

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12+536.77

**ВЛИЯНИЕ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ
НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНОЙ
СИСТЕМЫ $A_{0.5}B_{0.5}$ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА**

© 2020 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

После доработки 30.08.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Рассмотрено влияние ограниченности кубического объема на критическую температуру упорядочения, соответствующую регулярной структуре бинарной системы $A_{0.5}B_{0.5}$. Использована молекулярная теория на основе модели решеточного газа, которая традиционно применяется для описания упорядоченного состояния компонентов сплавов и адсорбатов. Предположено, что вблизи границы куба есть внешнее поле, которое меняет характер распределения компонентов системы по сравнению с их распределением в объеме фазы и делает общую систему неоднородной. Получена зависимость понижения критической температуры упорядочения при уменьшении стороны куба и увеличения доли вклада приграничных областей домена в общую неоднородную систему. Обсуждена роль стенок доменов в родственных ситуациях: магнетиках и сегнетоэлектриках.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, модель решеточного газа, бинарные системы, малые системы, размерный фактор, критическая температура упорядочения

DOI: 10.31857/S0044453720060345

Вопрос о влиянии ограниченности объема системы на фазовые переходы привлекает постоянное внимание. По мере уменьшения размеров системы начинают проявляться дискретные свойства молекул, и уравнения классической термодинамики нарушаются [1–10]. Это положение известно с работы Гиббса по статистической механике [1], но влияние ограниченности объема системы на ее термодинамическое состояние практически не изучалось. Основное внимание было уделено “малым телам”, окруженным макроскопической средой. В малых телах поверхность вносит заметную часть полной свободной энергии тела: вклады от внутренней части и от поверхности становятся соизмеримыми. Традиционно к ним относятся жидкие капли в пересыщенном паре и пузырьки в жидких фазах, микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, полимерные частицы в жидких фазах, включения в твердофазных системах и т.д.

Общие подходы к исследованию малых систем были разработаны в [10, 11]. Один из обсуждаемых вопросов относится к случаю, когда рассматривается ситуация с ограничивающей внешней границей/стенкой, через которую может идти обмен энергией (в системе устанавливается постоянная температура), но без обмена импульсом и

веществом. Фазовые переходы внутри ограниченной области, естественно, трактуются по аналогии с макроскопическими системами, так как условия постоянства температуры, давления и химического потенциала вытекают из кинетического рассмотрения перераспределения молекул, а не присущи только макроскопическим системам. Потенциал ограничивающей стенки ($Q_w > 0$ или < 0), отражающий ее химическую и структурную неоднородность, как и характерный размер системы, играет важную роль в распределении молекул. Эти факторы подробно рассматривались в порах [9]. Неоднородность стенок приводит к возможности появления множественности критических точек на кривых расслаивания пар-жидкость, как в пористых телах, так и на открытых неоднородных поверхностях.

Случай фазового перехода расслаивания однокомпонентного вещества рассматривался в работе [12]. Для расслаивающихся смесей должно быть аналогичное поведение, но фазовый переход типа упорядочения ранее не обсуждался. Как и в [10, 11] ограничимся простейшим случаем и рассмотрим монодисперсную систему ограниченных по объему элементарных объемов, внутри которых находятся компоненты бинарной смеси $A+B$ в пропорции 1:1. Также для простоты при-

мом, что удельные объемы компонентов соизмеримы и их различием можно пренебречь. Наконец, ограничимся рассмотрением средних величин термодинамических функций, чтобы можно было опустить влияние размерных флуктуаций [10].

Для описания локальных распределений молекул используем дискретную версию модели решеточного газа (МРГ) [13]. 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 $\theta_i = n_i v_0$. Локальную плотность частиц i в узле с номером g будем обозначать θ_g^i . Локальные плотности нормированы: $\sum_{i=1}^s \theta_g^i = 1$. Средняя концентрация компонента i системы θ_i определяется через локальные концентрации как $\theta_i = \sum_{q=1}^t f_q \theta_q^i$, где $f_q = M_q/M$ – доля узлов типа q ; $\theta_q^i = N_q^i/M_q$ – парциальные локальные заполнения, N_q^i – число молекул сорта i на узлах типа q . Число свободных узлов типа q обозначим через $N_q^V = M_q - \sum_{i=1}^{s-1} N_q^i$. Полное число узлов системы M , состоящей из участков размера M_q , $1 \leq q \leq t$, t – число типов узлов; $M = \sum_{q=1}^t M_q$, или $\sum_{q=1}^t f_q = 1$.

Число ближайших узлов к данному узлу решеточной структуры обозначим через z . Будем считать, что латеральное взаимодействие описывается парным потенциалом типа Леннард-Джонса (Л-Д): $\epsilon_{gh}^{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \{ (\sigma_{ij}/r_{gh}^{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{gh}^{ij})^6 \}$ (где r_{gh}^{ij} – расстояния между парами частиц ij в разных узлах g и h) с единичным радиусом взаимодействия. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю.

Рассмотрим простейшую упорядоченную систему, которая образуется из двух взаимопроникающих подрешеток в простой кубической решетке ($z = 6$) и объемно-центрированной кубической решетке ($z = 8$) типа β -латуни [13–15]. Первую подрешетку, узлы которой заняты, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно свободны, обозначим через γ . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами γ -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных в [13] функций распределений узлов разного типа: $f_\alpha = f_\gamma = 1/2$, и $z_{\alpha\gamma} = z_{\gamma\alpha} = z$.

Обозначим через θ_σ ($\sigma = \alpha, \gamma$) вероятность заполнения узлов типа σ . Уравнения [13] на локальные заполнения узлов разного типа в однородной

объемной фазе (внутренние степени свободы частиц и их параметры взаимодействия не зависят от типа узла подрешетки) запишутся как

$$y = \frac{\theta_\alpha}{1 - \theta_\alpha} (1 + t_{\alpha\gamma} x)^z, \quad y = \frac{\theta_\gamma}{1 - \theta_\gamma} (1 + t_{\gamma\alpha} x)^z,$$

$$x = \exp(-\beta\omega) - 1, \quad \theta_{\alpha\gamma} = 2\theta_\alpha\theta_\gamma/(\delta + b),$$

$$t_{\lambda\sigma} = \theta_{\alpha\gamma}/\theta_\lambda, \quad \lambda \neq \sigma, \quad \delta = 1 + x(1 - \theta_\alpha - \theta_\gamma), \quad (1)$$

$$b = (\delta^2 + 4x\theta_\alpha\theta_\gamma)^{1/2}.$$

Изотерма адсорбции $\theta = (\theta_\alpha + \theta_\gamma)/2$, где θ_σ определяется из системы уравнений (1).

Если из уравнений (1) исключить y , то получим уравнение, связывающее относительные заполнения узлов θ_α и θ_γ . С учетом $\theta_\gamma = 2\theta - \theta_\alpha$ это уравнение, имеющее один или три корня, позволяет рассчитать $\theta_\alpha(\theta, \beta\epsilon)$. В первом случае в системе отсутствует упорядочение частиц, во втором – большее значение корня относится к θ_α , а меньшее – к θ_γ . Температура, ниже которой возможно образование упорядоченного состояния, называется температурой упорядочения. Ее значение определяется при разложении в ряд уравнения, связывающего заполнения узлов α и γ , по малым значениям параметра порядка ρ , который характеризует долю частиц, находящихся на узлах α подрешетки: $\theta_\alpha = \theta + \rho(1 - \theta)$, $\theta_\gamma = \theta - \rho(1 - \theta)$. Если все частицы находятся в узлах подрешетки α , то $\rho = 1$ и $\theta_\alpha = 1$. Разупорядоченному состоянию отвечает $\rho = 0$ и $\theta_\alpha = \theta_\gamma = \theta$. Ограничиваясь первыми членами разложения в ряд при $\rho = 0$, получим связь между критическими значениями концентрации частиц и температурой упорядочения: $1 + x + b = 2zx\theta(1 - \theta)$. В частном случае половинного заполнения имеем $\beta\epsilon = -2\ln(1 - 2/z)$. В области низких температур ($\beta\epsilon \rightarrow \infty$) предельные значения степеней заполнения, ограничивающие область существования данного упорядоченного состояния, равны $\theta = 1/z$.

Рассмотрим домен на объемной решетке $z = 6$ с шестью гранями в форме куба со стороной L_d . Всего в домене узлов $(L_d)^3$. Усредненный Л-Д-потенциал (12-6) стенки дает потенциал (9-3) [9], который действует на r_s число монослоев. Поле стенки в первом монослое имеет потенциал Q_w и с удалением от стенки от первого монослоя к пятому потенциал поля стенки спадает как 1:0.21:0.6:0.3:0.1. Одновременно на узел может действовать n_s число полей стенок, $0 \leq n_s \leq 3$, их потенциалы действуют аддитивно. Противоположные стенки куба имеют одну и ту же величину

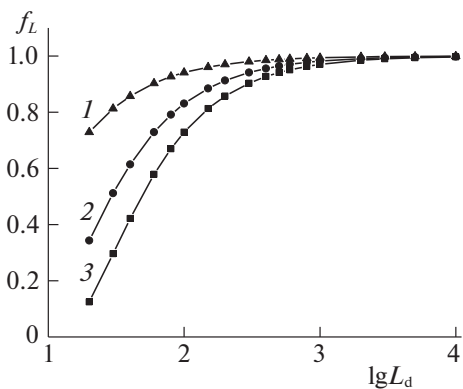


Рис. 1. Зависимость f_L от размера домена L_d при $r_s = 1$ (1), 3 (2), 5 (3).

потенциала, и домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи.

Как и выше, наличие упорядочения компонентов А и В отражается через функции узлов разного типа [13]. Доля узлов в вершинах куба, где на них действует поле сразу от трех стенок, $f_v = 8(r_s)^3/(L_d)^3$. В вершинах имеется $(r_s)^3$ одинаковое число узлов α - и γ -решетки. Доля узлов отдельного типа в вершинах $f_q = 4/(L_d)^3$. Доля узлов в ребрах куба, где на них действует поле от двух стенок, $f_e = 4(r_s)^2(L_d - 2r_s)/(L_d)^3$. В ребрах имеется $(r_s)^2$ число типов узлов α -решетки и столько же типов узлов γ -решетки. Доля узлов отдельного типа в ребрах $f_q = 2(L_d - 2r_s)/(L_d)^3$. Доля узлов на гранях куба, где на них действует поле от одной стенки: $f_e = 2r_s(L_d - 2r_s)/(L_d)^3$. Здесь также доля узлов отдельного типа на гранях $f_q = (L_d - 2r_s)^2/(L_d)^3$. Наконец, доля узлов внутри куба, где на них не действует поле стенок, $f_e = (L_d - 2r_s)^3/(L_d)^3$. Как и в объеме, здесь два типа узлов на решетках α и γ . Доля узлов в центре куба $f_q = (L_d - 2r_s)^3/2(L_d)^3$.

Таким образом, доля узлов в домене заданного типа q , которому соответствует определенное число n_s , равна: $f_q(n_s) = \frac{(2)^{n_s}(L_d - 2r_s)^{3-n_s}}{2L_d^3}$, где двойка в знаменателе связана с тем, что имеются две подрешетки α и γ , $(2)^{n_s}$ — множитель, связанный с тем, что типы узлов у противоположных стенок совпадают, данный множитель отражает свойство симметрии и повышает вес типов узлов, считаваемых идентичными в силу симметрии. С данной функцией распределения были проведены

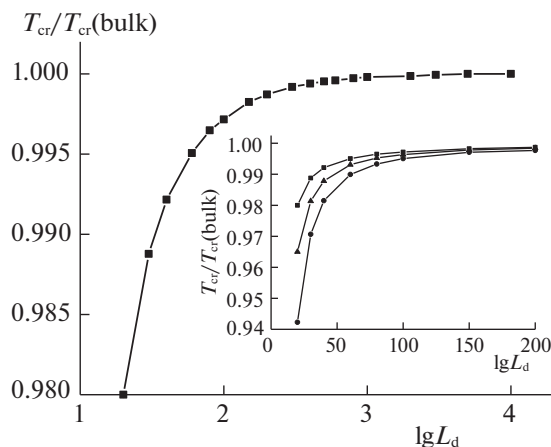


Рис. 2. Зависимости нормированной критической температуры упорядочения в домене размера L_d по сравнению с объемной фазой $T_{cr}(\text{bulk})$. Пояснения в тексте.

расчеты для разных длин стороны домена L_d и области влияния потенциала стенки r_s . Сами уравнения для данной неоднородной системы подробно описаны в работах [9, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На рис. 1 показано, как доля внутренней части куба, на которую не распространяется влияние стенки, f_L , зависит от размера домена L_d для разных значений ширины пристеночных областей r_s . При $L_d = 10^4$ все кривые практически совпадают с точностью менее долей процента. От $L_d = 10^3$ и ниже существенную долю начинают составлять узлы на поверхности домена и в приповерхностной области.

На рис. 2 показана критическая температура T_{cr} внутри домена (нормированная кривая в логарифмических координатах по оси абсцисс для $Q_w = 0$ от $L_d = 20$ до $L_d = 10^4$). Она уменьшается с уменьшением размера L_d . Эта кривая относится к ситуации, когда ограничение объема осуществляется “нейтральной” границей — она только ограничивает число связей, направленных из домена в сторону границы, не искажая ее энергетического состояния. Это приводит к тому, что с уменьшением размера домена до $L_d = 20$ в отсутствие потенциала стенки критическая температура внутри домена $T_{cr}(L)$ падает до 2% по сравнению с критической температурой в объеме $T_{cr}(\text{bulk})$. По сравнению с аналогичными изменениями для фазовых переходов расслаивания (первого рода) [9] это — значительно меньшая величина (упорядочение является фазовым переходом второго рода).

На вставке рис. 2 показаны кривые для всех трех значений потенциала стенки в более узком диапазоне по оси абсцисс $20 \leq L_d \leq 200$ при $r_s = 5$ и $Q_w = -2|\epsilon_{AA}|$ (треугольники), 0 (квадраты), $2|\epsilon_{AA}|$ (круги). Сравнение с рис. 1 показывает, что упорядочение сохраняется даже при относительно больших долях пристеночных узлов. Суть этого связана с жесткостью упорядоченной структуры, и внесение относительно слабых возмущений Q_w от стенок сохраняет упорядочение (соседи на границе для решетки $z = 6$ оказывают влияние на каждую смещаемую частицу А, равное $4|\epsilon_{AA}|$). Появление потенциала стенки, как положительного потенциала $Q_w = 2|\epsilon_{AA}|$ (притяжение), так и отрицательного $Q_w = -2|\epsilon_{AA}|$ (отталкивание) уменьшает критическую температуру еще больше по сравнению с $Q_w = 0$: до 6 и 3.5% от критической температуры в объеме $T_{cr}(\text{bulk})$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные кривые демонстрируют влияние размерного эффекта (объема системы) на критическую температуру фазового перехода порядок—беспорядок. Построенную кривую удалось получить, используя технику расчета молекулярных распределений компонентов в бинарной смеси эквимолекулярного состава. Данная техника разработана для теории неоднородных конденсированных систем в рамках МРГ [13]. Эта модель описывает дискретные конфигурации компонентов смеси в трехмерных растворах и/или сплавах, а также в процессах двумерной адсорбции. Взаимно-однозначное соответствие между компонентами А и В (теория растворов) с занятым и свободным состояниями узлов решетки (теория адсорбции) с точностью до обозначений параметров модели делает полученные результаты общими.

Однако в статической термодинамике хорошо известно, что эта же модель (так называемая модель Изинга) также применяется для интерпретации экспериментальных данных для магнетиков (любые z) [16, 17] и сегнетоэлектриков типа KDP ($z = 6$) [18, 20]. В случае магнетиков занятым и свободным состояниям узлов решетки соответствует спин, направленный вниз или вверх (для них эффекты упорядочения спинов отражают антиферромагнитные состояния). В случае сегнетоэлектриков имеется соответствие между разнонаправленными спинами в магнетиках с двумя положениями протона внутри водородной связи относительно двух атомов кислорода, ее формирующих [18–20].

Следует подчеркнуть, что техника построения уравнений в МРГ [13] с высокой точностью отражает все типы неоднородностей, которые могут существовать в реальных конденсированных фазах: учет точечных дефектов, наличие границ раз-

дела, структурные изменения и т.д. Это — ее преимущество перед традиционными техниками исследований в магнетиках и сегнетоэлектриках благодаря возможности учета изменений свойств твердых тел на микроскопической шкале. Экспериментальные данные для магнетиков дают основание считать [21], что переходные области границ между доменами занимают протяженные участки, и для них локальные свойства не очень важны. Однако для сегнетоэлектриков экспериментальные данные свидетельствуют о малости ширины переходных областей [22], и для них локальные свойства могут иметь значительно большее значение. Следует отметить, что до настоящего времени отсутствуют какие-либо теоретические подходы к статистической теории доменов в сегнетоэлектриках. Поэтому полученные в данной работе зависимости значений критической температуры от размера доменов, а также существенное влияние свойств границ на эти зависимости могут служить в качестве первого шага в направлении создания теории формирования доменной структуры сегнетоэлектриков и в их анализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00443а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3182.
3. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York; Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
4. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York; Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. Publ., 1964.
5. Gross D.H.E. Microcanonical Thermodynamics: Phase Transitions in “Small” Systems. Lecture Notes in Physics. V. 66. Singapore: World Scientific, 2001. 269 p.
6. Товбин Ю. К. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 74.
7. Товбин Ю. К. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1301.
8. Товбин Ю. К. // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 551.
9. Товбин Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах, М.: Наука, 2012. 624 с.
10. Товбин Ю. К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
11. Товбин Ю. К. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 19.
12. Товбин Ю. К., Зайцева Е. С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.

13. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
14. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
15. *Муто Т., Такаги Ю.* Теория явления упорядочения в сплавах. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
16. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
17. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
18. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
19. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука. 1973. 327 с.
20. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
21. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
22. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.