

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СИСТЕМ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2023 г. Е. С. Зайцева^a, Ю. К. Товбин^{a, *}^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения межфазного натяжения (МН) между двумя упорядоченными фазами твердого тела как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Граница раздела упорядоченных фаз рассмотрена в рамках данной геометрии домена как совокупность кубических монослоев с переменной плотностью компонентов, включая кубическую форму разделяющей поверхности. Дан микроскопический анализ обобщения термодинамического подхода Гиббса, вводящего межфазное натяжение на математической поверхности раздела фаз, на случай сложной кубической формы границы, содержащей угловые области куба с локальными межфазными натяжениями для граней, ребер и вершин граней. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Каждый узел двухкомпонентной смеси на жесткой решетке может быть занят компонентами смеси $A + B$ и вакансиями V . Сопоставлены два основных способа расчета МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_f^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq f \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба). Получена неоднозначность значений МН в зависимости от вида функций M_f^i для зависимости МН от размера домена при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий как основной механической характеристики двухкомпонентной смеси в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, теплового и химического). Показано, что если проводить расчеты МН для двух плотных расслаивающихся фаз в пренебрежении учета вакансий, то это искажает реальную величину МН.

Ключевые слова: двухкомпонентные двухфазные системы, межфазное натяжение, система твердое–флюид, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044185623700304, EDN: SEURGV

ВВЕДЕНИЕ

Твердые упорядоченные системы обладают широким разнообразием форм своих доменов с разными фазами [1–3]. Домены в виде прямоугольных параллелепипедов являются характерными представителями многих твердофазных систем, которые отличаются по своим физическим свойствам. Это многокомпонентные твердые растворы [1, 2, 4], сегнетоэлектрики типа смещения и порядок – беспорядок [3, 5–8], антиферромагнетики [9, 10]. Общим свойством этих систем является наличие упорядоченного расположения атомов с формированием некоторого узора, периодически повторяемого в пространстве [11–13]. В указанных монографиях речь преимущественно идет о доменах макроскопических размеров. В первых работах по доменным стенкам в

упорядоченных твердофазных системах речь так же шла об фазах несферической формы [14–17]. В последние десятилетия экспериментальные возможности позволили выйти на анализ доменов меньшего размера, см. например для сегнетоэлектриков обзоры [18–21], поэтому для них начались обсуждения размерных эффектов.

Напомним, что термодинамическое понятие фазы, введенное Гиббсом [22], автоматически подразумевает наличие границы, которая характеризуется поверхностным натяжением (ПН) или межфазным натяжением (МН). (Для границы фазы, находящейся в равновесии со своим паром традиционного используют термин ПН, а для границы между двумя плотными фазами – МН.) Величина ПН/МН определяется как избыточная свободная энергия на границе раздела фаз по отношению к

ее значениям внутри соседних фаз $\Delta F = F_2 - F_1$, где F_2 — свободная энергия с учетом и F_1 — свободная энергия без учета наличия границы раздела фаз [22]. Если есть фаза, то должно быть ПН/МН, и наоборот. Это хорошо было известно создателям феноменологической теории фазовых переходов [14–17] в работах 1934–1935 гг. еще до ее формулировки (термин ПН доменной стенки был позже использован в учебнике [23]). Однако, со временем понятие о ПН уходит из литературы для фазовых переходов (ФП) в твердых телах. Так, в работах [1] (стр. 296) и [3] (стр. 202) понятие о ПН заменяется на удельную (избыточную) поверхностную энергию стенки. С точки зрения термодинамики Гиббса эта замена не является эквивалентной по двум причинам: 1) есть термодинамическое различие между понятиями свободной и внутренней энергиями, и 2) величина ПН/МН характеризуется не просто разностью свободных энергий ΔF , но и должно быть сформулировано условие на положение разделяющей поверхности, к которой относится данное ПН/МН. Это факт особенно важен для искривленных границ и малых систем [24]. Эти различия не обсуждаются ни в указанных работах, ни в последующих работах по многофазным системам твердых тел, использующих данную замену.

В тоже время для ФП 1-го рода с расслаиванием компонентов понятие ПН было сохранено и более чем семьдесят лет размерная зависимость ПН является основным объектом теории и эксперимента [24]. В последнее время получены новые подходы и результаты, позволившие исследовать размерная зависимость ПН. Различие теоретических работ по ФП 1-го рода и структурным фазовым переходам 2-го рода во многом обусловлены разной сложностью изучаемых систем: в работах ФП 1-рода ориентировались на простейшие системы, которые много проще, чем ФП в многоатомных кристаллах со сложными потенциальными взаимодействиями. Это позволило значительно дальше продвинуться в анализе размерных эффектов ФП 1-го рода [24–26].

В данной работе демонстрируется, что общие термодинамические принципы работают и в случае твердофазных систем. Для них также сохраняется корректность и необходимость использования понятий МН и их размерной зависимости для оценки возможных следствий в доменах разного размера упорядоченных систем типа порядок–беспорядок. Этот аспект демонстрируется в данной работе на примере рассчитываемых значений МН для двух компонентных систем: система состоит из компонентов А и В, а также из вакансий V, которые не являются термодинамическими переменными. В первых работах по упорядоченным системам [27–29] рассматривались двухкомпонентные системы без учета вакан-

сий. Однако в работах [30, 31] было показано, что для отражения механической природы МН на жесткой решетке в МРГ необходимо использовать вакансии, которые отражают механические свойства системы. Это позволяет описать размерные зависимости критические температуры ФП упорядочения, а также МН.

Размерные эффекты для критической температуры при ФП 2-го рода были описаны в рамках подхода [27, 28], поэтому в данной работе все внимание уделяется способам расчета МН также с помощью МРГ. Использован простейший вариант МРГ при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП). Сопоставлены два основных способа расчета МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_f^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$), $1 \leq f \leq t$, t — число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба), а также расчеты МН сопоставлены с расчетами МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для МРГ без присутствия вакансий.

Учитывая, что для объемной фазы свободная энергия F может быть представлена как $F = \sum_{i=1}^s M_i(k) \theta_i$, где $M_i(k)$ — парциальный вклад в свободную энергию компонента решеточной системы из s компонентов, θ_i — мольная доля компонента i , символ k отражает условия расчета функции $M_i(k)$, то для получения корректных величин МН следует учитывать природу решеточной системы [30, 31]. В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ — отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [32], $k = 2$ — относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа f [33]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения МН. Другие варианты вкладов k из [31] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают физическому смыслу ПН. В работе обсуждается роль вакансий в МРГ как основной механической характеристики системы в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического).

МОДЕЛЬ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ

Рассмотрим систему ограниченных по объему элементарных объемов, внутри которых находится компоненты бинарной смеси А + В в пропорции 1 : 1 в присутствии вакансий. Также для простоты примем, что удельные объемы компонентов соизмеримы и их различием можно пренебречь. Пусть упорядоченная система образуется из двух

взаимопроникающих простых кубических подрешеток (например, $z = 6$, где z — число ближайших узлов к данному узлу решеточной структуры). Первую подрешетку, узлы которой заняты частицами А с большей энергией взаимодействия между частицами, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты частицами В с меньшей энергией взаимодействия между частицами, обозначим через β . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами β -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных функций распределений узлов разного типа: $F_\alpha = F_\beta = 1/2$, и $z_{\alpha\beta} = z_{\beta\alpha} = z$.

Считаем, что латеральное взаимодействие компонентов смеси описывается параметром парного потенциала ε_{ij} , где $i, j = A$ или B . Статистическое распределение компонентов данной модели описывается параметром взаимообмена $\omega = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю ε_{iV} , где $i = A$ или B .

Для описания локальных распределений молекул используем дискретную версию МРГ [34]. Концентрацию компонента i характеризуют величиной $\theta_i = N_i/M$. Связь общепринятой n_i (число частиц в единице объема) и решеточной концентрации частиц сорта i запишется как $\theta_i = n_i : v_0$, v_0 — элементарный объем ячейки решетки. Локальную плотность частиц i в узле подрешетки $\gamma = \alpha$ и β будем обозначать θ_γ^i . Локальные плотности нормированы: $\theta_\gamma^A + \theta_\gamma^B + \theta_\gamma^V = 1$. Средняя концентрация θ_i компонента i в объеме фазы определяется через локальные концентрации как $\theta_i = F_\alpha \theta_\alpha^i + F_\beta \theta_\beta^i$.

ПРИГРАНИЧНАЯ ОБЛАСТЬ ДОМЕНА

Неоднородность узлов возникает из-за влияния границ между ограниченными по объему доменами. В результате получаем переходную область шириной k между фазой и границей раздела доменов, в которой наблюдается градиент плотности на каждой подрешетке. Влияние на узел переходной области в пределах k числа монослоев может оказывать n_s число границ домена, $1 \leq n_s \leq 3$. Таким образом, в переходной области можно выделить области граней при $n_s = 1$, области ребер при $n_s = 2$ и области вершин $n_s = 3$. Домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи.

При данной температуре T рассматривается система, состоящая из доменов кубической формы со стороной L и переходных областей между ними, в центре которых проходит граница раздела фаз. Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ — среднее расстояние между

молекулами в жидкой фазе). Ячейки разбиваются на типы f (всего t типов: $1 \leq f \leq t$). Также в переходной области между фазами выделяются кубические монослои. Эти монослои нумеруются индексом q , где q — номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq k$, здесь k — ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = k$ — монослой, примыкающий к границе раздела фаз).

Для описания распределений узлов переходной области домена по типам используется усреднение следующего типа: переходная область представляет собой вложенные в друг друга монослои, которые делятся на области граней, ребер и углов.

На рис. 1 показаны примеры разбиения узлов переходной области домена с шириной $k = 5$, $1 \leq q \leq k$, на типы на примере одной стороны куба.

На рис. 1 узлы с нечетными номерами f относятся к подрешетке α , с четными — к подрешетке β . На рис. 1 узлы из монослоя $q = 1$ с номерами $f = 1$ и 2 относятся к объему фазы, т.е. свойства узлов в данном монослое воспроизводят свойства во всей фазе. (Разбиение узлов на число типов t более детальное, чем разбиение на число монослоев k .) Также в центре рис. 1 между двумя волнистыми линиями в монослоях $2 \leq q \leq k$ показано распределение узлов по типам $3 \leq f \leq 10$ в области граней куба. По другую сторону от волнистых линий показано распределение узлов по типам $11 \leq f \leq 18$ в области ребер куба и узлов по типам $19 \leq f \leq 26$ в области вершин куба.

Таким образом, тип узла f зависит от количества стенок куба n_s , которые находятся в пределах его $(k - 1)$ к. с., от удаленности узла от одной из ближайших стенок и от типа подрешетки, в которой он находится. Число типов узлов внутри переходной области равно $6(k - 1)$. Вместе с типами узлов фазы всего типов узлов будет $6(k - 1) + 2$.

Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 3L^2$, из области ребер — $N_f = 6L(2q(f) - 3)$, из области вершин — $N_f = 4[3(q(f) - 1)(q(f) - 2) + 1]$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f/N$, где $N = \sum_f N_f$.

Размеры областей граней, ребер и вершин куба при фиксированном L : $N_{\text{facet}} = 6L^2(k - 2)$, $N_{\text{edge}} = 12L(k - 2)^2$ и $N_{\text{vertex}} = 8(k - 2)^3$, а размер всей переходной области составляет $N_{\text{transition}} = N_{\text{facet}} + N_{\text{edge}} + N_{\text{vertex}} = (L + k - 2)^3 - L^3$.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла

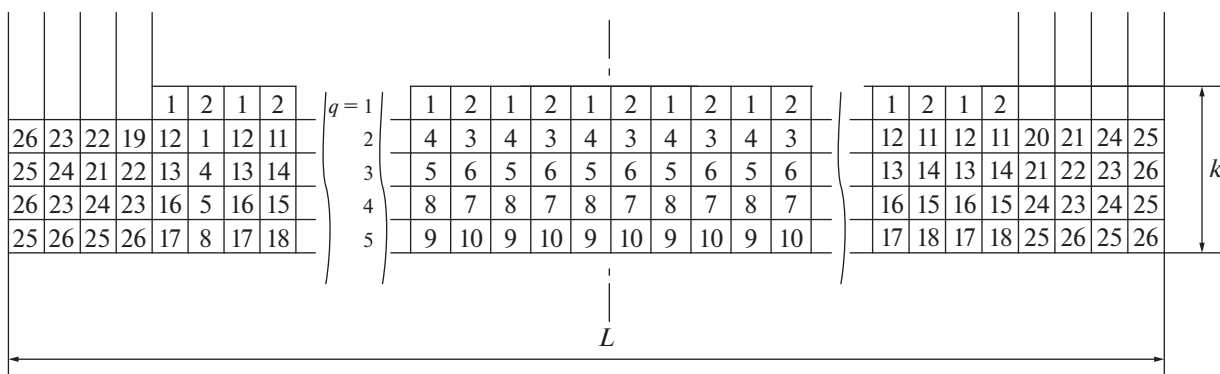


Рис. 1. Схема разбиения переходной области на типы.

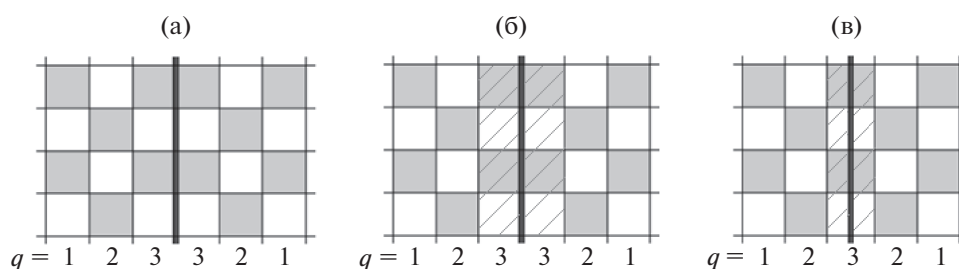


Рис. 2. Модель границы раздела фаз в переходной области между доменами.

типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Выполняется: $\sum_g z_{fg} = z$.

Числа связей z_{fg} одного узла типа f с узлами типа g рассчитываются путем взвешивания общего числа пар N_{fg} , образуемых всеми узлами типа f , на число узлов N_f типа f : $z_{fg} = N_{fg}/N_f$. Выполняется баланс $N_f z_{fg} = N_g z_{gf}$.

В результате, происходит усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на грани куба по всем узлам грани с соответствующим расстоянием от одной из стенок куба, усреднение числа связей z_{fg} для узлов f на ребре куба по всем узлам ребра с соответствующими расстояниями от одной ближайшей из двух стенок куба, и усреднение числа связей z_{fg} для узлов f в углу куба по всем узлам угла с соответствующим расстоянием от одной ближайшей из трех стенок куба.

МОДЕЛЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕЖДУ ДОМЕНАМИ

Между фазами требуется задать условие на границу, которая бы обеспечивала градиент плотности в переходной области. Рассмотрим три типа границы между доменами, представленные на рис. 2 для переходной области с $k = 3$, где белые и черные ячейки — узлы α и β соответственно, а гра-

ница между доменами показана толстой вертикальной линией:

1) Граница проходит между соседними монослоями $q = k$ переходных областей соседних доменов. На границе в переходной области между фазами имеет место сдвиг подрешеток на постоянную λ , так что узлы подрешетки α из монослоя $q = k$ со стороны одного домена в качестве соседей имеют узлы той же подрешетки α из монослоя $q = k$ со стороны соседнего домена [29]. Данный тип границ показан на рис. 2а.

2) Граница проходит между соседними монослоями $q = k$ переходных областей соседних доменов. В узлах монослоев $q = k$ задается разупорядоченное состояние, т.е. плотность на подрешетках α и β равна [29]. Данный тип границ показан на рис. 2б, где узлы с общей плотностью на двух подрешетках заштрихованы.

3) Граница проходит по центру монослоя $q = k$, так что монослой $q = k$ является общим для двух переходных областей соседних доменов. В узлах монослоя $q = k$ задается разупорядоченное состояние, т.е. плотность на подрешетках α и β равна. Данный тип границ показан на рис. 2в, где узлы с общей плотностью на двух подрешетках заштрихованы. Данный тип границ рассмотрен для случая отсутствия сдвига подрешеток на границе между фазами.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Плотности θ_f^i компонентов смеси i в узлах типа f в объеме фазы и в переходной области раздела фаз получаем в рамках решения общей системы уравнений [34–36]:

$$a_f^i P^i = \theta_f^i \Lambda_f^i / \theta_f^s, \quad (1)$$

$$\Lambda_f^i = \prod_g \left[\prod_{j=A,B,V} t_{fg}^{ij} \exp[(\beta(\epsilon_{Vj} - \epsilon_{ij}))] \right]^{z_{fg}(R)}.$$

Величины $a_f^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах заданного типа f . Для объемной фазы величина a_f^i (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции), определяется как отношение $a_f^i = Q_f^i / Q_i^0$ статсумм молекулы в решеточной структуре (Q_f^i) и в объемной фазе (Q_i^0).

Здесь Λ_f^i — функция неидеальности в КХП, зависящая от размера домена L ; $\beta = (R_B T)^{-1}$; R_B — газовая постоянная; P^i — давление компонента i ; t_{fg}^{ij} — условная вероятность нахождения молекулы сорта j в узле типа g рядом с частицей i в узле типа f ; ϵ_{ij} — энергия взаимодействия частиц сорта i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда–Джонса: $\epsilon_{ij} = 4\epsilon_{ij}^0 \{ (\sigma_{ij}/r_{qp})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{qp})^6 \}$, где σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 — Леннарда–Джонсовские параметры, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно.

Решение системы (1) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_i \theta_f^i = 1$) и парные $\sum_j \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$ функции.

Система уравнений (1) строится из условия равенства химического потенциала μ_f^i частиц $i = A$ и B во всех узлах f . Также выполняются условие на заданное соотношение компонентов в системе $\theta_A : \theta_B = 1 : 1$, и условие на равенство средней концентрации θ_V вакансий в объеме фазы заданной величине.

По концентрационному профилю по нормали к единице поверхности раздела фаз рассчитывается локальное МН согласно одному из следующих определений:

$$A_{\text{field}} \sigma_{\text{field}} = \frac{1}{F_{q^*(\text{field})}} \times \quad (2)$$

$$\times \sum_{i=A,B,V} \sum_{f(\text{field})} F_{f(\text{field})} (M_{f(\text{field})}^i(1) - M_{\gamma(f)}^i(1)) \theta_{f(\text{field})}^i,$$

$$A_{\text{field}} \sigma_{\text{field}} = \frac{1}{F_{q^*(\text{field})}} \times \quad (3)$$

$$\times \sum_{f(\text{field})} F_{f(\text{field})} (M_{f(\text{field})}^i(2) - M_{\gamma(f)}^i(2)),$$

где тип узла f варьируется в пределах рассматриваемого локального участка (field) переходной области: грани, ребра и вершины куба; в формулах (2) и (3) $A_{(\text{field})}$ — площадь поверхности ячейки решеточного газа в области (field); $F_{f(\text{field})}$ и $F_{q^*(\text{field})}$ — доля узлов типа f и узлов, лежащих в монослое q^* , через который проходит разделяющая поверхность, соответственно от узлов данной области (field); функции $M_f^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

$$M_f^i(1) = v_f^i + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\hat{\theta}_{fg}^{ii} \hat{\theta}_{fg}^{ik}}{(\theta_f^i)^2 \theta_{fg}^{ki}}, \quad (4)$$

$$\hat{\theta}_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}),$$

$$M_f^i(2) = kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\theta_{fg}^{ii}}{\theta_f^i \theta_g^i}, \quad (5)$$

$M_{\gamma(f)}^i$ — функция, характеризующая свойства в объеме фазы на той же подрешетке γ , на которой лежит узел типа f в переходной области.

Во втором определении (3) расчет МН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (2)). Будем ниже обозначать такие величины МН, рассчитанные по формулам (3) как $2-i$ ($i = A, B, V$), а величины МН рассчитанные по формулам (2) как их 1-ое определение.

Разделяющая поверхность в переходной области между доменами в любой точке равно удалена от соседних доменов и потому имеет форму туже, что и домены, а именно форму куба, и проходит строго по границе заданного типа (см. рис. 2).

Среднее ПН на неоднородной поверхности рассчитывается путем взвешивания локальных ПН σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} (σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} — локальные ПН в области граней, ребер и вершин соответственно) по площади локальных однородных участков поверхности раздела фаз A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} (A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} — площади ячеек на поверхности раздела фаз в области граней, ребер и вершин соответственно) на среднюю площадь ячейки во всей разделяющей поверхности в переходной области:

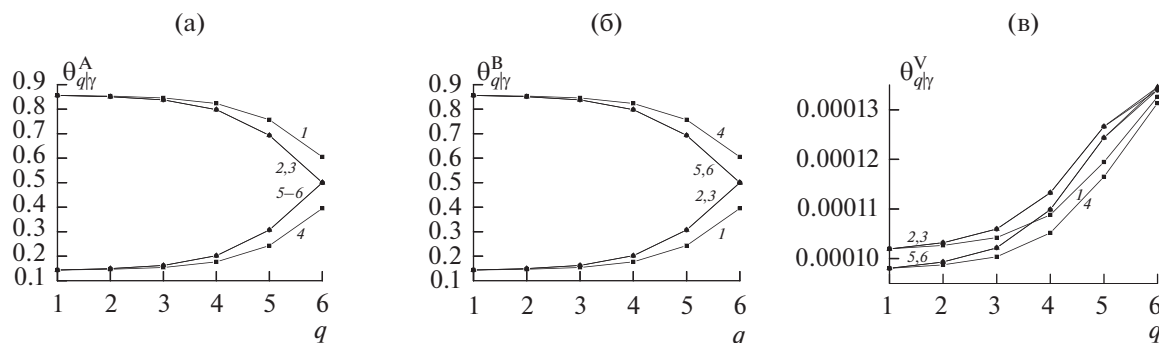


Рис. 3. Сравнение концентрационных профилей для различных типов границ.

$$\begin{aligned}
 A\sigma &= F_{q^*(\text{fac})}A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} + F_{q^*(\text{ed})}A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} + \\
 &\quad + F_{q^*(\text{ver})}A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}}, \\
 A &= F_{q^*(\text{fac})}A_{\text{fac}} + F_{q^*(\text{ed})}A_{\text{ed}} + F_{q^*(\text{ver})}A_{\text{ver}}.
 \end{aligned}
 \quad (6)$$

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Использован простейший вариант МРГ с жесткой решеточной структурой при учете взаимодействия $z = 6$ ближайших соседей в КХП. Для простоты расчетов принято $a_q^i = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз k и длина стороны куба L измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ или в числах монослоев, где $\lambda = 2^{1/6}p$ — среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), p — расстояние между соседними центрами частиц. Т.е. k и L являются безразмерными величинами.

Рассчитанные величины МН представлены в единицах σA [кал/моль]. Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = $4.187 \text{ [мН/м]} / (\lambda^2 N_A)$, где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — число Авогадро.

Сравнения величин МН было проведено для бинарной системы CuAu: $\epsilon^{AA} = \epsilon^{AuAu} = 4892 \text{ кал/моль}$, $\epsilon^{BB} = \epsilon^{CuCu} = 4237 \text{ кал/моль}$ и $\epsilon^{AB} = 4\epsilon^{AA} = 19568 \text{ кал/моль}$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [37]. Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений МН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования межфазных свойств паро-жидкостных систем. В работе [36] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [35]).

Все расчеты проведены для приведенной температуры $\tau = T/T_{\text{cr}} = 0.85$, где T_{cr} — критическая температура упорядочения в рассматриваемой системе и для плотностей $\theta_A : \theta_B = 1 : 1$ и $\theta_V = 10^{-4}$.

ПРОФИЛИ НА ГРАНИЦЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ

Для двухкомпонентной упорядоченной системы на рис. 3 сравниваются концентрационные профили на гранях куба для границ типа 1 (кривая 1, 4 с символами-квадратами), 2 (2, 5 с символами-кругами) и 3 (3 и 6 с символами-треугольниками) между доменами со стороной $L = 40$ компонента А (рис. 3а), В (рис. 3б) и вакансий V (рис. 3в) на подрешетках α (1–3) и β (4–6).

Согласно рис. 3 граница типа 1 дает сближение локальных плотностей А (рис. 3а) и В (рис. 3б) на подрешетках α (1) и β (4) от фазы $q = 1$ к границе $q = 6$, однако упорядочение на самой границе $q = 6$ сохраняется.

В отличие от границы типа 1 для границ типа 2 и 3 задается разупорядочение на границе. В итоге, границы типа 2 и 3 дают сближение локальных плотностей А (рис. 3а) и В (рис. 3б) на подрешетках α (2 и 3 соответственно) и β (5 и 6 соответственно) от фазы $q = 1$ к границе $q = 6$, так что на границе $q = 6$ плотности на разных подрешетках совпадают, т.е. наблюдается упорядочение. Для границ типа 2 и 3 получена общая плотность 0.5 на границе $q = 6$. Все профили плотности А, В и V для границ типа 2 и 3 практически совпадают.

Согласно рис. 3в 1-ый тип границы (1, 4) дает профили плотности вакансий ниже, чем 2-ой (2, 5) и 3-ий (3, 6).

На рис. 4 на примере 1-ого типа границ сравниваются между собой концентрационные профили в различных областях куба: на гранях куба (1, 5 с символами-квадратами), усредненные по ребру (2, 6 с символами-кругами), усредненные по вершине (3, 7 с символами-треугольниками-вершиной-вверх) и усредненные по всем обла-

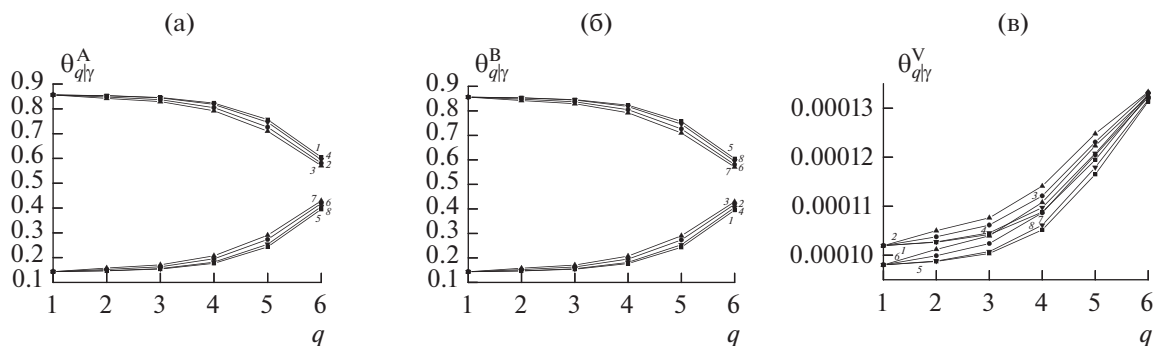


Рис. 4. Сравнение концентрационных профилей в различных областях куба.

стям (4, 8 с символами-треугольниками-вершинной-вниз) компонента А (рис. 4а), В (рис. 4б) и вакансий V (рис. 4в) на подрешетках α (1–4) и β (5–8).

Согласно рис. 4а и 4б на подрешетках α и β наблюдается сближение плотностей А и В по мере приближения к границе фаз $q = 6$. Для упорядоченной системы в отсутствии вакансий V получаем профили А и В на подрешетках α и β , с высокой точностью совпадающие с профилями для системы с вакансиями на рис. 4а и 4б, так как концентрация вакансий мала: порядка 10^{-4} .

Согласно рис. 4в концентрация вакансий растет от фазы к границе раздела фаз. Вакансий V меньше на гранях (1, 5), а в вершинах (3, 7) их больше всего.

Согласно рис. 4в вакансий больше на подрешетке α (1–3), на которой преобладает компонент с наибольшей энергией взаимодействия. Это результат отличается от расчетов [38], где рассматриваются профили плотности между двумя расслаивающимися плотными фазами без упорядочения (происходит расслаивание на разупорядоченную фазу α , где преобладает компонент А, и на разупорядоченную фазу β , где преобладает компонент В). В работе [38] было получено, что вакансий больше наоборот в фазе β , в которой преобладал элемент с наименьшей энергией взаимодействия. Расчеты [38] отличаются от данной работы соотношением взаимодействий между частицами одного сорта ϵ_{AA} и ϵ_{BB} и взаимодействия между частицами разного сорта ϵ_{AB} : в работе [38] $\epsilon_{AB} \ll \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$, а в данной работе, наоборот, $\epsilon_{AB} \gg \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$. Следовательно, данные соотношения определяют, в каких узлах α или β будут преобладать вакансии.

МН НА ГРАНИЦЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ

По полученным концентрационным профилям рассчитываются локальные значения МН по

выражениям (2) и (3) в области граней, ребер и вершин и средние МН по всей переходной области по выражению (6).

Рассмотрим прежде всего значения МН при макроскопических размерах куба (плоская граница) в системе с вакансиями. На рис. 5 показаны температурные зависимости МН по определениям 1 (рис. 5а) и 2-V (рис. 5б) на грани куба (1, 5, 9 – эти же кривые также в точности отражают средние значения МН), на ребре (2, 6, 8) и в вершине (3, 7, 11) куба. Сравниваются границы упорядоченных фаз типа 1 (сплошные кривые 1–3), типа 2 (пунктирные кривые 4–6) и типа 3 (штрих-пунктирные кривые 7–9).

Аналогичные кривые на рис. 5б с высокой точностью описывают МН по определению 2 с опорными сортами А и В. В системе без вакансий кривые будут совпадать с кривыми на рис. 5а по определению 1 и с кривыми на рис. 5б по определению 2 с опорными сортами А и В. (Данный результат также наблюдался и для ПН при паро-жидкостном расслаивании в макросистеме.) Наибольшее отклонение значений МН(2-А) и МН(2-В) от МН(2-V) можно наблюдать при низких температурах в области вершин, где имеет место размерный эффект – он составляет один процент. Таким образом, на плоской границе все опорные сорта дают примерно общие значения МН(2).

Определение 1 (рис. 5а) на гранях дает те же значения МН, что и определение 2 (рис. 5б), что также наблюдалось и для ПН при паро-жидкостном расслаивании в макросистеме. Для ребер и вершин, где имеет место размерный эффект, значения МН(1) и МН(2) уже различаются, особенно для вершин: значения МН(1) ниже МН(2). Тем не менее, качественно температурные зависимости МН(1) имеют тот же вид, что МН(2).

Роль модели границы видна из следующего. Границы типа 2 (4–6) и типа 3 (7–9), для которых задано разупорядочение, дают значения МН(2) (рис. 5б) наибольшие на гранях (1, 4, 7) и наименьшие в вершинах (3, 6, 9), что полностью соответствует физическому смыслу МН. Граница

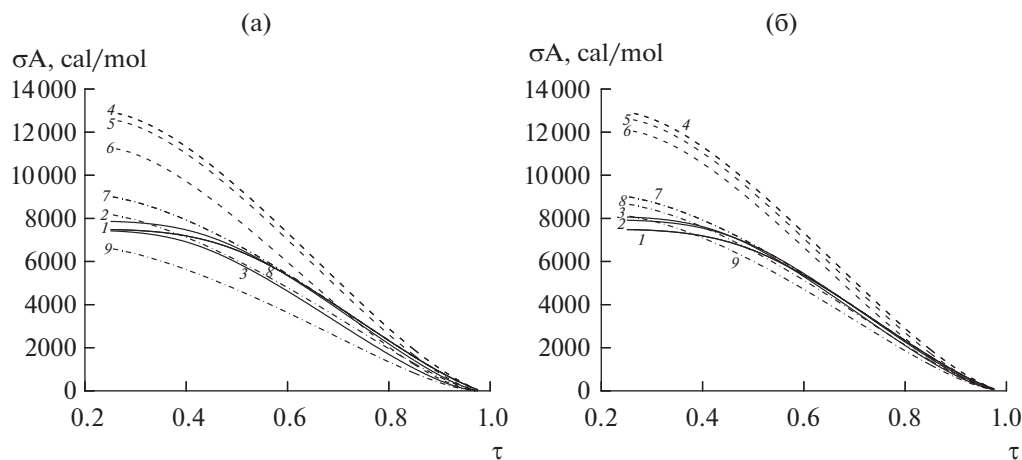


Рис. 5. Температурные зависимости МН.

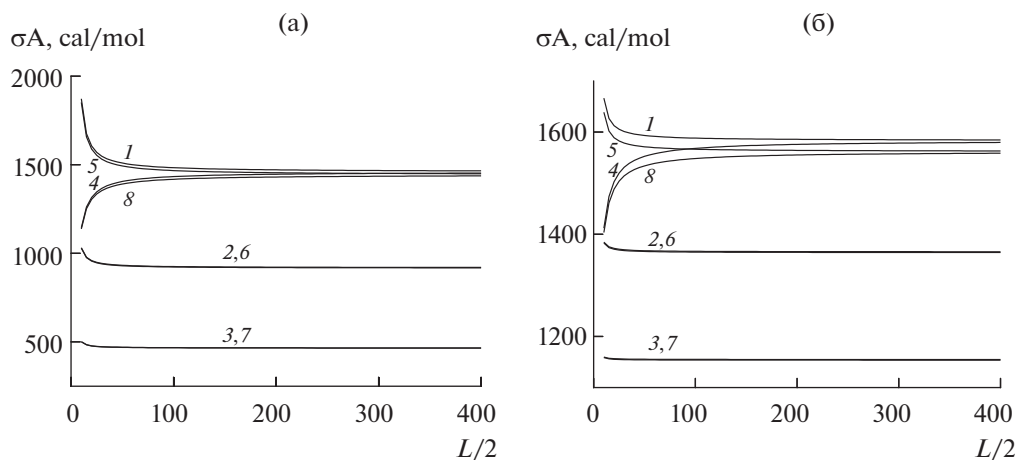


Рис. 6. Сравнение МН по определениям 1, 2-А и 2-В.

типа 1 (1–3), для которой задано смещение под решеток, при $\tau > 0.68$ дает значения МН(2) (рис. 5б) также наибольшие на гранях (1, 4, 7) и наименьшие в вершинах (3, 6, 9), а при $\tau < 0.68$ дает значения МН(2) наоборот наименьшие на гранях (1, 4, 7) и наибольшие в вершинах (3, 6, 9) – такое поведение искажает физический смысл МН.

Сказанное в предыдущем абзаце справедливо и для значений МН(1) (рис. 5а) за исключением того, что для границы типа 1 кривая 3 для вершин полностью лежит ниже кривой 1 для граней, что связано с размерным эффектом в вершинах, который занижает МН по определению 1.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ МН

Рассмотрим размерные эффекты для кубов с конечной длиной стороны L при температуре $\tau = 0.85$, при которой согласно рис. 5 все типы границ да-

ют верное соотношение МН на локальных областях: МН(вершина) < МН(ребро) < МН(грань).

Ниже на рис. 6 и 7 сравниваются размерные зависимости МН по определениям 1 (рис. 6а), 2-А и 2-В (рис. 6б) и 2-В (рис. 7) на границе доменов в форме куба со стороной L по 2-ой модели куба с упорядочением.

На рис. 6 на примере 1-ого типа границ для системы с вакансиями (1–4) и без (5–8) представлены размерные зависимости МН по определениям 1 (рис. 6а), 2-А и 2-В (рис. 6б – кривые на рисунке общие для обоих опорных сортов А и В) на границе куба (1, 5), среднее по ребру (2, 6), среднее по вершине (3, 7) и усредненное по всем областям (4, 8).

Согласно рис. 6 наибольший размерный эффект наблюдается на гранях (1, 4, 7), а наименьший в вершинах (3, 6, 9). Это очевидный результат, который объясняется тем, что области граней не содержат в себе искривление поверхности раздела фаз, а ребра и вершины характеризуются

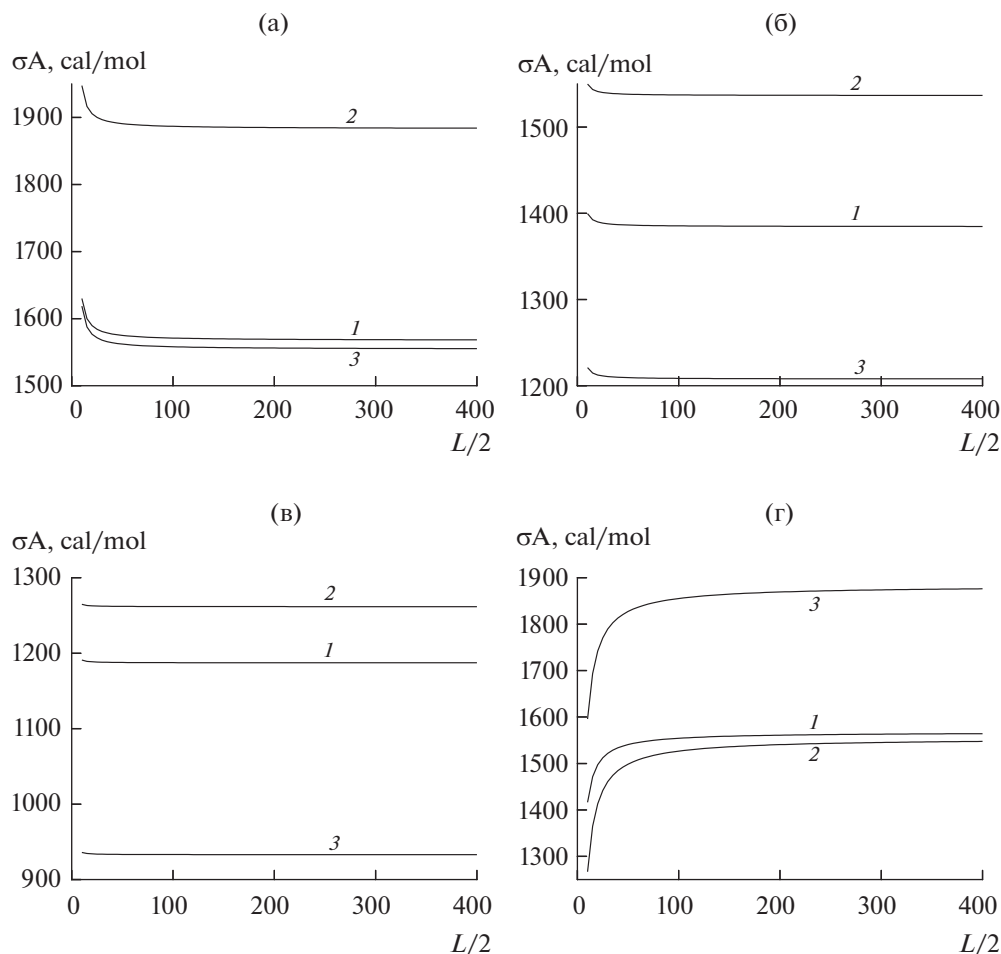


Рис. 7. МН по определению 2-V.

сильно искривленной поверхностью раздела фаз при всех размерах куба.

Все МН(1) (рис. 6а), МН(2-А) и МН(2-В) (рис. 6б) на рис. 6 имеют положительные значения. Однако, согласно рис. 6, МН по определениям 1, 2-А и 2-В в системах с вакансиями (1–4) и без (5–8) на гранях (1, 5), на ребрах (2, 6) и в вершинах (3, 7) растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба (4, 8) убывает, благодаря тому, что с уменьшением размера домена растет вклад в средневзвешенное МН от вершин, где МН меньше, чем на гранях. Таким образом, эффект от уменьшения доли областей граней с уменьшением L , дающий убывание МН, доминирует над эффектом локального роста МН на гранях с уменьшением L . Т.е. получаем, что обратная зависимость локальных значений МН от размера домена L — противоречит их физической природе, тогда как использование средневзвешенного значения по домену устраняет это противоречие.

Согласно описанию рис. 6б, кривые МН(2) по двум опорным компонентам А и В совпадают, что

объясняется следующим. Как показано на рис. 4а и б, профили плотности А и В на одной и той же подрешетке разные, но профили плотности А на α и В на β имеют схожее поведение, как и профили плотности В на α и А на β . Это объясняет общее поведение МН(2-А) и МН(2-В) с уменьшением размера домена L . Высокая точность совпадения МН(2) по двум опорным компонентам А и В объясняется тем, что ключевую роль в молекулярных распределениях играет энергия взаимодействия между разноименными компонентами АВ, ϵ_{AB} , которая в 4 раза выше ϵ_{AA} . Таким образом, разница в энергиях ϵ_{AA} и ϵ_{BB} не играет существенную роль, из-за чего мы получаем практически точно совпадающие профили А и В (рис. 6б), потому мы имеем подобные вклады в МН от подобных профилей А и В на соответствующих подрешетках. Вследствие этого, МН(2-А) и МН(2-В) совпадают. Из сказанного также следует, что в рассматриваемой системе компонент В не может служить в качестве эффекта маскировки в отсутствии или присутствии вакансий V.

Очевидно, что качественно размерные зависимости МН(1) (рис. 6а), МН(2-А) и МН(2-В) (рис. 6б) совпадают для двух систем с вакансиями (1–4) и без (5–8). Количественно кривые в системе без вакансий (5–8) дают меньшие значения МН, чем аналогичные кривые в системе с вакансиями (1–4). На гранях (1, 5) самые заметные количественные расхождения между s_2 и s_3 , а на ребрах (2, 6) и вершинах (3, 7) расхождения минимальны.

Таким образом, система без вакансий позволяет получить качественное совпадение размерных зависимостей МН по определениям 1, 2, с аналогичными кривыми в системе с вакансиями при небольшом количественном расхождении. (В системе без вакансий отсутствует определение МН(2-В), которое рассматривается для системы с вакансиями.)

На рис. 7 представлены размерные зависимости МН по определению 2-В в области грани куба (рис. 7а), в области ребра (рис. 7б), в области вершины (рис. 7в) и усредненное по всем областям (рис. 7г). Сравниваются границы упорядоченных фаз типа 1 (1), типа 2 (2) и типа 3 (3).

Все МН(2-В) на рис. 7 имеют положительные значения, что отвечает физическому смыслу МН.

Согласно рис. 7, размерные зависимости МН(2-В) во всех областях качественно повторяют поведение кривых по определениям 1 (рис. 6а) и 2 с опорным компонентом А и В (рис. 6б): МН на гранях (рис. 7а), на ребрах (рис. 7б) и в вершинах (рис. 7в) растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба (рис. 7г) убывает. Данный результат, полученный для упорядоченного куба, отличается от ПН для паро-жидкостного расслаивания куба и МН при расслаивании жидкость-жидкость, где было получено убывание ПН(2-В) и МН(2-В) во всех областях. Таким образом, увеличение зависимости МН при уменьшении размера L — это особенность упорядоченного куба с заданными типами границ, которые в рамках рассматриваемой модели фактически считаются неравновесными, так как задаются в виде сдвига подрешеток или введением границы с разупорядочением, а не самостоятельно определяются в рамках модели путем минимизации свободной энергии системы.

Также стоит отметить, что в случае разупорядоченного куба ранее было получено, что воспроизводить качественно размерные кривые МН(2-В) может только опорный сорт В, чьи концентрационные профили качественно совпадают с профилями вакансий, т.е. концентрация В убывает от той же фазы, от которой убывает плотность вакансий В. В данной работе для упорядоченного куба получено, что МН(2) по всем опорным сортам имеют качественно совпадающие размерные зависимости, что также является особенностью исключительно упорядоченного куба. Данное об-

стоятельство очевидно связано с наличием двух подрешеток, на каждой из которых есть один компонент А и В, который обязательно будет убывать вместе с вакансиями (см. рис. 3).

Наибольшее МН(2-В) на гранях (рис. 7а), наименьшее — в вершинах (рис. 7в), что отвечает физическому смыслу МН. МН(2-В) наибольшее для границы типа 2 (2), наименьшее — для границы типа 1 (1). Качественно кривые схожи для всех типов границ.

В итоге, система с вакансиями единственная, способная дать механические характеристики. Однако компоненты А и В в случае упорядоченного куба оба несут в себе эффект маскировки, благодаря чему размерные зависимости МН(2-А) и МН(2-В) качественно воспроизводят зависимости МН(2-В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен микроскопический подход для расчета МН на границе между двумя упорядоченными фазами твердого тела. Сформулирован метод введения локальных МН для приповерхностных областей куба: для граней, ребер и вершин куба, и средних МН, характеризующих границу фаз в целом во всей переходной области.

Для кубических доменов упорядоченных твердофазных систем рассмотрены зависимости МН от температуры для плоских границ и от размера домена при фиксированной температуре. Расчеты проведены для двухкомпонентных (с компонентами А и В) двухфазных систем при наличии и без учета вакансий В. Фазовое равновесие выполняется при наличии трех частных равновесий (механического, энергетического и химического). Расчет МН через избыточную свободную энергию ΔF соответствует корректной его трактовке как механической характеристике только в том случае, если в МРГ учитывается присутствие вакансий.

Рассматриваются разные варианты границы между фазами: через задание сдвига подрешеток соседних фаз относительно друг друга и через задание разупорядоченного состояния на границе фаз. Анализ разных типов границ для основного определения МН(2) показал следующее. Граница типа 1, для которой задано смещение подрешеток, при температуре выше некоторой величины дает значения МН(2) наибольшие на гранях и наименьшие в вершинах, а при температуре ниже дает значения МН(2) наоборот наименьшие на гранях и наибольшие в вершинах — что неверно описывает физический смысл МН. Границы типа 2 и 3, для которых задано разупорядочение, дают значения МН(2) наибольшие на гранях и наименьшие в вершинах во всей области температур — что верно описывает физический смысл МН.

Границы типа 2 и 3 дают качественно близкие температурные и размерные зависимости.

Результаты анализа величины МН для ФП 2-го рода проведены для априори заданной модели границы раздела фаз — как структурный дефект (1-й тип границы) и как термодинамическое условие, ограничивающее понятие упорядоченной фазы в виде разупорядоченного состояния границы (2-й и 3-й типы границ). В обоих случаях вводимый граничный монослой внутри переходной области между соседними упорядоченными фазами не возникает в ходе общей минимизации свободной энергии всей системы, хотя ширина переходной области по обе стороны от граничного монослоя определяется минимизацией локальных свободных энергий в монослоях приграничной области. Этим процедура описания границ раздела фаз для ФП 2-го порядка отличается от аналогичной процедуры для ФП 1-го порядка. При таких условиях положение разделяющей поверхности находится посередине переходной области границы.

По температурным зависимостям для макроскопического куба получено, что значения МН на гранях и средние значения по всем областям совпадают по разным определениям 1 и 2. Наибольшее отклонение значений МН(2-А) и МН(2-В) от МН(2-У) можно наблюдать при низких температурах в области вершин, где имеет место размерный эффект, и оно составляет один процент. Таким образом, на макроскопическом кубе все опорные сорта дают примерно общие значения МН(2).

Проведенные расчеты с помощью МРГ демонстрируют, что использование традиционного понятия о МН по Гиббсу полностью сохраняется для упорядоченных твердофазных систем. Использование понятия о МН позволило выйти на анализ размерных зависимостей поверхностных свойств и доменов, что отсутствовало ранее при использовании понятия избыточной поверхностной энергии. Отказ от использования понятия о межфазном натяжении искажает корректные термодинамические поверхностные характеристики этих систем.

Размерные зависимости МН по определениям 1 и 2 с различным опорным сортом качественно совпадают и показывают, что МН на гранях, на ребрах и в вершинах растет с уменьшением стороны куба L , а средневзвешенное МН по всем областям куба убывает. Также стоит отметить, что для упорядоченного куба средние МН(2) по всем опорным сортам имеют качественно совпадающие размерные зависимости. Оба компонента А и В несут в себе эффект маскировки, благодаря чему размерные зависимости МН(2-А) и МН(2-В) качественно воспроизводят зависимости МН(2-У), занижая его численные значения. В целом, расче-

ты МН в отсутствии вакансий и при их наличии качественно совпадают.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
2. *Штремель М.А.* Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: МИСИС, 1999. 384 с.
3. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
4. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
5. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
6. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
7. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
8. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
9. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
10. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Книга по Требованию, 2012. 789 с.
11. *Чернов Ф.Ф., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н.* Современная кристаллография. Т. 3. 1980. 408 с.
12. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
13. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
14. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
15. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
16. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
18. *Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона.* Москва БИНОМ. Лаборатория знаний 2015. 442 с.
19. *Кочервинский В.В.* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542.
20. *Фридкин В.М.* // УФН. 2006. Т. 176. № 2. С. 203–212.
21. *Фридкин В.М., Дюшарм С.* // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 646.
22. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.*, Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. 1982. С. 212, 216.

24. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2019*).
25. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
26. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 381.
27. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
28. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1481.
29. Зайцева Е.С., Михайлова Т.Ю., Долин С.П., Товбин Ю.К. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 484.
30. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
31. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
32. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
33. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
34. Товбин Ю.К. Теория физико–химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. (*Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL.: CRC Press, 1991.*)
35. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
36. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
37. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (*Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.*)
38. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 8. В печати.