1. Производящий функционал сферической модели

Производящий функционал для сферической модели определяется соотношением:

$$\mathcal{Z} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \exp \left\{ A \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_{i=1}^N s_i \right\} \delta \left(\sum_{i=1}^N s_i^2 - N \right), \quad (78)$$

где $h = \beta H$, H – однородное внешнее поле, $A = \beta J$, J – обменный интеграл, символ $\langle i, j \rangle$ обозначает пары ближайших соседей i, j , дельта-функция под знаком интеграла в (78) обеспечивает выполнение условия (77). Воспользуемся интегральным представлением дельта-функции:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{isx} ds, \quad (79)$$

и преобразуем выражение (78) к виду:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \int_{-\infty}^{+\infty} ds \times \\ &\times \exp \left\{ A \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_{i=1}^N s_i + (\alpha + is)N - (\alpha + is) \sum_{i=1}^N s_i^2 \right\}. \end{aligned} \quad (80)$$

Здесь в подынтегральной функции в (78) был введён множитель

$$\exp \left(\alpha N - \alpha \sum_i s_i^2 \right), \quad (81)$$

который из-за дельта-функции равен единице: этот множитель окажется весьма полезным в дальнейших преобразованиях.

Экспонента в подынтегральной функции (81) содержит квадратичную форму $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} = \sum_{j,k=1}^N s_j Q_{jk} s_k = (\alpha + is) \sum_j s_j^2 - A \sum_{\langle j,k \rangle} s_j s_k$ и линейную форму $\mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} = h \sum_{i=1}^N s_i$ от

спиновых переменных s_i . Здесь через \mathbf{S} обозначена матрица-столбец с элементами s_j , \mathbf{H} – матрица-столбец, все элементы которой равны h , символ † указывает на транспонирование соответствующей матрицы. В этих компактных обозначениях статистическая сумма выглядит следующим образом:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \int_{-\infty}^{+\infty} ds \exp(-\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} + \mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} + (\alpha + is)N). \quad (82)$$

Положим произвольный параметр α достаточно большим, дабы обеспечить положительность вещественных частей всех собственных значений матрицы \mathbf{Q} . Это даёт основание изменить порядок интегрирования в выражении (80): вначале проинтегрируем по всем переменным s_j , и лишь затем – по s . Внутренний интеграл по переменным s_j является гауссовым интегралом и вычисляется с помощью замены переменных, исключая линейную форму в экспоненте:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \quad (83)$$

и последующего ортогонального преобразования в пространстве переменных t_1, \dots, t_N , приводящего матрицу \mathbf{Q} к диагональному виду (подробности можно найти в предыдущем разделе, содержащем гауссову модель). В итоге найдём:

$$Z = \frac{\pi^{\frac{N-1}{2}}}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{ds}{\{\det \mathbf{Q}\}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[(\alpha + is)N + \frac{1}{4} \mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \right]. \quad (84)$$

Таким образом, проблема вычисления производящего функционала для сферической модели сводится к двум относительно несложным задачам:

1. Вычисление детерминанта матрицы \mathbf{Q} и обращения этой матрицы. С этой задачей мы имели дело в связи с гауссовой моделью в предыдущем разделе.

2. Асимптотическое вычисление однократного интеграла (84) по переменной s .

Нетрудно заметить, что эта проблема аналогична (но не идентична) задаче вычисления статистической суммы для гауссовой модели (38), решённой в предыдущем разделе. Отличие этих двух задач связано с дополнительным интегрированием по переменной s в (84). Именно этим обстоятельством обусловлено отличие качественных результатов для сферической и гауссовой моделей.

2.5. Резюме по точно решённым решёточным моделям

В данном разделе были рассмотрены несколько точно решённых решёточных моделей конденсированных систем. Имеется ещё несколько точно решённых моделей (двумерная модель Изинга при отсутствии внешнего поля, модель Бакстера, одномерная модель Гайзенберга и др.). К сожалению, все известные в настоящее время точно решённые модели статистической физики имеют весьма существенный недостаток: все они безмерно далеки от реальности. Тем не менее эти модели могут быть полезны в качестве «пробного камня» для разработки эффективных приближённых методов, для которых не существует априорных оценок степени их погрешности. Наконец, сами по себе решёточные модели послужили источником новых красивых математических задач, и возникшая на их базе новая математика, несомненно, со временем найдёт обширные и плодотворные применения.

3. Феноменологические решёточные модели

К сожалению, современное состояние статистической механики таково, что вычислить термодинамические функции системы, состоящей из ядер и электронов, из «первых принципов» не представляется возможным. Более того, пока не удаётся дать корректную

оценку погрешностей тех приближённых методов, которые применяются к заведомо более простым задачам статистической физики. До сих пор не удалось показать, что система взаимодействующих атомов при достаточно низких температурах переходит в кристаллическое состояние. Это вынуждает использовать феноменологические модели вещества, в которых используются дополнительные предположения, степень обоснованности которых может быть оценена только апостериори.

3.1. Решёточная модель бинарного твёрдого раствора

Одной из наиболее популярных моделей твёрдых растворов является так называемая *решёточная модель*. В основе модели лежат два предположения:

1. Атомы раствора распределяются по узлам некоторой *идеальной* кристаллической решётки;

2. Конфигурационная энергия раствора имеет вид суммы парных взаимодействий атомов.

Положим, что атомы двух типов A и B распределены по узлам некоторой решётки. Введём две случайные функции $c_1(\mathbf{r})$ и $c_2(\mathbf{r})$:

$$c_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом типа } A \\ 0, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом типа } B \end{cases} \quad (85)$$

$$c_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом типа } A \\ 1, & \text{если в узле } \mathbf{r} \text{ находится атом типа } B \end{cases} \quad (86)$$

Эти случайные функции связаны соотношением

$$c_1(\mathbf{r}) + c_2(\mathbf{r}) = 1, \quad (87)$$

смысл которого очевиден: каждый узел занят каким-либо из атомов.

Гамильтониан бинарного раствора в данной модели представляется в форме:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c_i(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}'), \quad (88)$$

где $K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ – потенциальная энергия взаимодействия атомов i -го и j -го типов, находящихся в точках \mathbf{r}, \mathbf{r}' соответственно.

Исключим $c_2(\mathbf{r})$ из (88) с помощью (87) и обозначим $c_1(\mathbf{r})$ через $c(\mathbf{r})$. В итоге найдём:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'), \quad (89)$$

где

$$K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = K_{11}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + K_{22}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - 2K_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (90)$$

– линейная комбинация межатомных потенциалов, часто (и не совсем точно) называемая энергией смешения, а

$$H_0 = \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} K_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} K_{22}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') [1 - 2c(\mathbf{r})] \quad (91)$$

Здесь учтено, что $K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = K_{ij}(\mathbf{r}'-\mathbf{r})$, и использована возможность переобозначения немых переменных \mathbf{r}, \mathbf{r}' .

Заметим, что при фиксированном брутто-составе раствора величина H_0 является константой, не зависящей от распределения компонентов в системе:

$$H_0 = N_1 \tilde{K}_{12} + \frac{1}{2}(N - 2N_1) \tilde{K}_{22}, \quad (92)$$

где $\tilde{K}_{ij} = \sum_{\mathbf{r}} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – не зависящие от \mathbf{r}' константы.

Выберем H_0 в качестве начала отсчёта энергии. Тогда гамильтониан (89) системы является квадратичным функционалом от $c(\mathbf{r})$:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'). \quad (93)$$

3.1.1. Приближение среднего поля в решёточной модели

Введём среднее значение случайной величины $c(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle, \quad (94)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по каноническому ансамблю Гиббса.

Величина $n(\mathbf{r})$ есть вероятность того, что в данном узле \mathbf{r} находится атом первого компонента. В неупорядоченном растворе эта величина не зависит от координат \mathbf{r} и равна атомной доле первого компонента

$$n = \frac{N_1}{N_1 + N_2}. \quad (95)$$

В случае раствора с упорядочением величина $n(\mathbf{r})$ зависит от координат.

Следуя [20], предположим, что функция $n(\mathbf{r})$ имеет вид функции распределения Ферми-Дирака:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\exp[\beta\{\Phi(\mathbf{r}) - \mu\}] + 1}, \quad (96)$$

где $\beta = 1/T$ – обратная температура, $\Phi(\mathbf{r})$ – суммарный потенциал в точке \mathbf{r} , создаваемый всеми атомами, μ – параметр, называемый в дальнейшем химическим потенциалом.

Выбор этой функции обусловлен «своеобразным принципом Паули: в каждом узле может находиться либо один, либо ни одного атома первого компонента». Будем предполагать, что потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ имеет вид:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'). \quad (97)$$

Следует заметить, что здесь сделаны два допущения:

1. Предположение о выборе функции $n(\mathbf{r})$ в виде распределения именно Ферми-Дирака никак не обосновано. Дело в том, что существует бесконечно много функций, которые удовлетворяют «своеобразному принципу Паули».

2. Выбор локального потенциала в виде (97) также никак не обоснован. Точное значение локального потенциала в точке \mathbf{r} имеет вид:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}'), \quad (98)$$

и замена случайной переменной $c(\mathbf{r}')$ её средним значением $n(\mathbf{r}')$ не вполне убедительна. Это приближение называется *приближением самосогласованного (или среднего) поля*. Из физических соображений ясно, что это приближение тем лучше, чем более дальнедействующим является межатомный потенциал, поскольку в этом случае в сферу действия потенциала попадает достаточно много частиц, чтобы можно было использовать предельные теоремы теории вероятностей.

Подставляя (97) в (96), получим замкнутое уравнение для функции $n(\mathbf{r})$ в приближении среднего поля:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\exp\left[\beta\left\{\sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n(\mathbf{r}') - \mu\right\}\right] + 1}. \quad (99)$$

Это уравнение (99) может быть получено из условия минимума функционала свободной энергии вида

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + \\ + T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1-n(\mathbf{r})] \ln [1-n(\mathbf{r})]\} - \\ - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}). \quad (100)$$

Уравнение (99) представляет собой нелинейное относительно $n(\mathbf{r})$ конечно-разностное уравнение. Первый вопрос, который возникает при анализе этого уравнения, это вопрос о существовании и количестве его решений. Нетрудно заметить, что это уравнение всегда имеет *тривиальное решение* вида

$$n(\mathbf{r}) \equiv \text{const} = n_0. \quad (101)$$

3.1.2. Ветвление решений среднеполевых уравнений

Общим свойством большинства нелинейных уравнений (включая трансцендентные и нелинейные интегральные уравнения) является зависимость числа решений от значений параметров, входящих в эти уравнения. Уравнение (99) также обладает этим свойством.

Будем искать решение уравнения (99) в виде:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \varepsilon f(\mathbf{r}), \quad (102)$$

где $\varepsilon f(\mathbf{r}) \ll 1$ – малая поправка.

Таким образом, мы ищем решение среднеполевого уравнения (99), соответствующее «почти равномерному» распределению компонентов в системе. Выполним разложение левой и правой частей уравнения (99) по малому параметру ε с точностью до линейных членов:

$$n_0 + \varepsilon f(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1} - \varepsilon \frac{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} \beta}{\left[e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1\right]^2} \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \quad (103)$$

Приравняем выражения при нулевой и первой степенях ε в левой и правой частях этого уравнения и найдём:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_0 = \frac{1}{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1}; \\ f(\mathbf{r}) = -\frac{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} \beta}{\left[e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1\right]^2} \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \end{array} \right. \quad (104)$$

Используя первое из уравнений этой системы, приведём второе уравнение к более простому виду:

$$f(\mathbf{r}) = -\beta n_0(1-n_0) \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \quad (105)$$

Уравнение (105) представляет собой линейное однородное разностное уравнение типа свёртки. Оно всегда имеет тривиальное решение вида

$$f(\mathbf{r}) \equiv 0. \quad (106)$$

С помощью метода преобразования Фурье можно легко установить условия, при которых уравнение (105) имеет и нетривиальные решения. Итак, ищем решение уравнения (105) в виде интеграла Фурье:

$$f(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (107)$$

Подставим это выражение в уравнение (105):

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -\beta n_0(1-n_0) \int \frac{d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^6} \tilde{K}(\mathbf{q}_1) \tilde{f}(\mathbf{q}_2) e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_1)\mathbf{r}'}, \quad (108)$$

где $\tilde{K}(\mathbf{q})$ – Фурье-трансформанта функции $K(\mathbf{r})$.

В подынтегральной функции правой части этого уравнения содержится выражение вида

$$S(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \sum_{\mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_1)\mathbf{r}'}. \quad (109)$$

Эта сумма по узлам решётки \mathbf{r}' отлична от нуля лишь в тех случаях, когда разность векторов $(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)$ совпадает с векторами обратной решётки, т.е.,

$$(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \mathbf{Q}_l. \quad (110)$$

Обозначим объём элементарной ячейки решётки через Ω_0 и уравнение (108) преобразуется к виду:

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left\{ \left[1 + \frac{\beta n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \tilde{K}(\mathbf{k}) \right] \tilde{f}(\mathbf{k}) \right\} = 0. \quad (111)$$

Это равенство имеет место для всех \mathbf{r} . Отсюда следует, что выражение в фигурных скобках тождественно равно нулю при всех \mathbf{k} :

$$\left[1 + \frac{\beta n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \tilde{K}(\mathbf{k}) \right] \tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv 0. \quad (112)$$

Имеется всего два варианта.

1. Вещественная функция – Фурье-трансформанта межатомного потенциала $\tilde{K}(\mathbf{k})$ – неотрицательна для всех \mathbf{k} , т.е.

$$\min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) \geq 0. \quad (113)$$

В этом случае выражение в квадратных скобках при всех \mathbf{k} положительно и поэтому

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv 0. \quad (114)$$

Таким образом, при условии (113) уравнение (105) имеет только тривиальное решение (106).

2. Наименьшее по \mathbf{k} значение Фурье-трансформанты потенциала $\tilde{K}(\mathbf{k})$ отрицательно

$$\min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) < 0. \quad (115)$$

Тогда при условии

$$T < T_c = -\frac{n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) \quad (116)$$

неупорядоченное распределение компонентов, описываемое уравнением $n(\mathbf{R}) = n_0 = \text{const}$, становится неустойчивым по отношению к образованию в растворе сверхструктуры. Действительно, в этом случае для непрерывной функции $\tilde{K}(\mathbf{k})$ существуют значения волнового вектора \mathbf{k} , при которых выражение в квадратных скобках в уравнении (112) обращается в нуль. Соответственно, при этих значениях волнового вектора функция $f(\mathbf{k})$ может принимать произвольные значения.

Таким образом, количество решений нелинейного уравнения (99) зависит от температуры T , входящей в это уравнение в качестве параметра. Значения параметров, при которых происходит изменение числа решений уравнений, называются точками ветвления решений.

3.2. Обобщённая решёточная модель

3.2.1. Термодинамика обобщённой решёточной модели

Обобщённая решёточная модель позволяет учесть как различия собственных атомных размеров компонентов (т.е. короткодействующих частей межатомных потенциалов), так и дальнедействующие части межатомных потенциалов.

Положим, что короткодействующая часть межатомных потенциалов может быть учтена путём введения ограничений *сверху* на локальную плотность $n_i(\mathbf{r})$ каждого из компонентов ($i = 1 \div m$, m – число компонентов)

$$n_i(\mathbf{r}) \leq \frac{1}{\omega_i}, \quad (117)$$

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

Локальная доля объёма, занятая i -м компонентом, составляет $\omega_i n_i(\mathbf{r})$, поэтому условие занятости каждого элемента пространства может быть представлено в форме:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0. \quad (118)$$

Следующий этап – фиксация числа частиц в системе. При сохранении числа частиц N_i каждого из компонентов должно выполняться следующее условие

$$\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \quad (119)$$

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 (118) и (119).

Свободную энергию Гельмгольца F представим в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}, \quad (120)$$

где первое слагаемое – конфигурационная часть свободной энергии, второе слагаемое – энтропийный член, T – абсолютная температура в энергетических единицах, $n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i(\mathbf{r})$ – суммарная плотность числа частиц.

Равновесное распределение компонентов определяется из требования минимума свободной энергии Гельмгольца (120) при наличии условий (118) и (119). Введём функционал Лагранжа

$$\mathcal{L}(\{n_i(\mathbf{r})\}, \{\Psi(\mathbf{r})\}, \{\mu_i\}) = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i \right] - \int \Psi(\mathbf{r}) \left(\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right) d\mathbf{r}, \quad (121)$$

зависящий от функций $n_i(\mathbf{r})$, $\Psi(\mathbf{r})$ и параметров μ_i (все они появляются как неопределённые 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \\ \int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \end{array} \right. \quad (122)$$

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 объёмов ω_i запрещает сближение атомов на расстояния, меньшие

$$a_{ij} \simeq [(\omega_i)^{1/3} + (\omega_j)^{1/3}]. \quad (123)$$

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

$$K_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} W_{ij}(\mathbf{r}), & \text{при } |\mathbf{r}| \geq a_{ij}, \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (124)$$

где $W_{ij}(\mathbf{r})$ – «настоящий» межатомный потенциал.

Таким образом, в рамках данного подхода короткодействующая сингулярная часть межатомных потенциалов не даёт прямого вклада в термодинамические свойства систем, а проявляется исключительно через собственные атомные объёмы компонентов.

3.2.2. Процессы перестройки в обобщённой решёточной модели

Уравнения процессов перераспределения компонентов (диффузия и кинетика фазовых переходов) могут быть выведены на основе обобщённой решёточной модели с помощью общих принципов неравновесной термодинамики [13].

Положим, что в системе имеет место локальное термодинамическое равновесие. Это означает, что система может быть описана в терминах локальных термодинамических переменных, которые подчиняются равновесными термодинамическими соотношениями. В частности, для обобщённой решёточной модели *локальные химические потенциалы* связаны с пространственным распределением компонентов соотношениями (122), однако все термодинамические переменные приобретают дополнительную зависимость от времени t . Тогда локальные потоки $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ компонентов задаются соотношениями

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = - \sum_j L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right), \quad (125)$$

где $\mu_j(\mathbf{r}, t)$ определяются формулами (122), L_{ij} – коэффициенты Онзагера, $-\nabla \left(\frac{(\mu_j(\mathbf{r}, t))}{T} \right)$

– обобщённые термодинамические силы.

Заметим, что потоки $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ не являются независимыми, поскольку в процессе эволюции любые изменения плотности каждого из компонентов должны компенсироваться соответствующими изменениями плотностей других компонентов так, чтобы при этом не нарушалось условие упаковки (118). Используя уравнение неразрывности для каждого из компонентов и условие упаковки (118), получим

$$\sum_i \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (126)$$

Это соотношение позволяет исключить член $\nabla \left(\frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{T} \right)$ из системы уравнений эволюции (125) и (122). В результате имеем замкнутую систему уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ \sum_j L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right) - \omega_j \frac{\sum_{s, s'} \omega_s L_{ss'} \nabla \left(\frac{\mu_{s'}^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right)}{\sum_{s, s'} L_{ss'} \omega_s \omega_{s'}} \right] \right\}, \quad (127)$$

где

$$\mu_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) = T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'. \quad (128)$$

Система интегро-дифференциальных (из-за нелокальной связи (128) между плотностями компонентов и их химическими потенциалами) уравнений (127) описывает эволюцию распределения компонентов в многокомпонентных системах с учётом как короткодействующих, так и далекодействующих частей межатомных взаимодействий. Качественный анализ показывает, что они при соответствующих условиях описывают и процессы гомогенизации (диффузию), и процессы зарождения и роста новых фаз в системе.

Однако использование этой системы уравнений вместе с соотношениями (128) для количественного описания указанных процессов довольно затруднительно по следующим причинам.

1. Уравнения содержат набор неизвестных функций $K_{ij}(\mathbf{r})$ – далекодействующих частей межатомных потенциалов. Это обстоятельство практически исключает возможность использования компьютерных численных методов.

2. Коэффициенты Онзагера L_{ij} являются функциями от температуры и зависят от плотностей всех компонентов системы и их следовало бы найти из микроскопической теории при каких-либо упрощающих предположениях. Поскольку влияние распределения одного компонента на поток другого компонента возможно только через межатомные взаимодействия, а межатомные потенциалы уже включены в систему уравнений (127), то матрица коэффициентов Онзагера является диагональной, причём диагональные элементы связаны с коэффициентами самодиффузии компонентов:

$$L_{ij} = \delta_{ij} D_i n_i(\mathbf{r}), \quad (129)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, D_i – коэффициент самодиффузии i -го компонента.

3. В настоящее время не существует эффективных методов решения интегро-дифференциальных уравнений данного типа даже при известных межатомных потенциалах и коэффициентах самодиффузии.

Описание процессов переноса, а также равновесных свойств конденсированных систем в рамках обобщённой решёточной модели существенно упрощается при переходе к приближению типа Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда.

3.2.3. Переход к теории Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда

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 трёх этих величин наибольшей является b_0 :

$$a_0 \lesssim r_0 \ll b_0. \quad (130)$$

С учётом этого обстоятельства преобразуем выражение для конфигурационной части энергии в (120)

$$F_{\text{config}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (131)$$

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

$$n_j(\mathbf{r}') \approx n_j(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^3 \frac{\partial n_j(\mathbf{r})}{\partial x_s} (x_{s'} - x_s) + \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2=1}^3 \frac{\partial^2 n_j(\mathbf{r})}{\partial x_{s_1} \partial x_{s_2}} (x_{s_1'} - x_{s_1})(x_{s_2'} - x_{s_2}), \quad (132)$$

где $x_s, x_{s'}$ – декартовы координаты векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' соответственно.

Подставим (132) в (131) и проинтегрируем по \mathbf{r}' . Поскольку все потенциалы $K_{ij}(\mathbf{r})$ центральны, то все нечётные моменты потенциалов равны нулю. В итоге найдём (после дополнительного интегрирования по частям):

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12} \sum_{i,j} K_{ij}^{(2)} (\nabla n_i(\mathbf{r}), \nabla n_j(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij}^{(0)} n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}) + T \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) \right\}, \quad (133)$$

где параметры $K_{ij}^{(p)}$ – некоторые интегральные характеристики межатомных потенциалов

$$K_{ij}^{(p)} = \int K_{ij}(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'|^p d\mathbf{r}'. \quad (134)$$

Функционал (133) 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 (133) имеют прозрачную физическую интерпретацию.

Из экстремума этого функционала при дополнительных условиях (118) и (119) легко получить систему уравнений для равновесного распределения компонентов:

$$\begin{cases} \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0; \\ \sum_{j=1}^m \omega_j n_j(\mathbf{r}) - 1 = 0; \\ \int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0, \end{cases} \quad (135)$$

где Δ – оператор Лапласа.

Функционал (133) в свою очередь имеет определённые преимущества перед более точным исходным функционалом (120):

- выражение (133) не содержит никаких неизвестных функций общего вида (типа межатомных потенциалов $K_{ij}(\mathbf{r})$); вместо них содержится конечное число их простых характеристик – числовых параметров $K_{ij}^{(p)}$ (134);
- анализ и решение системы уравнений (135) несравненно проще, чем проблема решения системы интегральных уравнений (122);

- обратные задачи – нахождение параметров теории из экспериментальных данных (к примеру – из диаграмм состояния) – невообразимо трудны для случая системы интегральных уравнений (122), но вполне реализуемы для функционала (133);
- наконец, решения, основанные на функционале (133), вполне могут быть использованы в качестве начального приближения при решении проблем, относящихся к функционалу (122).

3.2.4. Гетерогенные состояния в бинарном растворе

В качестве простого примера приложения развиваемой теории рассмотрим задачу о концентрационном профиле двухкомпонентного ($m = 2$) раствора с одинаковыми удельными объёмами компонентов ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $n(\mathbf{r}) = \text{const} = 1/\omega$). Функционал (133)

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:

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12\omega^2} K^{(2)} (\nabla y(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2\omega^2} [K^{(0)} y^2(\mathbf{r}) - Q^{(0)} y(\mathbf{r}) + K_{22}^{(0)}] + \frac{T}{\omega} [y(\mathbf{r}) \ln y(\mathbf{r}) + (1 - y(\mathbf{r})) \ln(1 - y(\mathbf{r}))] \right\}, \quad (136)$$

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

Отсюда следует необходимое условие *математической корректности* приближения (136) Гинзбурга-Ландау для бинарной системы:

$$K^{(2)} < 0, \quad (137)$$

поскольку в противном случае функционал (136) неограничен снизу.³

Из экстремальности свободной энергии (136) при дополнительном условии

$$\int y(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \omega N_1 = 0 \quad (138)$$

имеем:

$$\frac{1}{6} K^{(2)} \Delta y(\mathbf{r}) + f(y(\mathbf{r})) = 0, \quad (139)$$

где

$$f(y) = K^{(0)} y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln \left(\frac{y}{1-y} \right) - \omega(\mu_1 - \mu_2), \quad (140)$$

μ_i – химические потенциалы компонентов.

Уравнение (139) описывает равновесное распределение компонентов в бинарном растворе. Отсюда можно найти критическую температуру системы, а также составы сосуществующих фаз и концентрационный профиль в бинарных системах для плоской границы раздела фаз.

Заметим также, что уравнения типа (139) встречаются в теории электролитов и теории сверхпроводимости.

³ Если условие (137) не выполнено, то функционал (136) не может быть использован. В этом случае разложение (132) должно быть продолжено до членов более высоких порядков.

3.2.5. Кинетика процессов переноса в приближении типа Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда

Уравнения эволюции (127) с локальными химическими потенциалами, определяемыми соотношениями (128), существенно упрощаются при переходе от функционала (120) к функционалу (133). Упрощение достигается за счёт того, что при выполнении условий (130) вместо нелокальной связи распределения компонентов и химических потенциалов имеет место следующее соотношение:

$$\mu_i^{(0)}(r, t) = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(r, t) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(r, t) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right). \quad (141)$$

Подстановка этих соотношений в уравнения (127) приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, в которой вместо каждой из неизвестных функций $K_{ij}(\mathbf{r})$ содержится по две интегральные характеристике этих функций $K_{ij}^{(0)}$ и $K_{ij}^{(2)}$.

3.3. Дальнейшее развитие обобщённой решёточной модели

В предыдущем разделе рассмотрен простейший вариант обобщённой решёточной модели, когда каждый из компонентов характеризуется собственным удельным объёмом ω_i , а каждая пара компонентов характеризуется дальнедействующей частью межатомных потенциалов. Тем самым, в рассмотренной простейшей версии обобщённой решёточной модели не учитывается возможность анизотропии межатомных взаимодействий, наличие внутренних степеней свободы атомов, а также неравновесность конденсированных систем, приводящая, в частности, к существованию долгоживущих микрогетерогенных состояний в твёрдотельных структурах. В данном разделе будут рассмотрены некоторые усовершенствования обобщённой решёточной модели с целью учесть перечисленные особенности реальных конденсированных систем.

3.3.1. Учёт внутренних степеней свободы атомов

Положим, что помимо обычных изотропных парных межатомных потенциалов в системе имеются дополнительные взаимодействия, обусловленные дипольными электрическими моментами и/или магнитными моментами компонентов.

Для конфигурационной энергии системы выберем выражение вида:

$$\begin{aligned} F_{\text{conf}} = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint Q_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint R_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{M}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ & + \sum_{i,j=1}^m \iint S_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (142)$$

где $\mathbf{D}_i(\mathbf{r})$ и $\mathbf{M}_i(\mathbf{r})$ – электрический дипольный и магнитный моменты атома i -го компонента, находящегося в точке \mathbf{r} , $K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, $Q_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, $R_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ и $S_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ – соответствующие парные межатомные потенциалы.

Соответственно, свободная энергия Гельмгольца F системы с учётом внешних неоднородных электрического $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и магнитного $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ полей имеет вид

$$\begin{aligned}
F = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint Q_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint R_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{M}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\
& + \sum_{i,j=1}^m \iint S_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') (\mathbf{D}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_j(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\
& + \sum_{i=1}^m \int (\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}_i(\mathbf{r})) n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i=1}^m \int (\mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_i(\mathbf{r})) n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
& + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r},
\end{aligned} \tag{143}$$

последнее слагаемое здесь представляет собой энтропийный член, T – абсолютная температура в энергетических единицах, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r})$ – суммарная плотность числа частиц.

Этот функционал также может быть приведён к форме, подобной функционалу Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда, параметры которого являются интегральными характеристиками дальнедействующих частей межатомных потенциалов.

3.3.2. Учёт неполного термодинамического равновесия в конденсированных системах

Реальные системы, как правило, характеризуются иерархией времён релаксации, причём в твёрдотельных системах наибольшие из времён релаксаций имеют астрономические масштабы. Это приводит к тому, что в системах часто реализуются состояния, в которых равновесие установилось лишь для части степеней свободы. В частности, химическое равновесие, задаваемое условием постоянства химического потенциала, выполнено лишь для части компонентов (или, более общо, лишь для части степеней свободы).

В этом случае распределение «замороженных» компонентов в системе предопределяется технологией приготовления образцов, а распределение «уравновесившихся» компонентов определяется из условий постоянства их химических потенциалов. Соответственно, распределение компонентов в таких системах описывается следующими уравнениями:

$$\left\{ \begin{array}{l} T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \\ - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0, \quad (i = 1 \div m_1); \\ n_i(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}), \quad (i = m_1 + 1 \div m); \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0; \\ \int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0, \end{array} \right. \tag{144}$$

m_1 – число «равновесных» компонентов, m – полное число компонентов в системе, $f_i(\mathbf{r})$ – заданные функции координат ($i = (m_1 + 1) \div m$).

Особый интерес представляют собой микрогетерогенные и слоистые системы, в которых неравновесное пространственное распределение компонентов предопределяется технологией изготовления образцов, а «быстрые» степени свободы (как правило – внутренние степени свободы, включая атомные электрические и магнитные моменты компонентов) определяются из условий равновесия.

4. Заключение и библиография

Одномерная модель Изинга была решена в работе [14]. Точное решение двумерной модели Изинга найдено Онзагером [27]. Детальное описание различных аспектов одно- и двумерной моделей Изинга можно найти в работах [2, 9, 10, 12, 15, 16, 26, 35, 36]. В работе Крамерса и Ванье [21] было установлено существование фазового перехода в двумерной модели Изинга и вычислена критическая температура. Обзор результатов по одномерным моделям с короткодействующими силами выполнен Томпсоном [39]. Ранняя история модели Изинга содержится в статье [5].

Решение и анализ решёточной модели с бесконечным радиусом взаимодействия выполнены в монографии Паризи [28].

Гауссова модель исследована в работах [1, 18, 24].

Сферическая модель предложена в работе [3]. Дальнейшие результаты, относящиеся к сферической модели, содержатся в источниках [2, 17, 25, 34].

Разработка и анализ феноменологических решёточных моделей в применении к многокомпонентным конденсированным системам содержится в работах [20, 22, 30, 32, 33].

Обстоятельное изложение теории ветвления решений нелинейных алгебраических, трансцендентных, интегральных и дифференциальных уравнений содержится в монографии [41], вопросы приложений теории ветвления содержатся в книгах [19, 29].

Обобщённая решёточная модель многокомпонентных конденсированных систем предложена в работах [43, 44], дальнейшее развитие было выполнено в работах [37, 45, 46, 47, 55, 56]. Учёт переменной валентности одного из компонентов в твёрдых растворах в рамках обобщённой решёточной модели выполнен в работе [49]. Феноменологические модели типа Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда предложены в работах [11, 6, 7, 8]. Трансформация обобщённой решёточной модели в модели типа Гинзбурга-Ландау-Кана-Хильярда выполнена в работах [45, 50]. Применение обобщённой решёточной модели к равновесию между газовой и конденсированной фазами в многокомпонентных системах реализовано в работе [47]. Теория процессов перестройки в многокомпонентных системах на основе обобщённой решёточной модели построена в работах [46, 48, 53]. Теория многокомпонентных систем с учётом внутренних степеней свободы атомов компонентов развита в работах [54, 55]. Учёт внутренних степеней свободы особенно актуален в связи с перспективностью исследования магнитоэлектрических композитов [4, 57, 58]. Отметим, что в *классических* неравновесных системах, часть степеней свободы которых являются «замороженными», параметры порядка, связанные с подвижными степенями свободы удовлетворяют уравнению типа уравнения Шрёдингера [55]. Это позволяет использовать в исследовании квазиравновесных систем хорошо развитый математический аппарат квантовой механики. Собственные удельные объёмы компонентов в обобщённой решёточной модели предполагаются параметрами теории, которые не зависят от фазового состояния и локального окружения атомов. Этот недостаток обобщённой решёточной модели ликвидирован в работе [56]. К сожалению, эта модификация модели приводит к заметному изменению числа параметров теории, что заметно усложняет задачу определения параметров из экспериментальных данных.

Существует подход к исследованию решёточных моделей, основанный на методе ренормгруппы [1, 10, 28, 40, 42, 59]. Этот подход имеет целью исследование систем в окрестности критической точки при условии, что имеет место масштабная гипотеза

(скейлинг-гипотеза). Это направление исследований в данной работе не представлено в связи с материаловедческой направленностью обзора.

Таким образом, существуют два основных метода исследования решёточных моделей вещества.

1. Поиск точного (или достаточно точного) аналитического решения. К сожалению, успехи в этом направлении весьма скромны: имеется точное решение одномерной модели Изинга с внешним полем, точное решение двумерной модели Изинга в отсутствие внешнего поля, а также семейство двумерных моделей Бакстера. Несмотря на колоссальные усилия целой армии исследователей, пока не удалось существенно продвинуться ни в направлении учёта вторых, третьих и т.д. соседей, ни получить точного решения какой-либо трёхмерной модели. Ознакомиться с методами и результатами исследований решёточных моделей можно по книгам [2, 12, 26, 35], а также по серии коллективных монографий *Phase Transitions and Critical Phenomena*, издаваемых издательством Academic Press с 1972 года под редакцией C. Domb, M.S. Green (тома 1–6) и после 1976 года под редакцией C. Domb, J.L. Lebowitz (тома 7–20). Но даже эти точные решения применимы лишь в случае, когда частицы распределяются по узлам некоторой *идеальной* решётки. Малейшее отклонение от идеальности решётки приводит к непредсказуемому результату. Более того, сама возможность точного решения моделей до сих пор была обусловлена именно нефизичностью моделей.

2. Использование феноменологических выражений для термодинамических функций решёточных моделей. Основной недостаток этого подхода – отсутствие строгого обоснования – в некоторой степени «компенсируется» результатами. Однако следует иметь в виду, что приближения (явные и неявные), используемые при выводе феноменологических выражений, иногда приводят не только к количественным погрешностям, но и к качественно неверным результатам (особенно это касается низкоразмерных систем).

Тем не менее, именно феноменологические модели в настоящее время дают определённые возможности для количественных расчётов термодинамических свойств конденсированных систем, а также для прогнозирования свойств многокомпонентных систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ-ННФ 08-02-91359-ННФ_а) и Отделения химии и наук о материалах РАН.

Литература

1. *Amit D.J.* Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena // World Scientific, Singapore, 1984, XVI+394 p.
2. *Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics // Academic Press, London e.a., 1982, XII+486p. (*Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике // Мир, М., 1985, 488 с.)
3. *Berlin T.H., Kas M.* The spherical Model of a Ferromagnet // *Phys. Rev.*, 1952, **86** (6), 821–835.
4. *Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G.* Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions // *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(3), 031101, 35p.
5. *Brush S.G.* History of the Lenz-Ising Model // *Rev. Mod. Phys.*, 1967, **39**(4), 883–893.
6. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // *J. Chem. Phys.* 1958, **28**(2), 258–267.
7. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**(5), 1121–1124.
8. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid // *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**(3), 688–699.
9. *Дмитриев А.А., Катрахов В.В., Харченко Ю.Н.* Корневые трансфер-матрицы в моделях Изинга. Наука, М., 2004, 192 с.
10. *Domb C.* Ising Model // In book: Domb C., Green M.S., (Eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 3. Academic Press, London e.a., 1974, 357–485.

11. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. К теории сверхпроводимости // ЖЭТФ, 1950, **20**(6), 1064–1090. (Ландау Л.Д., Собрание трудов, т.2 // Наука, М., 1969, 126–152).
12. Grosse H. Models in Statistical Physics and Quantum Field Theory // Springer, Berlin e.a., 1989, X+151 p.
13. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов // Наука, М., 1978, 128 с.
14. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus // Zeitschrift für Physik, 1925, **31**(2), 253–258.
15. Israel R.B. Convexity in the Theory of Lattice Gases // Princeton University Press, Princeton, 1979, LXXXV+167 p.
16. Itzykson C., Drouffe J.-M. Théorie statistique des champs. Т. 1 // Editions du CNRS, Paris, 1989, XIV+392 p.
17. Joyce G.S. Critical Properties of the Spherical Model // Domb C., Green M.S. (Eds.), Phase transitions and Critical Phenomena. Vol. 2., Academic Press, 1972, London e.a., 375–442.
18. Ivanchenko Yu.M., Lisyansky A.A. Physics of Critical Fluctuations // Springer, Berlin, 1995, XV+390 pp.
19. Келлер Дж.Б., Антман С.М. (Ред.) Теория ветвления и нелинейные задачи на собственные значения // Мир, М., 1974, 256 с.
20. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов // Наука, М., 1974, 384 с.
21. Kramers H.A., Wannier G.H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnets. Parts I, II // Phys. Rev. 1941, **60**(1), 252–262, 263–276.
22. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов // ГИФМЛ, М., 1958, 388 с.
23. Lenz W. Beiträge zum Verstandnis der magnetischen Eigenschaften in festen Körpern // Phys. Zeitschrift, 1920, Band **21**, 613–615.
24. Ma S.-k.. Modern Theory of Critical Phenomena // Westview Press, N.Y., e.a., 2000, XXVI+561p. (Ма Ш. Современная теория критических явлений // Мир, М., 1980, 229 с.)
25. Mattis D.C. The Theory of Magnetism. II. Thermodynamics and Statistical Mechanics // Springer, Berlin e.a., 1985, XII+177 p.
26. McCoy B.M., Wu T.T. The Two-Dimensional Ising Model // Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1973, XVIII+418 p.
27. Onsager L. Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition // Phys. Rev., 1944, **65**(3-4), 117–149.
28. Parisi G. Statistical field theory // Addison-Wesley, N.-Y. e.a., 1988, XVI+352 p.
29. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и её приложения // Мир, М., 1981, 608 с.
30. Prigogine I.R. The Molecular Theory of Solutions // North-Holland, Amsterdam, 1957, 448 p. (Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов // Металлургия, М., 1990, 360 с.)
31. Simon B. The Statistical Mechanics of Lattice Gases. Vol. 1 // Princeton University Press, Princeton, 1993, XI+522 p.
32. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов // Химия, Л., 1987, 336 с.
33. Smirnova N.A., Victorov A.I. Quasilattice Equations of State for Molecular Liquids // In book: Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. (Jr.) (Eds), Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Part I, Elsevier, Amsterdam, 2000, 255–288.
34. Stanley H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena // Clarendon Press, Oxford, 1971, XX+308 p. (Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления // Мир, М., 1973, 421 с.)
35. Sutherland B. Beautiful Models. 70 Years of Exactly Solved Quantum Many-Body Problems // World Scientific, Singapore, 2004, XV+381 p.
36. Temperley H.N.V. Two-dimensional Ising Models // In book: Domb C., Green M.S. (Eds), Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 1 Academic Press, London e.a., 1972, 227–269.
37. Терехов С.В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем // Вебер, Донецк, 2007, 306 с.
38. Thompson C.J. Mathematical Statistical Mechanics // Macmillan Co., London, 1972, XII+278 p.
39. Thompson C.J. One-dimensional Models – Short Range Forces // In book: Domb C., Green M.S. (Eds), Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 1 Academic Press, London e.a., 1972, 177–226.
40. Васильев А.Н. Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике // ЛГУ, Л., 1976, 295 с.
41. Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных уравнений // Наука, М., 1969, 528 с.
42. Wilson K., Kogut J. The Renormalization Group and ϵ -expansion // Physics Reports. 1974. **12C**(2), 75–199. (Вильсон К., Когут Дж.. Ренормализационная группа и ϵ -разложение // Мир, М., 1975, 256 с.)
43. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Обобщённая решёточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах // В кн.: Коковин Г.А. (Ред.), Математические задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск, 1985, 173–181.
44. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Теория диффузии атомов в сплавах // Физика металлов и металловедение. 1985, **59**(2), 261–268.

45. *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.
46. *Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Lebedev V.V.* Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and nonequilibrium systems // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2005, **104**(2), 126–132.
47. *Захаров А.Ю., Лебедев В.В., Логинова О.В.* Термодинамика и кинетика фазообразования в обобщённой решёточной модели // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2004, №1, С.107-112.
48. *Захаров А.Ю., Удовский А.Л.* Обобщённая решёточная модель и ее применение к прогнозированию термодинамических свойств многокомпонентных растворов // *Физика и химия обработки материалов*. 2005, № 1, С.5–14.
49. *Zakharov A.Yu., Zakharov M.A., Udovsky A.L., Oonk H.A.J.* Statistical thermodynamics of binary systems with variable valent states of one of the components // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2005, **104**(2), 133-142.
50. *Zakharov A.Yu., Loginova O.V.* Generalized lattice model of liquid state and its relation to Ginzburg–Landau theory // *Journal of Molecular Liquids*, 2005, **120**(1-3), 31-34.
51. Захаров А.Ю. Функциональные методы в классической статистической физике. Учебно-методическое пособие // Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, 2006, 52 с.
52. Захаров А.Ю. Решёточные модели статистической физики. Учебно-методическое пособие // Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, 2006. 73 с.
53. *Zakharov A.Yu.* Manifestations of Short-Range and Long-Range Parts of Interatomic Potentials In Rearrangement Processes of Multicomponent Condensed Systems // *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, Uetikon Zurich, Switzerland. 2008, **138**, 347-354.
54. *Zakharov A.Yu., Bichurin M.I.* Generalized lattice model of multi-component systems with internal degrees of freedom. I. General consideration // arXiv:cond-mat.stat-mech/0809.1495, 18 p.
55. *Zakharov A.Yu., Bichurin M.I.* Generalized lattice model of multi-component systems with internal degrees of freedom. II. Quasiequilibrium states // arXiv:0910.0861v1 [cond-mat.stat-mech] 5 Oct 2009, 12p.
56. *Zakharov A.Yu., Schneider A.A., Udovsky A.L.* Variable-lattice model of multi-component systems. 1. General consideration // arXiv:1003.2731v1 [cond-mat.stat-mech] 13 Mar 2010, 10p.
57. *Bichurin M.I., Petrov V.M., Averkin S.V., Liverts E.* Present status of theoretical modeling the magnetoelectric effect in magnetostrictive-piezoelectric nanostructures. Part I: Low frequency and electromechanical resonance ranges. // *J. Appl. Phys.* 2010, **107**(5), 053904, 11p.
58. *Bichurin M.I., Petrov V.M., Averkin S.V., Liverts E.* Present status of theoretical modeling the magnetoelectric effect in magnetostrictive-piezoelectric nanostructures. Part II: Magnetic and magnetoacoustic resonance ranges. // *J. Appl. Phys.* 2010, **107**(5), 053905, 18p.
59. *Zinn-Justin J.* Quantum Field Theory and Critical Phenomena // Clarendon, Oxford, 1996, XXII+1008p.

LATTICE MODELS IN CONDENSED MATTER THEORY

A.Yu. Zakharov, M.I. Bichurin

Novgorod State University
anatoly.zakharov@novsu.ru
mirza.bichurin@novsu.ru

Received 16.06.2009

The paper contains a review of lattice models in statistical thermodynamics kinetics of multicomponent condensed systems. The first parts contains a review of exact results. The second part contains a review of some phenomenological models.