

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ПОВЕРХНОСТНОЕ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ КУБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2024 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2022 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2024 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения поверхностного натяжения (ПН) между флюидом и твердым телом бинарной смеси и межфазного натяжения (МН) между двумя плотными фазами как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Расслаивание рассматривается для конденсатов кубической формы, которые ранее обсуждались в термодинамических подходах. Дан микроскопический анализ обобщения термодинамического подхода Гиббса, вводящего поверхностное натяжение на математической поверхности раздела фаз, на случай сложной формы границы с введением локальных поверхностных натяжений для граней, ребер и вершин граней. В зависимости от типа усреднения локальных неоднородных областей построены две формы слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сглаженными углами. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа (МРГ) при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении на жесткой решетке. Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси А + В и вакансией V. Сопоставлены два основных способа расчета ПН и МН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_i^j в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq j \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба). Получена неоднозначность значений ПН и МН в зависимости от вида функций M_i^j при расчете зависимости ПН и 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, поверхностное натяжение, межфазное натяжение, система твердое – флюид, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044185624050025, EDN: MUICSC

ВВЕДЕНИЕ

В твердых фазах несферическая форма конденсата реализуется в многих разнообразных ситуациях. Эта форма существенно усложняет

описание конденсатов, которое традиционно базируется на аналогии с каплей в паровой фазе или пузырьком в жидкости [1, 2] (причем для указанных мобильных фаз несферическая форма конденсата ассоциируется с его неравновесным

состояние). Однако домены в виде прямоугольных параллелепипедов являются характерными представителями многих твердофазных систем, которые отличаются по своим физическим свойствам. Это многокомпонентные твердые растворы [3–5], сегнетоэлектрики типа смещения и порядок – беспорядок [6–9], антиферромагнетики [10–12]. Общим свойством этих систем является наличие упорядоченного расположения атомов с формированием некоторого узора, периодически повторяемого в пространстве [13–15]. В указанных монографиях речь преимущественно идет о доменах макроскопических размеров. В последние десятилетия экспериментальные возможности позволили выйти на анализ доменов меньшего размера (см. например для сегнетоэлектриков обзоры [16, 17]), поэтому для них начинаются обсуждения размерных эффектов.

Другим примером прямоугольных параллелепипедов являются системы с малыми монокристаллами, которые неоднократно обсуждали в рамках термодинамического описания [13, 18, 19]. Такие кристаллы служат предельной формой многогранных кристаллов для оценок по теореме Вульфа состояний поверхностей с разными поверхностными натяжениями (ПН) для разных граней монокристаллов [19, 20]. Физическими примерами такого рода систем являются ферромагнетики [10, 12], объемные свойства которых традиционно описываются в модели Изинга [15, 21]. Уменьшение размера твердого кристалла приводит к исчезновению его спонтанной намагниченности [12]. Для них также обсуждаются разные размерные зависимости для разных форм образцов. Этот факт имеет значение для реализации каталитических процессов: в работах [22–25] было показано влияние химического состава реакционной смеси на изменения величины намагниченности на образцах разного размера и на характер распределения частиц разного размера по намагниченности. В данной ситуации имеет место взаимно-однозначное соответствие между фазовым поведением жидких расслаивающихся систем и спонтанной намагниченностью магнитных материалов, имеющих спин $1/2$ [26–29]. Спин – спиновые взаимодействия реализуются при фиксированном распределении атомов внутри твердых частиц. Они зависят от размера и формы атомной подсистемы, включая зависимость от свойства границы малой частицы. Число атомов в частице должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить существование спонтанной намагниченности спиновой подсистемы. В качестве примера,

укажем на экспериментальные работы [12, 30], см. также [31], где обсуждается аналогия между петлей гистерезиса для спонтанной намагниченности при наложении внешнего магнитного поля и адсорбционным гистерезисом. Поэтому изучение условий расслаивания несферических конденсатов позволяет исследовать термодинамические свойства твердофазных систем.

В этих случаях классические представления Гиббса о разделяющей поверхности, как о математической поверхности с единой величиной ПН, для малых твердых кристаллов были расширены понятиями о локальных ПН для граней, ребер и вершин граней [13, 19]. (Впервые такие представления о локальных поверхностных свойствах кристаллов, видимо, появились в работах [32–34].) В перечисленных твердофазных системах возникает ряд вопросов относительно методов описания свойств ограниченных по размеру доменов. В их числе находятся расчеты температуры фазового перехода расслаивания и упорядочения, а также ПН и межфазных натяжений (МН). Размерные эффекты для критической температуры при фазовых переходах расслаивания и упорядочения были наиболее успешно описаны в рамках модели решеточного газа (МРГ) [35–38].

В данной работе все внимание уделяется способам расчета ПН/МН также с помощью МРГ. Принципы расчетов ПН/МН в обоих рассматриваемых фазовых переходах (упорядочения и расслаивания) близки [37, 39]. Целесообразность детализации вопроса, как рассчитывать ПН/МН в расслаивающихся системах обусловлена: во-первых, системы с расслаиванием при формировании двухфазных систем исследованы более детально – на примере сферических капель было показано в МРГ [40], что размерные эффекты ПН/МН могут быть описаны в широком диапазоне радиусов капель; во-вторых, в бинарных смесях была выявлена связь механической природы ПН с вкладами компонентов смеси; в-третьих, для такого типа систем были введены локальные ПН [13, 18, 19], что позволяет связать микроскопические подходы с термодинамическими, и, что особенно важно, проанализировать понятие о средней величине ПН. Следует выделить экспериментальные системы с произвольной неравновесной формой атомарной подсистемы твердого тела, на которой равновесно распределяются компоненты мобильной подсистемы (спины, диполи, внедренные атомы), и для которых обсуждаются процессы расслаивания.

В работе используется простейший вариант МРГ при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП). Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси $A + B$ и вакансией V . Сопоставлены два основных способа расчета ПН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_f^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансия (которая не является термодинамической переменной), $1 \leq f \leq t$, t – число типов узлов разного типа, зависящее от положения узла внутри угловых областей куба), а также расчеты ПН сопоставлены с расчетами МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для МРГ без присутствия вакансий.

Напомним, что ПН/МН по Гиббсу определяется как избыточная свободная энергия двухфазной системы $\Delta F = F_2 - F_1$, где F_2 – свободная энергия с учетом и F_1 – свободная энергия без учета наличия границы раздела фаз [39]. Учитывая, что для объемной фазы свободная энергия 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 правила расчета функции $M_i(k)$, то для получения корректных величин ПН/МН следует учитывать природу решеточной системы [40, 41]. В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ – отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [42], $k = 2$ – относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа q [43]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения ПН/МН. Другие варианты вкладов k из [41] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают физическому смыслу ПН.

В работе анализируются две формы слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сглаженными углами, отличающиеся тремя способами усреднений неоднородных локальных плотностей. Техническая часть работы является продолжением работы [44], основу которой составляют описание усреднений распределений частиц по неоднородным монослоям переходных областей. Рассмотрены температурные зависимости для плоской границы и размерные зависимости ПН и МН от размера домена при фиксированной температуре. 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).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЬ – ПАР

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$. Рассматривается система, состоящую из “капли” кубической формы со стороной L с границей раздела пар – жидкость и окружающим паром как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T . Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Ячейки, согласно выбранной модели, 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 $q = k$ отвечает пару).

Для сравнения рассмотрим

а) классическую модель сферической капли [39, 45], в которой каждый тип узла f в переходной области соответствует номеру сферического монослоя q ; и три модели кубической капли с разными типами усреднения:

б) монослойное усреднение: переходная область представляет собой вложенные в друг друга однородные по плотности монослои;

в) выделение у куба областей граней, ребер и углов шириной r_s : переходная область представляет собой вложенные в друг друга монослои, которые делятся на области граней, ребер и углов;

г) распределение узлов в ребрах и углах куба в зависимости от удаленности от трех ближайших стенок куба (таким образом, в вершинах куба находятся полностью распределенные области) [36–38].

На рис. 1 показаны примеры разбиения переходной области капли с $k = 6$ на типы на плоскости: а) на круге (показано сечение сферы через ее центр) и б)–г) для квадрата (показано сечение куба по центру его четырех граней): б) угол кубической части системы из прямых

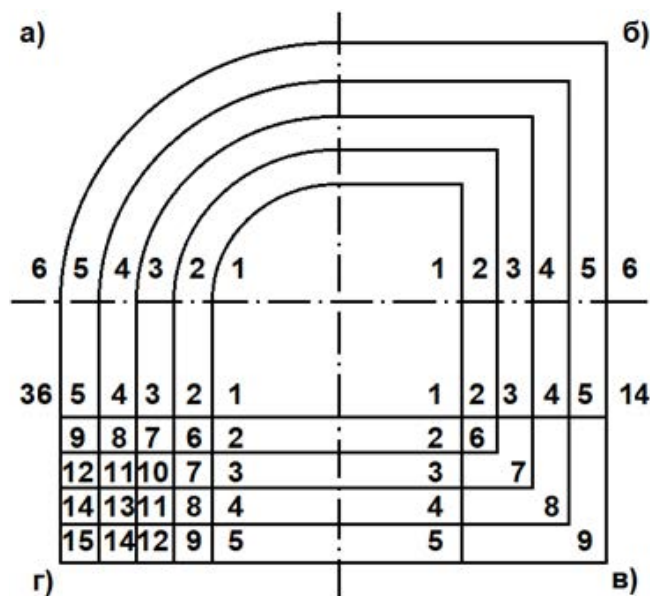


Рис. 1. Схема разбиения узлов переходной области на типы на плоскости: (а) на круге и (б)–(г) для квадрата: (б) угол кубической части системы из прямых монослоев, в) выделение вершин в углах всех монослоев, (г) распределенное множество узлов в узлах).

монослоев, в) выделение вершин в углах всех монослоев, г) распределенное множество узлов в узлах), соответственно. Области, в которых располагаются узлы одного типа, отделены друг от друга сплошными линиями. (Следует также учесть схематический характер двумерного рисунка для объемных угловых областей.)

В моделях а) и б) номер типа узла f совпадает с номером монослоя q , а общее число типов t равно ширине переходной области κ , т.е. числу монослоев, отсчитывая от крайнего монослоя жидкости, $q = 1$, до крайнего монослоя пара, $q = \kappa = 6$, включительно. В переходной области каждый сферический и кубический монослой q , $1 < q < \kappa$, в моделях а) и б) соответственно будет проходить через все области куба: через грани, ребра и вершины. Всего число узлов N_f заданного типа f равно числу узлов, входящих в соответствующий монослой $q(f)$: $N_f = 4\pi(R + q(f) - 1)^2$, где R – радиус сферической фазы, и $N_f = 6(L + 2(q(f) - 1) - 1)^2$, где L – сторона кубической фазы, для моделей а) и б) соответственно. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$, где $N = \sum_f N_f$.

В модели в) узлы одного типа f образуют множество узлов, равноудаленных от одной из ближайших стенок куба, в пределах ширины $(\kappa - 1)$. В итоге, тип узла f зависит от количества

стенок куба n_s , которые находятся в пределах его $(\kappa - 1)$ к.с. и от удаленности узла от одной из ближайших стенок. Число типов узлов внутри переходной области равно $2(\kappa - 2)$. Вместе с типами узлов жидкости и пара всего типов узлов будет $2(\kappa - 1)$. Учитывая, что на рис. 1 показано центральное сечение куба, то на нем мы видим разбиение узлов по типам только для областей граней и ребер (в поперечном сечении): узлы 2–5 относятся к области граней, узлы 6–9 – к области ребер. В области вершин мы имеем узлы типа 10–13, не показанные на рис. 1. Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 6L^2$, из области ребер – $N_f = 12L(2q(f) - 3)$, из области вершин – $N_f = 8[3(q(f) - 1)(q(f) - 2) + 1]$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$.

В модели г) узлы одного типа образуют множество узлов, равноудаленных от трех ближайших стенок куба, в пределах ширины $(\kappa - 1)$, т.е. узлы в пределах ширины $(\kappa - 1)$ от одной грани куба относятся к разным типам f , а за пределами данной ширины все узлы с заданными расстояниями от остальных стенок куба объединяются в один тип f . В итоге, тип узла f зависит от удаленности от трех ближайших стенок куба в пределах $(\kappa - 1)$ к.с. Все стенки считаются подобными, поэтому в модели г) число типов узлов внутри куба (т.е. без типа узлов, относящихся к паре) равно числу сочетаний целочисленных значений расстояний r от стенки куба, $1 \leq r \leq (\kappa - 1)$, с повторениями: $\bar{C}_{\kappa-1}^3 = C_{3+\kappa-1-1}^3 = C_{\kappa+1}^3$. Вместе с типом узлов, относящимся к паре, всего в модели г) будет $C_{\kappa+1}^3 + 1$ число типов узлов. На рис. 1 мы видим в центральном сечении куба разбиение узлов по типам для областей граней и ребер: узлы 2–5 относятся к области граней, узлы 6–15 – к области ребер. В области вершин мы имеем узлы типа 16–35, не показанные на рис. 1. Всего число узлов N_f заданного типа f из области граней равно $N_f = 6L^2$, из области ребер – $N_f = 24L / (1 + \Delta_{xy})$, где $\Delta_{xy} = 1$, если узел лежит на диагонали к ребру, т.е. два расстояния от стенок куба x и y совпадают, иначе $\Delta_{xy} = 0$, из области вершин – $N_f = 48 / (1 + \Delta_{xy}) / (1 + \Delta_{xyz})$, где $\Delta_{xyz} = 1$, если узел лежит на главной диагонали куба, т.е. три расстояния от стенок куба x , y и z совпадают, иначе $\Delta_{xyz} = 0$. Вес узла заданного типа f равен $F_f = N_f / N$.

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

Как следует из описания выше, в модели б) отсутствует разбиение узлов на области граней, ребер и узлов. Это разбиение появляется, начиная с модели в), в которой однако отсутствует разбиение узлов внутри каждой области, кроме как по кубическим монослоям. В итоге, в моделях б) и в) мы можем получить распределение локальных свойств только по кубическим мноточкам без выделения областей граней, ребер и вершин и с их выделением соответственно. Из этого следует, что разделяющая граница в переходной области в моделях б)—в) может иметь только строго кубическую форму, подобно красной линии на схеме переходной области куба на рис. 2а. Модель г) помимо разбиения переходной области на области граней, ребер и вершин также имеет разбиение узлов по типам внутри каждой области, учитывая удаленность узла не только от одной из ближайших стенок (что дает кубические монослои в моделях б)—в)), но от всех трех стенок в пределах $(\kappa - 1)$ числа монослоев. Это позволяет уточнить форму разделяющей поверхности в областях ребер и вершин, что приводит к сглаженной форме, подобно красной линии на рис. 2б.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Выполняется: $\sum_g z_{fg} = z$.

В модели а) числа связей узла f из сферического монослоя q с радиусом кривизны R_q с узлами из того же монослоя $p = q$ и из соседних монослоев $p = q \pm 1$ рассчитываются через выражения:

$$\begin{aligned} z_{qq-1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 - 1/R_q), z_{qq+1}(R_q) = \\ &= z_{qq\pm 1}^0(1 + 1/R_q), z_{qq}(R_q) = \\ &= z - z_{qq-1}(R_q) - z_{qq+1}(R_q), \end{aligned} \quad (1)$$

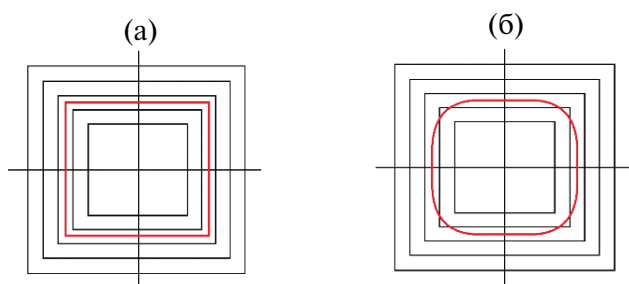


Рис. 2. Схема формы разделяющей поверхности в сечении переходной области фазы кубической формы: (а) строго кубической формы и (б) сглаженной формы.

где z_{qp}^0 — числа пар на макроскопической плоской границе раздела фаз: $z_{qq}^0 = 4$ и $z_{qq-1}^0 = 1$ при $z = 6$.

В модели б)—г) 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, в модели б) происходит усреднение числа связей z_{fg} для узла f по всему соответствующему кубическому монослою q .

В модели в) 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.

В модели г) 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 двух стенок куба, а описание узлов f в угловых областях в пределах ширины $(\kappa - 1)$ остается без усреднения, так как все узлы, равноудаленные от трех стенок куба, имеют общее окружение z_{fg} .

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Плотность θ_f^i компонента смеси i в узлах типа f границы раздела фаз описывается в КХП следующей системой уравнений [46–48]

$$\begin{aligned} a_f^i P^i &= \theta_f^i \Lambda_f^i / \theta_f^s, \Lambda_f^i = \\ &= \prod_g \left[\prod_{j=1}^s t_{fg}^{ij} \exp[(\beta(\epsilon^{sj} - \epsilon^{ij}))] \right]^{z_{fg}(R)}. \end{aligned} \quad (2)$$

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 капли R ; $\beta = (R_B T)^{-1}$; 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. Символ s относится к вакансиям; взаимодействия с вакансиями равны нулю $\epsilon^{sj} = \epsilon^{is} = 0$.

Решение системы (2) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$) и парные $\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$ функции.

Система уравнений (2) строится из условия равенства химического потенциала μ_f^i частиц $i = A$ и B во всех узлах f .

По концентрационному профилю (2) рассчитывается ПН согласно одному из следующих определений [40, 41]:

$$A\sigma = \frac{1}{F_p} \sum_{i=1}^s \sum_f F_f (M_f^i(1) - M_{(\text{bulk})}^i(1)) \theta_f^i, \quad (3)$$

$$A\sigma = \frac{1}{F_p} \sum_f F_f (M_f^i(2) - M_{(\text{bulk})}^i(2)), \quad (4)$$

здесь слева A — площадь поверхности ячейки решеточного газа; F_f и F_p — доля узлов типа f и узлов, лежащих на разделяющей поверхности, соответственно от всех узлов переходной области; функции $M_f^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

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

$$\theta_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}) \quad (5)$$

$$M_f^V(2) = kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_g z_{fg} \ln \frac{\theta_{fg}^{ij}}{\theta_f^i \theta_g^j}. \quad (6)$$

Во втором определении (4) расчет ПН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (3)). Будем ниже обозначать такие величины ПН по формулам (4) как 2- i ($i = A, B, V$), а величины ПН по формулам (3) как 1-е определение.

В качестве разделяющей поверхности в моделях а)–в) используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое q^* , в котором

проходит разделяющая поверхность и который определяется для двухкомпонентной системы как

$$\sum_{i=A,B} \mu_i \left[\sum_{f: q(f) \leq q^*} F_f (\theta_f^i - \theta_1^i) + \sum_{f: q(f) > q^*} F_f (\theta_f^i - \theta_k^i) \right] = 0. \quad (7)$$

где выражение для химпотенциала определяется как $\mu_i = \ln(a_0^i P_i) = M^i(1) - M^V(1)$. При $q(f) \leq q^*$ находятся узлы f с повышенной плотностью, при $q(f) > q^*$ — узлы f с пониженной плотностью.

Для модели г) рассмотрим два типа разделяющей поверхности. Для первого типа разделяющая поверхность имеет строго кубическую форму, как в моделях б)–в) и проходит через монослой q^* , определяемый через использование условия (7) к профилю плотности на плоских гранях куба.

Для второго типа разделяющая поверхность имеет кубическую форму со сферическими сегментами в вершинах и цилиндрическими сегментами на ребрах, каждая точка на которых определяется через использование условия (7) к профилю плотности на узлах, лежащих на заданной нормали к поверхности раздела фаз.

Разделяющая поверхность определяется как поверхность, относительно каждой точки которой выполняется равенство (7) для множества узлов, лежащих на оси, представляющей из себя нормаль к поверхности в данной точке. Поиск ее формы проводится по нижеуказанному алгоритму, т.к. заранее неизвестно какие узлы лежат на ней в областях ребер и вершин. 1) Берем крайнюю угловую точку кубической фазы и проводим ось от нее к любому узлу из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области в заданной области ребер или вершин. 2) Для всех узлов (точнее ячеек, так как они имеют объем), которые попадают на данную ось, по условию (7) определяем, который из узлов является реперным. 3) Найденный реперный узел вносим в множество узлов на разделяющей поверхности. 4) Выбираем следующий узел из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области и проводим к нему ось от крайней угловой точки кубической фазы. 5) Аналогично п. 2 находим на данной оси реперный узел. 6) Если найденный реперный узел еще не был включен во множество узлов на разделяющей поверхности при обработке предыдущих осей, то включаем его в данное множество. 7) Данным образом проходим по всем узлам из внешнего монослоя $q = \kappa - 1$ переходной области и получаем общее

количество узлов на разделяющей поверхности $N_{p(\text{field})}$ в данной области. 8) Сумма числа узлов на разделяющей поверхности в вершинах $N_{p(\text{vertex})}$, на ребрах $N_{p(\text{edge})}$ и на гранях $N_{p(\text{facet})}$ дает нам общее число узлов на разделяющей поверхности N_p . 8) Деление N_p на общее количество узлов в переходной области N дает весовую функцию F_p из уравнений (3) и (4).

Полученные значения $N_{p(\text{vertex})}$ и $N_{p(\text{edge})}$ для разделяющей поверхности со сглаженными углами с высокой точностью совпадают с площадью сегментов сферы и цилиндра с центром на соответствующих крайних точках фаз, вписанных в разделяющую поверхность кубической формы: $N_{p(\text{vertex|sphere})} = 4\pi(q^* - 1.5)^2$ и $N_{p(\text{edge|cylinder})} = 6\pi L(q^* - 1.5)$, где q^* – номер монослоя, в котором лежит разделяющая поверхность в области граней. В случае строго кубической формы разделяющей поверхности эти же вклады составляют $N_{p(\text{vertex|cube})} = 8[3(q^* - 1)(q^* - 2) + 1]$ и $N_{p(\text{edge|cube})} = 12L(2q^* - 3)$. Для обеих версий форм разделяющей поверхности на гранях имеем $N_{p(\text{facet})} = 6L^2$. Т.е. разделяющая поверхность со сглаженными углами всегда будет иметь вес F_p меньше, чем строго кубическая разделяющая поверхность, так как выполняются неравенства $N_{p(\text{vertex|sphere})} < N_{p(\text{vertex|cube})}$ и $N_{p(\text{edge|cylinder})} < N_{p(\text{edge|cube})}$.

АНАЛИЗ РАСЧЕТ СРЕДНЕГО ПН НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Уравнения (3)–(4) являются выражениями на расчет ПН на отрезке поверхности с однородными свойствами вдоль нее. Например, сферическая капля по модели а), где вдоль сферического монослоя, в котором лежит разделяющая поверхность, все свойства однородны (т.е. однороден сам монослой). К модели б) также применимы уравнения (3)–(4), так как там также вводятся однородные монослои (но кубические в этом случае), через один из которых проходит разделяющая поверхность кубической формы. В моделях а) и б) функция F_p в знаменателе в (3)–(4) является характеристикой всей поверхности, окружающей сферическую и кубическую фазу соответственно.

В модели в) появляется деление переходной области на области граней, ребер и вершин, а значит, поверхность раздела фаз перестает быть однородной и мы должны в каждой из данных областей отдельно рассчитать локальные ПН, а затем их взвесить, чтобы получить среднее ПН по всей переходной области.

Рассмотрим выражения для среднего ПН на неоднородной поверхности на примере модели б) по определению 2-V:

$$A\sigma = A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} + A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} + A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}}, \quad (8)$$

где σ_{fac} , σ_{ed} и σ_{ver} – локальные ПН в области граней, ребер и вершин соответственно, A_{fac} , A_{ed} и A_{ver} – площади поверхности раздела фаз в областях и граней, ребер и вершин соответственно (речь идет о числах узлов в каждой из областей);

$$A_{\text{fac}}\sigma_{\text{fac}} = \sum_{f(\text{fac})} \frac{F_{f(\text{fac})}}{F_{p(\text{fac})}} (M_{f(\text{fac})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9a)$$

$$A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}} = \sum_{f(\text{ed})} \frac{F_{f(\text{ed})}}{F_{p(\text{ed})}} (M_{f(\text{ed})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9б)$$

$$A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}} = \sum_{f(\text{ver})} \frac{F_{f(\text{ver})}}{F_{p(\text{ver})}} (M_{f(\text{ver})}^V - M_{(\text{bulk})}^V), \quad (9в)$$

где перебор узлов f идет в пределах рассматриваемых областей граней, ребер и вершин в (9а), (9б) и (9в) соответственно; $F_{p(\text{field})}$ и $F_{f(\text{field})}$ – доля узлов типа f и узлов, лежащих на разделяющей поверхности, соответственно от всех узлов в заданной области (field).

Таким образом, взвешивание локальных ПН (9) при расчете среднего ПН в (8) было произведено по площади локальных однородных участков поверхности раздела фаз на площадь всей разделяющей поверхности в переходной области. Выражения (9а–в) являются полными аналогами выражения (4), но только для выделенных областей граней, ребер и вершин, а не для всей переходной области.

Условия расчета

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с числом соседей $z = 6$. 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 $\lambda = 2^{1/6}\rho$ – среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), ρ – расстояние между соседними центрами частиц. Т.е. k и L являются безразмерными величинами.

Рассчитанные величины ПН представлены в единицах σ_A [кал/моль].

Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = $4.187[\text{мКл/м}] / (\lambda^2 N_A)$, где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Сравнения величин ПН было проведено на границах расслаивания для двух паро-жидкостных систем: 1) однокомпонентного Ar (при $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль), $s = 2$; 2) двухкомпонентной смеси Ar и N₂ (при $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль и перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 213$ кал/моль), $s = 3$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [49] (на их основе в работе [50] было получено описание экспериментальных данных по ПН). Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений ПН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования поверхностных свойств паро-жидкостных систем. В работе [50] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [46]).

Аналогичным образом, для анализа величин МН на границе двух плотных кубических фаз

α и β , в которых преобладают компоненты А и В соответственно, использовались модельные значения параметров двух плотных расслаивающихся фаз. Сравнение величин МН проводилось: без учета наличия вакансий ($s = 2$) и в присутствии вакансий ($s = 3$) по определениям 1, 2-А, 2-В и 2-В. Для наглядности, чтобы все величины находились в одном масштабе величин условно принято, что две плотные фазы имеют собственные параметры аналогичные параметрам Ar (при $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль) и N₂ (при $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль) при перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 107$ кал/моль (что примерно в два раза меньше, чем оценка для реальных компонентов Ar и N₂).

Все расчеты проведены для приведенной температуры $\tau = T/T_{cr} = 0.85$, где T_{cr} – критическая температура паро-жидкостного расслаивания или расслаивания двух плотных фаз в рассматриваемой системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже на рис. 3 и 4 сравниваются концентрационные профили паро-жидкостного расслаивания куба со стороной $L = 40$ с собственным паром.

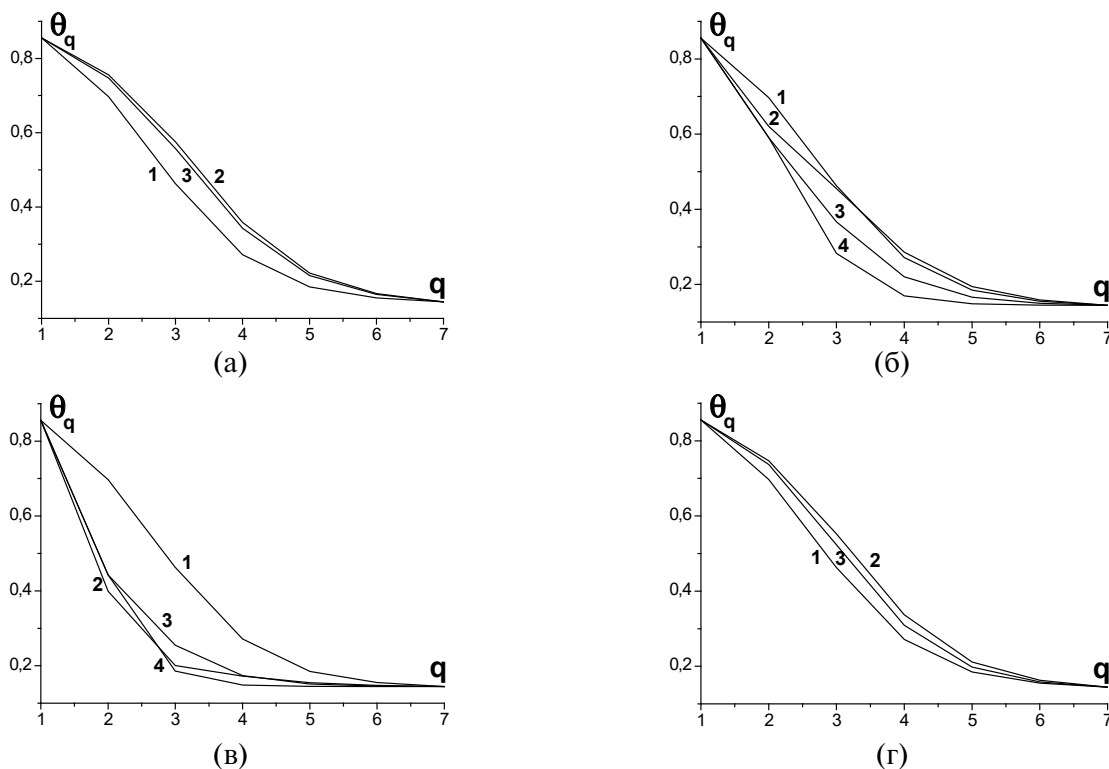


Рис. 3. Сравнение концентрационных профилей в моделях куба (б) (кривая 1), (в) (2) и (г) (кривые 3 и 4) отдельно для граней куба (поле а), его ребер (поле б), вершин (поле в) и усредненные по всем областям (поле г).

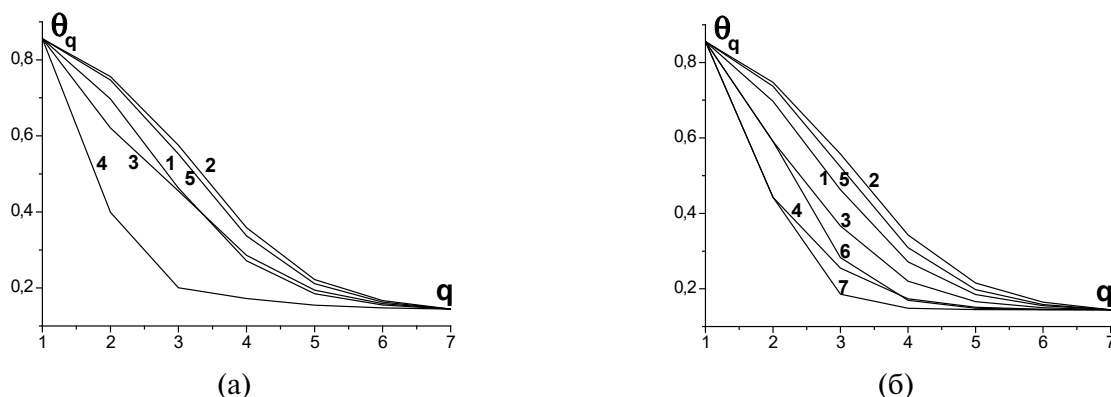


Рис. 4. Сравнение концентрационных профилей усредненных по всем областям (1, 5), на гранях куба (2), усредненные по ребру (3), усредненные по вершине (4), локальные по диагонали ребра (6) и локальные по диагонали вершины (7 — только на поле б) в модели куба б) (кривая 1 на полях а и б), в) (кривые 2–5 на поле а) и г) (кривые 2–7 на поле б).

Для однокомпонентной системы на рис. 3 сравниваются концентрационные профили в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (кривые 3 и 4 для усредненных профилей по заданной области и локальных профилей вдоль диагонали заданной области соответственно) отдельно для граней куба (рис. 3а), его ребер (рис. 3б), вершин (рис. 3в) и усредненные по всем областям (рис. 3г).

Сравнение модели б) (1) с моделями в) (2) и г) (3–4) показывает следующее. Модель б) дает единственную кривую (1), которая лежит между кривыми для граней (2 и 3 на рис. 3а) и кривыми для ребер (2 и 3 на рис. 3б) и вершин (2 и 3 на рис. 3в) из моделей в) и г) (соответственно), так как модель б) является усреднением моделей в) и г) на уровне решетки и дает плотности средние между различными областями моделей в) и г).

В модели б) примененное усреднение по кубическим монослоям фактически исключает влияние формы фазы, заменяя его на влияние результирующего искривления границы раздела фаз. Таким образом, в модели б) не учтено влияние фактора формы на молекулярные распределения, и модель б) дает концентрационные профили для куба, практически совпадающие с концентрационными профилями для сферы соответствующего радиуса (кривая не приводится).

Только начиная с модели в) появляется учет формы фазы на уровне всей переходной области через введение областей граней, ребер и вершин. Однако на уровне каждой отдельной области в следствие используемого в модели в) усреднения свойств внутри областей ребер

и вершин по кубическим монослоям (в отличие от модели г)) также исключается прямое влияние фактора формы на молекулярные распределения в различных областях. Но в модели в) присутствует косвенный учет влияния формы через учет парного взаимодействия частиц между различными областями куба.

В итоге, положение локальных профилей плотности в модели в) определяется действием двух факторов: исключения прямого влияния фактора формы в каждой отдельно взятой области и косвенный учет влияния формы через учет парного взаимодействия частиц между различными областями куба. В результате получено, что модель в) на гранях (2 на рис. 3а) дает завышенные плотности по сравнению с моделью г) (3 на рис. 3а), а на вершинах преимущественно наоборот заниженные (2 и 3 на рис. 3в для моделей в) и г) соответственно), что указывает на решающую роль первого фактора для граней и вершин. На ребрах модель в) (2 на рис. 3б) дает завышенные плотности по сравнению с моделью г) (3 на рис. 3б), что указывает на решающую роль второго фактора для ребер. Так как вклад от граней наибольший, то в среднем по кубу модель б) (2 на рис. 3г) дает профиль плотности, сдвинутый к большим плотностям от соответствующего профиля модели г) (3 на рис. 3г), в то время, как профиль плотности модели б) (1 на рис. 3г) сдвинут наоборот к меньшим плотностям.

В модели г) не применяется усреднение по кубическим монослоям, поэтому она дает наиболее детальное структурное описание и позволяет напрямую учесть влияние фактора формы, благодаря чему мы можем сравнить между

собой локальные профили плотности не только усредненные в различных областях куба, но и в отдельно взятой области по различным выбранным направлениям. Сравнение локальных профилей (4 на рис. 3б и в) с усредненными в пределах заданной области (3 на рис. 3б и в) показывает, что вдоль диагоналей ребер и вершин (4 на рис. 3б и в) наблюдается более резкое снижение плотности от жидкости к пару по сравнению с соответствующими усредненными профилями (3 на рис. 3б и в).

На рис. 4 представлен тот же набор кривых, что и на рис. 3, но на полях сравниваются между собой различные области куба, а не модели: сравниваются концентрационные профили усредненные по всем областям куба (1, 5), на гранях куба (2), усредненные по ребру (3), усредненные по вершине (4), локальные по диагонали ребра (6) и локальные по диагонали вершины (7 — только на рис. 4б) в модели куба б) (кривая 1 на рис. 4а и 4б), в) (кривые 2–5 на рис. 4а) и г) (кривые 2–7 на рис. 4б).

Сравнение различных областей в моделях в) (2–5 на рис. 4а) и г) (2–7 на рис. 4б) показывает, что концентрационные профили на ребрах (3, 6) лежат ниже профилей на гранях (2) и выше профилей в вершинах (4, 7).

Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем выше градиент плотности у плотной фазы. Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем быстрее снижается плотность от жидкости к пару, что обеспечивает сокращение площади поверхности раздела фаз. Следовательно, наблюдается стремление к минимизации площади поверхности раздела фаз.

Профили компонентов А и В при расслаивании жидкость — жидкость совпадают в системах с вакансиями (s3) и без (s2). Это связано с малой плотностью вакансий в обеих фазах при расслаивании двух жидкостей. Эти же профили компонентов А и В при расслаивании жидкость — жидкость совпадают с профилем суммарной плотности А и В и профилем вакансий V соответственно при паро-жидкостном расслаивании. (Для всех трех систем получено подобие профилей плотности при общем значении параметра взаимообмена $\omega_{AB} = \varepsilon^{AA} + \varepsilon^{BB} - 2\varepsilon^{AB}$.)

На рис. 5 в модели куба г) со стороной $L = 40$ показаны профили усредненной по всем областям куба плотности вакансий, θ_q^V , $1 \leq q \leq \kappa$, в системе расслаивания двух жидкостей при учете наличия вакансий (s3).

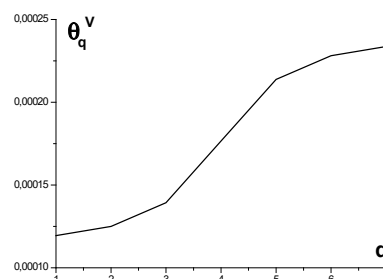


Рис. 5. Профили плотности вакансий в переходной области между двумя плотными фазами в модели куба г) со стороной $L = 40$.

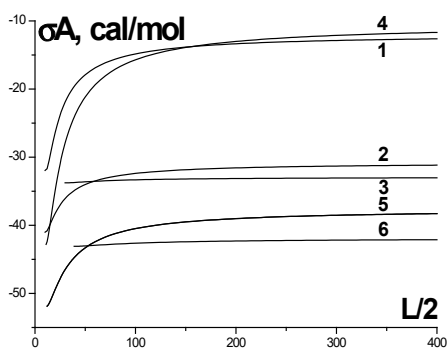
Кривые показывают, что содержание вакансий в расслаивающейся системе двух жидкостей мало и плотность вакансий больше в той фазе, в которой преобладает компонент с меньшей энергией взаимодействия (здесь это компонент В).

Таким образом, профили плотности компонентов во всех трех рассмотренных системах сопоставимы: в системах расслаивания двух жидкостей с вакансиями и без профили компонентов А и В совпадают с высокой точностью; в системе паро-жидкостного расслаивания профиль суммарной плотности А и В и профиль плотности вакансий V с высокой точностью совпадают с профилями плотности А и В соответственно в системе расслаивания жидкость-жидкость.

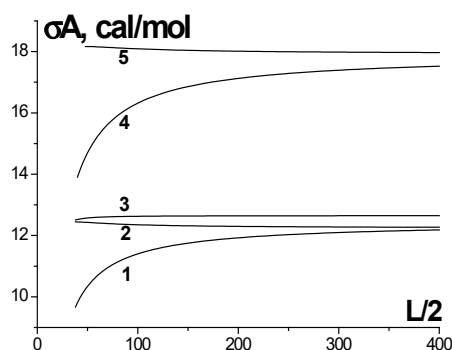
Ниже на рис. 6–8 сравниваются размерные зависимости ПН куба со стороной L , сосуществующего с собственным паром. На рис. 6а для однокомпонентной s2 (4–6) и двухкомпонентной s3 (1–3) системы приведены размерные зависимости ПН по определению 1 куба со стороной L при паро-жидкостном расслаивании в модели куба г) на грани куба (1, 4), локальное в центре ребра (2, 5), локальное в центре вершины (3, 6).

На рис. 6б–г для той же однокомпонентной s2 (4–5) и двухкомпонентной s3 (1–3) системы сравниваются размерные зависимости ПН по определению 2 с опорным сортом V (1, 4), А (2, 5) и В (3) в модели куба г) на грани куба (рис. 6б), локальное в центре ребра (рис. 6в), локальное в центре вершины (рис. 6г).

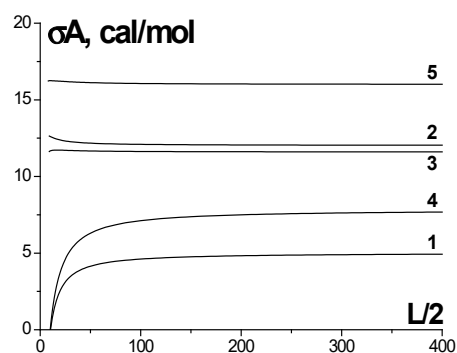
Согласно рис. 6а определение 1 дает отрицательные ПН во всех областях куба: ПН по модулю растет с уменьшением размера куба L , следовательно, знак ПН(1) и характер его



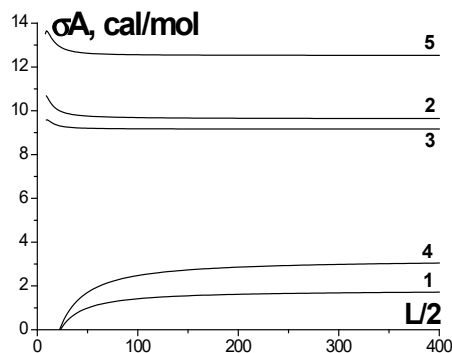
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 6. Размерные зависимости ПН: (поле а) для двухкомпонентной $s3$ (1–3) и однокомпонентной $s2$ (4–6) систем в модели куба γ на грани куба (1, 4), локальное в центре ребра (2, 5), локальное в центре вершины (3, 6); (поле б–г) для той же двухкомпонентной $s3$ (1–3) и однокомпонентной $s2$ (4–5) систем по определению 2 с опорным сортом V (1, 4), A (2, 5) и B (3) в модели куба γ на грани куба (рис. 6б), локальное в центре ребра (рис. 6в), локальное в центре вершины (рис. 6г).

размерных зависимостей противоречит физической природе ПН.

Определение 2-А в однокомпонентной и 2-А и 2-В в двухкомпонентной системах на рис. 6б–г дают нефизический рост ПН с убыванием L . Профили компонентов А и В в $s3$ ведут себя в переходной области схожим образом: концентрация А и В убывает от плотной фазы к пару. Это объясняет схожее поведение ПН(2-А) и ПН(2-В) с уменьшением размера домена L . Для ПН на гранях (рис. 6б) по определению 2 с опорным компонентом А (2 для двухкомпонентной системы и 5 для однокомпонентной системы) получаем рост ПН с уменьшением размера куба L . Определение 2 с опорными компонентами А и

В дает правильный знак ПН, но характер размерных зависимостей все еще противоречит физической природе ПН.

Определение 2 с опорным компонентом V на рис. 6б–г дает положительное локальное ПН в рассмотренных областях, которое убывает с уменьшением L до нуля при некотором L_0 . При этом в однокомпонентной системе ПН(2- V) (4) меньше соответствующих ПН(2- V) (1) в двухкомпонентной системе.

Таким образом, единственно верно отражает физическую природу ПН только определение 2- V как в $s2$, так и в $s3$. Определение 1 дает отрицательные значения ПН. А определения 2- i , где i – сорт одного из компонентов помимо вакансий,

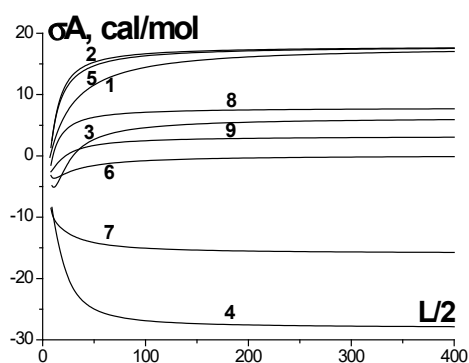
дают рост ПН с уменьшением размера куба. Сравнение различных областей на рис. 6 в моделях в) и г) показывает, что ПН(2-V) на ребрах меньше, чем на гранях, и выше, чем в вершинах. Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем ниже ПН(2-V). Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем сильнее система стремится к минимизации ПН.

Для однокомпонентной системы на рис. 7а сравниваются размерные зависимости ПН куба по определению 2-V со стороной L при парожидкостного расслаивании в моделях куба б) (кривая 1), в) (2–4) и г) (5–9) на грани куба (2, 5), среднее по ребру (3, 6), среднее по вершине (4, 7), локальное по диагонали ребра (8) и локальное по диагонали вершины (9). На рис. 7б для той же системы сравниваются размерные зависимости ПН, усредненного по всем областям куба, в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (3).

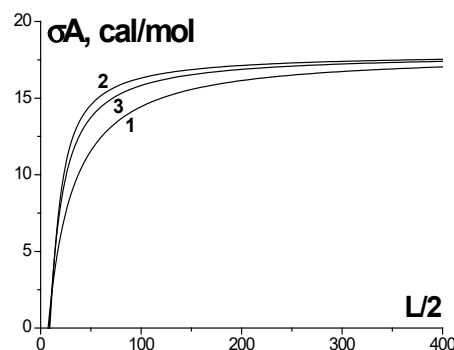
Сравнение различных областей в моделях в) (2–5 на рис. 7а) и г) (6–11 на рис. 7а) показывает, что ПН(2-V) на ребрах (3, 6) меньше, чем на гранях (2, 5), и выше, чем в вершинах (4, 7). Таким образом, чем к большему числу стенок куба прилегает область, тем ниже ПН(2-V). Другими словами, чем сильнее окружение узлов в переходной области отличается от окружения в объеме фазы, тем сильнее система стремится к минимизации ПН.

Согласно рис. 7а, получено, что средние значения ПН по ребру (3, 6) и вершине (4, 7) в моделях в) (3, 4) и г) (6, 7) могут принимать отрицательные значения, начиная от макроскопических размеров куба. Это связано с некорректным подсчетом среднего ПН, при котором избыточная свободная энергия на поверхности раздела была подсчитана сразу вдоль всей неоднородной поверхности раздела, а не получена путем расчета средневзвешенного по локальным ПН для каждого малого однородного участка поверхности раздела. Более корректными по физическому смыслу являются локальные ПН в распределенных моделях, что доступно только в модели г) (8, 9 на рис. 7а): для локальных ПН (8, 9 на рис. 7а) получены положительные значения, которые убывают с уменьшением размера куба.

Согласно рис. 7б основные результаты показывают уменьшение ПН(L) с уменьшением размера L , т.е. производная от ПН по размеру домена положительна. Это показывает, что термодинамический анализ [19] является недостаточно корректным. В работе [19] оговаривается, то причиной этого может быть допущение о неизменности локальных величин ПН от размера домена. Микроскопический анализ показывает, что существует ряд причин для отрицательных производных $d\sigma(L)/dL$: 1) случай неравновесия – отсутствие учёта механических характеристик системы при определении ПН; 2) некорректный подсчет среднего ПН (у нас это



(а)



(б)

Рис. 7. ПН по определению 2-V: (поле а) по определению 2-V со стороной L в моделях куба б) (кривая 1), в) (2–4) и г) (5–9) на грани куба (2, 5), среднее по ребру (3, 6), среднее по вершине (4, 7), локальное по диагонали ребра (8) и локальное по диагонали вершины (9); (поле б) для той же системы сравниваются размерные зависимости ПН, усредненного по всем областям куба, в моделях куба б) (кривая 1), в) (2) и г) (3).

на примере среднего ПН по области вершины или ребра в модели г)); 3) неточное определение положения разделяющей поверхности с варьированием размера фазы. МРГ дает такие величины для локальных ПН, но не для средних ПН по всей переходной области. С уменьшением размера кубического домена возрастает доля участком поверхности с искривлением, а на поверхности, которая сжимается вокруг плотной фазы, ПН ниже там, где меньше радиус кривизны, т.е. соблюдаются неравенства: ПН(вершина) < ПН(ребро) < ПН(грань). В итоге, даже если по тем или иным причинам где-то локально ПН будет расти с уменьшением размера, то взвешивание по всем областям должно дать убывание среднего ПН с уменьшением размера фазы. Ошибка также может состоять, в том числе, и в неправильном определении локальных ПН, так что нарушаются неравенства ПН(вершина) < ПН(ребро) < ПН(грань). Но преобладающим всегда является вклад от граней (а не вершин и ребер), так как именно от граней идёт основной вклад в ПН.

На примере рис. 8 рассмотрим влияние формы разделяющей поверхности на значения ПН. Для однокомпонентной системы на рис. 8 сравниваются размерные зависимости ПН куба по определению 2-V со стороной L при пар-жидкостного расслаивания в модели куба г) среднее по ребру (1, 4), среднее по вершине (2, 5) и усредненное по всем областям куба (3, 6). Кривые 1–3 построены для 2-й формы разделяющей

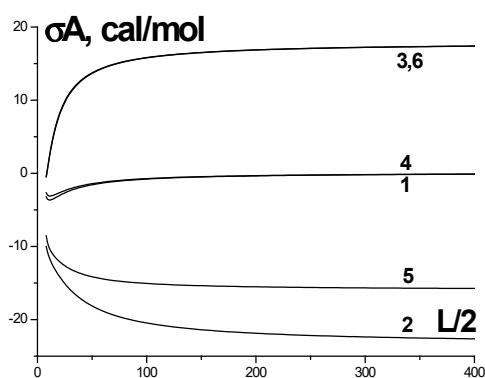


Рис. 8. ПН по определению 2-V в модели г) среднее по ребру (1, 4), среднее по вершине (2, 5) и усредненное по всем областям куба (3, 6). Сравнение форм разделяющей поверхности: форма куба со сглаженными сегментами сферы (кривые 1–3) и строгая форма куба (кривые 4–6).

поверхности: форма куба со сглаженными сегментами сферы в вершинах и сегментами цилиндра на ребрах. Кривые 4–6 построены для 1-й формы разделяющей поверхности: строгая форма куба.

Форма разделяющей поверхности играет роль только при определении средних величин ПН, но не локальных. Поэтому на рис. 8 рассмотрены только средние величины.

Согласно рис. 8 форма разделяющей поверхности слабо влияет на среднее ПН на ребрах (1, 4) и имеет существенное влияние на среднее ПН в вершинах (2, 5). Среднее по всему кубу ПН практически совпадает для сглажено-кубической (3) и кубической форм (6). При разделяющей поверхности строго в форме куба (4–6) значения ПН по модулю меньше, чем при сглаженной кубической разделяющей поверхности (1–3), так как площадь сглаженной поверхности меньше. Таким образом, строгое определение формы разделяющей поверхности через использование условия на эквимолекулярную поверхность к профилю плотности на каждом узле, лежащем на заданной нормали к поверхности раздела фаз, позволяет минимизировать величину ПН.

ОБСУЖДЕНИЕ ВОПРОСА О ПН В МОДЕЛЯХ Б)–Г)

Для модели б) имеем однородную поверхность раздела фаз по всей переходной области, поэтому применимы выражения (3)–(4) в обычно виде. В модели в) переходная область разбивается на области граней, ребер и вершин, каждая из которых содержит однородный участок разделяющей поверхности. Поэтому при подсчете локального ПН в областях граней, ребер и вершин используются выражения (9) или (4) (что одно и то же), и при подсчете среднего ПН по всей переходной области — выражение (8). В модели г) существует единственная однородная область — это грани — к которой применимо (4) или (9а) для подсчета локального ПН. Области ребер и вершин в модели г) не являются однородными — в данной работе отсутствует описание строгого подхода для расчета локальных ПН на каждой единице поверхности раздела фаз в области ребер и вершин и расчета среднего ПН по ним в заданных областях — вместо этого в качестве упрощения использовались выражения (9б) и (9в) для подсчета среднего ПН в области ребер и вершин соответственно, а примеры локальных ПН в области ребер и вершин были подсчитаны по выражению (4) с весами узлов, как для плоской границы раздела фаз.

Формула (8) построена по аналогии с термодинамическим определением работы [19], использующем локальные ПН. Следует разделить построение локального ПН относительно узла f на разделяющей поверхности по отношению к свойствам общего числа узлов в объеме кристалла и по отношению к свойствам узлов предыдущего типа. Т.е. ПН ребер определяется по отношению к свойствам узлов граней, а не по отношению к узлам объемной фазы внутри кристалла. То же самое для узлов вершин по отношению к свойствам узлов ребер, а не узлов граней и не внутри объема. Этот аспект связан с определением в (XI.38) [19] величины A как суммы по всем наружным узлам кристалла без выделения ребер и вершин. В этом случае вводятся следующие выражения:

$$A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}|\text{fac}} = \sum_{f(\text{ed})} \frac{F_{f(\text{ed})}}{F_{p(\text{ed})}} (M_{f(\text{ed})}^V - M_{q(f)(\text{fac})}^V), \quad (10б)$$

$$A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}|\text{ed}} = \sum_{f(\text{ver})} \frac{F_{f(\text{ver})}}{F_{p(\text{ver})}} (M_{f(\text{ver})}^V - M_{q(f)(\text{ed})}^V), \quad (10в)$$

где отличие от (9б) и (9в) только в замене слабого M_{bulk}^V на $M_{q(f)(\text{fac})}^V$ и $M_{q(f)(\text{ed})}^V$ соответственно; $M_{q(f)(\text{fac})}^V$ — функция M в области грани в кубическом монослое $q(f)$, в котором лежит узел f в области ребра; $M_{q(f)(\text{ed})}^V$ — функция M в области ребра в кубическом монослое $q(f)$, в котором лежит узел f в области вершины.

На рис. 9 ниже на примере модели в) показаны размерные зависимости величин $A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}|\text{fac}}$ и $A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}|\text{ed}}$, рассчитанных по выражениям (10б) и (10в), кривыми 1 и 2 соответственно.

Обе кривые лежат в области отрицательных значений, что связано с тем, что избыток

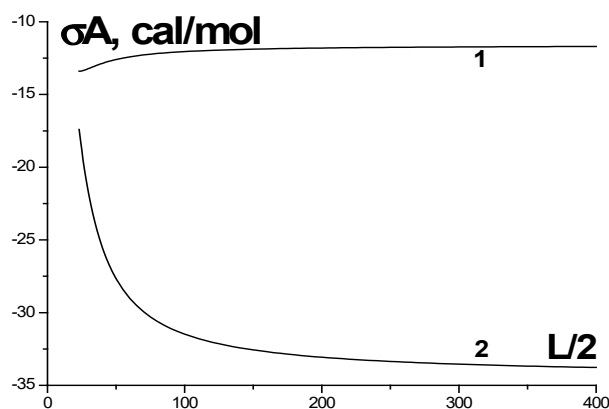


Рис. 9. Анализ локального ПН $A_{\text{ed}}\sigma_{\text{ed}|\text{fac}}$ (1) и $A_{\text{ver}}\sigma_{\text{ver}|\text{ed}}$ (2).

химпотенциала в данной области сравнивается с химпотенциалом в области с меньшим искривлением границы раздела фаз, где величина ПН больше.

ПН на ребре, чей избыток отнесен к грани, (1) убывает с уменьшением стороны куба. ПН в вершине, чей избыток отнесен к ребру, (2) увеличивается с уменьшением стороны куба. Два разных поведения кривых связано с наличием двух факторов, влияющих на ход кривых. Первый фактор связан со сближением ПН в различных областях с уменьшением размера L (см. рис. 7), т.е. разница ПН между разными областями убывает. Второй фактор связан с тем, что в выражениях (10б–в) вклады химпотенциалов от разных областей взвешиваются на одни и те же весовые функции только от одной из областей: в (10б) — это весовые функции области ребра, а в (10в) — области вершин. Таким образом, второй фактор может нарушать результат первого фактора. В областях ребер и вершин весовые функции меняются подобным образом в переходной области, поэтому второй фактор не искажает результата первого фактора и кривая 2 дает уменьшение рассматриваемой функции по модулю с уменьшением L . В области граней же характер весовых функций отличается: все монослои переходной области имеют равные веса. И в результате того, что химпотенциалы в области граней в (10б) взвешиваются на веса ребер, мы имеем отличный результат для кривой 1: рассматриваемая функция увеличивается по модулю с уменьшением L .

Размерные зависимости МН

На рис. 10 представлены размерные зависимости усредненного по всем областям куба МН на границе двух плотных кубических фаз (в модели куба г)). На рис. 10а даны кривые по 1-му определению, и на рис. 10б — по 2-му определению. На рис. 10 показаны зависимости МН без учета наличия вакансий (кривая 1) и в присутствии вакансий (2). Для них получено, что величины МН с учетом вакансий (2) больше, чем без их учета (1).

На рис. 10б показаны зависимости МН капель по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А и 2-В определениям (кривые 1, 2 соответственно) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-В определениям (кривые 3–5 соответственно). При этом значения МН с высокой точностью совпадают для кривых с учетом вакансий (3, 4) и без их учета (1, 2) по соответствующему опорному компоненту 2-А и 2-В.

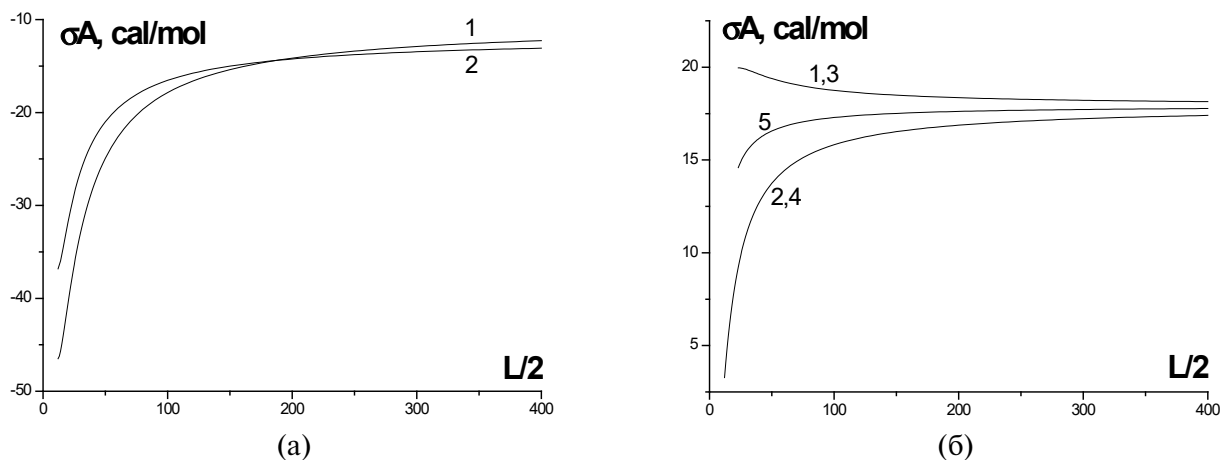


Рис. 10. Размерная зависимость МН по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А (кривая 1) и 2-В определениям (кривая 2) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-В определениям (кривые 3–5 соответственно).

Определение 2-А (1, 3 на рис. 10б) дает рост МН с убыванием L , что указывает на некорректность данного определения. В тоже время определение 2-В (2, 4 на рис. 10б) дает убыванием МН (в отличие от ПН на рис. 6) с убыванием L подобно определению 2-В (5). Это связано с тем, что компонент В (в данном случае N_2) обладает меньшим потенциальным минимумом по сравнению с компонентом А (в данном случае Ag) и поэтому в системе расслаивания двух жидкостей поведение его концентрационного профиля в переходной области подобно поведению концентрационного профиля вакансий V , т.е. концентрация В возрастает одновременно с концентрацией V .

В тоже время при парожидкостном расслаивании концентрация В возрастает одновременно с концентрацией А от пара к жидкости, поэтому определение ПН 2-В на рис. 6 дает рост ПН с уменьшением L , также как и 2-А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен микроскопический подход для расчета ПН и МН на случай несферического конденсата. Данный подход обсуждается с позиции разных вариантов границы в рамках МРГ, которые с разной точностью описывают распределения плотностей (вероятности заполнения узлов) в угловых областях кубического домена. Сформулирован метод введения ПН/МН для несферических приповерхностных областей, содержащих локальные поверхностные натяжения для граней, ребер и вершин граней. Он сопоставлен

с термодинамическими способами введения локальных ПН. Показано, что определение ПН по избыточной свободной энергии на границе фаз корректно только на локальных участках, характеризующихся внутри себя однородными свойствами вдоль поверхности раздела фаз, а неоднородные поверхности, которые появляются в случае несферических форм фаз, описываются средними значениями ПН, получаемыми через процедуру взвешивания локальных ПН по отвечающим им площадям поверхностей раздела. Получено, что микроскопический подход связывает процедуру усреднений по локальным областям неоднородных плотностей с видом слоевых разделяющих поверхностей: с прямыми и сглаженными углами. Получено, что строгий расчет среднего ПН по всей переходной области между фазами дает положительную производную ПН от размера фазы во всем диапазоне значений L . Определение формы разделяющей поверхности как эквимолекулярной поверхности к профилю плотности на каждом узле (т.е. на единице разделяющей поверхности), лежащем на заданной нормали к поверхности раздела фаз, позволяет минимизировать величину ПН.

Для кубических доменов твердофазных систем рассмотрены размерные зависимости ПН и МН от размера домена при фиксированной температуре. Расчеты проведены для двухкомпонентных (компоненты А и В) двухфазных систем при наличии и без учета вакансий. Фазовое равновесие выполняется при наличии трех частных равновесий (механического, энергетического и химического). Расчет ПН/МН через

избыточную свободную энергию ΔF соответствует корректной его трактовке как механической характеристике только в том случае, если в МРГ учитывается присутствие вакансий. По мере уменьшения размера домена величины ПН/МН уменьшаются до некоторой характерной величины, отвечающей величине минимального размера фазы. Если в системе нет учета вакансий, то МРГ дает искаженные значения МН — это требует анализа эффекта маскировки для МН за счет низко-летучего компонента вместо вакансий.

Сопоставление с существующей термодинамической трактовкой [19] размерной зависимости ПН кубического конденсата показывает ее недостаточную корректность в связи с получаемыми отрицательными величинами производной $d\sigma(L)/dL$. Микроскопический анализ показал причины возможных отрицательных значений этой производной, а также показал, что взвешивание локальных вкладов σ по всем областям в итоге дает убывание среднего ПН с уменьшением размера фазы L (т.е. приводит к положительному значению указанной производной).

Проведенная работа, совместно с работой [44], позволяют говорить о разработке общего подхода к моделированию обоих типов фазовых переходов в конденсатах кубической формы. Подход может быть естественным образом обобщен на более общие случаи конденсатов несферической формы, которые появляются в экспериментальных системах как неравновесная форма атомарной подсистемы твердого тела, на которой равновесно распределяются компоненты мобильной подсистемы (спины, диполи, внедренные атомы). Разработанная методика расчета ПН/МН и их размерных зависимостей могут применены для интерпретации экспериментов с ферромагнетиками, антиферромагнетиками, сегнетоэлектриками и со сложными фазами сплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР. 1945. с.
2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл—жидкость—пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит. 2003. 210 с.

3. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука. 1974. 384 с.
4. Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ. 1987. 333 с.
5. Штрель М.А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: МИСИС. 1999. 384 с.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир. 1965. 556 с.
7. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
8. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
9. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981.
10. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир. 1977. 308 с.
11. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит. 2000. 240 с.
12. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
13. 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.
14. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука. 1979. 640 с.
15. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир. 1972. 592 с.
16. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж. -М. Трискона. Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 442 с.
17. Фридкин В.М., Дюшарм С. // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 646.
18. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York; Amsterdam: W.A. Benjamin. Inc. Publ. 1963.
19. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 388 с.
20. Базаров И.П. // Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. 376 с.
21. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. V. 31. С. 253.
22. Чернавский П.А. // Рос. Хим. Журн. 2002. Т.46. № 3. С. 19.
23. Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V., Girardon J.-S., Quinet E. // Applied Catalysis A: 2006. V. 306. P. 108.
24. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 605.
25. Чернавский П.А., Панкина Г.В. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 271.

26. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
27. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
28. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука. 1975. 256 с.
29. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 260 с.
30. Zeng H., Skomski R., Menon L., Liu Y., Bandyopadhyay S., Sellmyer D.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 134426.
31. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1795.
32. Stranski I.N., Kiashev R. // Ann. Physik. 1925. Bd. 23. С. 330.
33. Stranski I.N. // Z. Physic. Chem. 1938. Bd. 38. С. 451.
34. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. (M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Drezden – Leipzig. 1939).
35. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. V. 92. №. 1. С. 36.
36. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.
37. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
38. Зайцева Е.С., Михайлова Т.Ю., Долин С.П., Товбин Ю.К. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 484.
39. 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).
40. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
41. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
42. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
43. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
44. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 3. С. 244.
45. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв.Академии наук. Сер. химическая, 2009, № 11 С. 2127.
46. 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.)
47. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
48. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.
49. 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.)
50. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.