

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА КРИТИЧЕСКУЮ
ТЕМПЕРАТУРУ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $A_{0.5}B_{0.5}$
В ОБЪЕМНОЙ ФАЗЕ И ОГРАНИЧЕННЫХ КУБИЧЕСКИХ ДОМЕНАХ

© 2021 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.

После доработки 15.09.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Разработан подход для описания упорядочения компонентов в регулярной структуре бинарной системы $A_{0.5}B_{0.5}$ в рамках модели решеточного газа при совместном использовании фрагментного метода (ФМ) и квазихимического приближения (КХП). ФМ дает точный расчет статсумм конфигурационных вкладов компонентов на малом фрагменте, включающий не прямые корреляции. Вклады КХП отражают прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Влияние компонентов, описываемых в КХП, на состояние занятости узлов фрагмента учитывается через локальные внешние поля, которые рассматриваются в качестве калибровочной функции, обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом не прямых корреляций во всей области плотностей и температур. Исследовано влияние не прямых корреляций на зависимость упорядочения от температуры и на значение критической температуры упорядочения, а также на ее зависимость от размера доменов кубической формы. Граница домена задается внешним полем, которое меняет характер распределения компонентов системы приповерхностной области по сравнению с их распределением в объеме фазы, что делает общую систему неоднородной. Впервые рассчитана зависимость понижения критической температуры упорядочения при уменьшении стороны домена с учетом не прямых корреляций. Обсуждается роль стенок доменов в родственных ситуациях, включая сегнетоэлектрики, и перспективы использования нового метода.

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

DOI: 10.31857/S0044453721100320

Влияние ограниченности объема системы на условия реализации фазовых переходов привлекает постоянное внимание, но особенно в последнее время в связи с переходом экспериментальных методик на наноразмерный диапазон измерений. По мере уменьшения размеров системы начинают проявляться дискретные свойства молекул и уравнения классической термодинамики нарушаются [1–12]. Это положение известно с работы Гиббса по статистической механике [1], но влияние ограниченности объема системы на ее фазовое состояние изучалось преимущественно в “малых системах”, окруженных макроскопической средой. В малых системах поверхность составляет 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 так далее. Эти системы относятся к фазовым переходам первого рода. В работе [13] впервые была рассмотрена система с фазовым переходом второго рода – процесс упорядочения в бинарных сплавах $A_{0.5}B_{0.5}$. При использовании квазихимического приближения (КХП) учета межчастичного взаимодействия, отражающего прямые корреляции между компонентами системы в рамках модели решеточного газа (МРГ) [14], было получено, что с уменьшением линейного размера кубического домена L_d критическая температура $T_{cr}(L_d)$ упорядочения уменьшается.

ОСНОВЫ РАСЧЕТА

Для анализа влияния на результат [13] использования КХП необходимо оценить роль не прямых корреляций. Эту цель обеспечивает совместное использование фрагментного метода (ФМ)

[15, 16] и КХП. ФМ [9, 17] представляет собой точный расчет статсумм конфигурационных вкладов компонентов на малом фрагменте, включающий не прямые корреляции. В отсутствие вклада КХП на малых фрагментах нельзя исследовать фазовые переходы. Влияние вкладов КХП на состояние занятости узлов фрагмента в качестве внешних полей позволяет выявить в общей системе (фрагмент + узлы, описываемые в КХП) взаимное изменение состояний занятости разных узлов и вызвать фазовые переходы. Для анализа фазовых переходов первого рода новый метод ФМ + КХП был рассмотрен в работе [16]. В данной работе тот подход расширяется на фазовые переходы второго рода, связанного с упорядочением компонентов бинарной системы $A_{0.5}B_{0.5}$. Важной особенностью комбинированного использования ФМ+КХП является возможность рассматривать вклады КХП в качестве калибровочной функции [9, 18–20], обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом не прямых корреляций во всей области плотностей и температур. В этом варианте узел КХП является виртуальным, и он в одинаковой степени относится к любому узлу фрагмента [15].

Как и в работе [13], ограничимся простейшим случаем и рассмотрим монодисперсную систему ограниченных по объему элементарных объемов, внутри которых находятся компоненты бинарной смеси А + В в пропорции 1 : 1. Также для простоты примем, 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]. Пусть упорядоченная система образуется из двух взаимопроникающих подрешеток в простой кубической решетке ($z = 6$) и объемно-центрированной кубической решетке ($z = 8$) типа β -латуни [21–23]. 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 [14] функций распределений узлов разного типа: $f_\alpha = f_\gamma = 1/2$, и $z_{\alpha\gamma} = z_{\gamma\alpha} = z$, где z – число ближайших узлов к данному узлу решеточной структуры.

Считаем, что латеральное взаимодействие компонентов смеси описывается параметром парного потенциала ϵ_{ij} , где $i = A$ или B . Статистическое распределение компонентов данной модели описывается параметром взаимообмена $\omega = \epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}$ и оно полностью эквивалентно классической версии МРГ, когда $i = A$ или V (вакансии) [21–24]. Взаимодействия частиц с вакан-

сиями равны нулю, поэтому $\omega = \epsilon_{AA} \equiv \epsilon$. Ниже используем символ ϵ .

Для описания локальных распределений молекул используем дискретную версию МРГ [14, 21]. 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 $\sum_{q=1}^t f_q = 1$.

Неоднородность узлов возникает из-за влияния потенциала границ в ограниченных областях доменов. Усредненный Л-Д-потенциал (12–6) стенки дает потенциал (9–3) [9], который действует на r_s число монослоев. Для кубической решетки поле стенки спадает от первого монослоя до пятого как 1 : 0.21 : 0.06 : 0.03 : 0.01 [13]. Одновременно в узлах куба 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 потенциала, и домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи. 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.

Комбинированный ФМ + КХП метод. Суть комбинации ФМ + КХП [15, 17] заключается в совместном использовании положительных свойств каждого из методов: наличие фрагмента повышает учет корреляций по сравнению с парой узлов в КХП, а наличие КХП позволяет сместить распределения плотностей на фрагменте, чтобы отразить появление фаз. Соседние узлы, локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента, и это меняет их состояния занятости. В качестве способа зацепления между заполнениями узлов фрагмента и узлов КХП с целью их самосогласования бы-

ло предложено использовать условные вероятности парных функций t_{fg}^{ij} , где $i, j = A, V$, узел f принадлежит фрагменту, а узел g принадлежит КХП окружению (по аналитической формуле КХП) [17]. Расчет идет через введение внешних полей (от узлов КХП), действующих на узел фрагмента помимо влияния соседних узлов фрагмента. На самом фрагменте реализуется полный перебор всех конфигураций частиц k , и найденное среднее значение заселенности узла фрагмента g обеспечивает зацепление. В методе ФМ + КХП ключевым является вопрос о способе согласования химпотенциала при заполнении узлов фрагмента и их окружения.

Каждый узел фрагмента f , $1 \leq f \leq N_{fr}$, N_{fr} – число узлов во фрагменте, может быть свободен или занят частицей. Состояние заполнений всех узлов f фрагмента рассматривается как одна квазичастица, имеющая конфигурацию k (символ k означает номер конфигурации фрагмента). Это состояние задается функцией $\sigma(k, f)$, равной нулю или единице, если узел f в данной конфигурации k свободен или занят соответственно, где $1 \leq f \leq N_{fr}$ [17]. Всего имеется $B = 2^{N_{fr}}$, $1 \leq k \leq B$, разных конфигураций фрагмента. Вклад от парных взаимодействий в энергию фрагмента k -й конфигурации в методе ФМ+КХП записывается как

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h), \quad (1)$$

где h – узлы фрагмента, окружающие узел f фрагмента.

Вклад от парных взаимодействий входит в выражение на полную энергию k -й конфигурации фрагмента как:

$$E_k = - \sum_{f=1}^{N_{fr}} (Q_f + z_{fg} \varepsilon t_{fg}) \sigma(k, f) - E_k(\text{lat}) - \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f^0 P), \quad (2)$$

где Q_f – энергия связи частицы с решеткой в узле f , $\ln(a_f^0 P)$ – химпотенциал системы, P – давление в термостате, одночастичный вклад a_f^0 в энергию системы, имеющий размерность обратную от давления; $\beta = 1/(R_B T)$, R_B – газовая постоянная, T – температура.

Средние по конфигурациям определяют локальные плотности θ_f и плотность фрагмента θ_{fr} по формулам ФМ через статсумму Z [15], которая теперь зависит от присутствия частиц в распределенном узле КХП через функцию E_k (2):

$$\begin{aligned} \theta_{fr} &= \sum_{k=1}^B n_k \theta_k / N_{fr}, \\ \theta_f &= \sum_{k=1}^B \sigma(k, f) \theta_k / N_{fr}, \\ \theta_k &= \exp\{-\beta E_k\} / Z, \\ Z &= \sum_{k=1}^B \exp\{-\beta E_k\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где n_k – число занятых узлов на фрагменте k -й конфигурации.

Средние (3) подразумевают полное усреднение по всем конфигурациям $1 \leq k \leq B$ при наличии КХП частицы в узле g . Средняя плотность системы, состоящей из N_{fr} узлов фрагмента и N_{QCA} узлов КХП (всего в системе $N_{sys} = N_{fr} + N_{QCA}$ узлов), выражается по формуле обычных неоднородных систем в виде $\theta_{sys} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N_{sys} + \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N_{sys}$. В отсутствии узла КХП это выражение переходит в $\theta_{sys} = \theta_{fr}$ [15].

Использование ФМ+КХП приводит к появлению разных локальных плотностей в области фрагмента и на окружающих узлах, описываемых КХП, и к появлению расслаивания во всей системе [15, 16]. Для повышения точности их описания было предложено использовать [15] наличие КХП влияния на состояние фрагмента в качестве калибровочной функции [9, 18–20], которая отражает характеристики точного решения задачи и позволяет получить значения T_{cr} , меняя параметры КХП узла.

В этом случае считается, что каждый узел фрагмента f имеет виртуальную связь КХП с узлом g . Для фрагмента с N_{fr} узлами каждый узел f имеет дополнительный вклад в его энергию: к одночастичному вкладу в энергию узла Q_f добавляется величина, равная $\varepsilon z_{fg} t_{fg}$, где энергетический параметр имеет свое обычное значение, а число “соседей” z_{fg} можно определить в виде $z_{fg} = K/N_{fr}$, где K – некоторый числовой параметр. Если параметр K имеет смысл числа соседей КХП узла, то $K = z$ и $z_{fg} = z/N_{fr}$. В общем случае числа K можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Очевидно, если $K = 2$, то мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы. При $K = 0$ вклад узлов КХП отсутствует, и мы получаем переход к выражениям ФМ.

Соответственно, средняя плотность системы в данном варианте запишется как

$$\theta_{sys} = \theta_{fr} N_{fr} / N_{sys} + \theta_{sur} N_{QCA} / N_{sys}.$$

Объемная фаза. Состояние объемной фазы (или неограниченной системы) моделируется состоянием одного фрагмента, у которого все сосе-

ди являются точно такими же однородными по своим свойствам (граничные вклады опущены). В объеме трехмерной системы любой фрагмент окружен аналогичными z фрагментами. Для описания объема можно использовать две версии расчета: считать, что узлы фрагмента непосредственно замкнуты сами на себя циклическими условиями [16, 17], либо замкнуть через промежуточные КХП связи. В данной работе из-за специфики задачи о размерных характеристиках системы используется вторая версия, чтобы иметь единообразное описание с переходом на ограниченную систему: узлы на противоположных краях фрагмента зацеплены между собой КХП-связями, описываемыми парными функциями t_{fl} . В этом случае в выражение (1) добавляется второе слагаемое от промежуточных КХП связей:

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_l \varepsilon t_{fl}, \quad (4)$$

где l – узлы на противоположных краях фрагмента к узлу f . Из суммы по h такие соседние узлы исключаются, т.е. в сумму по h входят только узлы по внутренним связям фрагмента.

Внутренняя неоднородность заполнений узлов системы связана с упорядочением компонентов. Чтобы учесть эту особенность узел КХП g разделяется на две части (виртуальные узлы) $g(\alpha)$ и $g(\gamma)$, так, что узлы подрешетки α фрагмента были связаны с узлом $g(\gamma)$ и, наоборот, узлы подрешетки γ фрагмента были связаны с узлом $g(\alpha)$. При этом число связей виртуального узла КХП с соответствующими узлами фрагмента равно $K/2$, тогда с одним узлом фрагмента число связей будет $z_{gf} = z_{fg} = K/N_{fr}$. Условно значение K принимается равным числу междоузлий в окружении узла в примитивной кубической решетке $K = 8$. Кроме этого, необходимо введение связей z_{gg} между этими виртуальными узлами, так как при $z_{gg} = 0$ реализуется нефизическое значение T_{cr} упорядочения при температуре много ниже точного значения критической температуры [25] $(\beta \varepsilon)_c^{-1} = 1.129$ (для КХП величина $(\beta \varepsilon)_c^{-1} = 1.235$ [14, 23, 26]). Каждая половинка узла КХП, замкнутая на соответствующей подрешетке своего фрагмента, представляет собственный тип узла, а потому обладает своей собственной локальной плотностью $\theta_{g(\sigma)}$, $\sigma = \alpha, \gamma$, связанной с общим в системе химпотенциалом как:

$$a_0 P = \frac{\theta_{g(\alpha)}}{1 - \theta_{g(\alpha)}} (1 + t_{g(\alpha)g(\gamma)} x)^{z_{gg}} \prod_{f=1}^{N_{fr}} (1 + t_{g(\alpha)f(\gamma)} x)^{z_{gf}}, \quad (5a)$$

$$a_0 P = \frac{\theta_{g(\gamma)}}{1 - \theta_{g(\gamma)}} (1 + t_{g(\gamma)g(\alpha)} x)^{z_{gg}} \prod_{f=1}^{N_{fr}} (1 + t_{g(\gamma)f(\alpha)} x)^{z_{gf}}, \quad (5b)$$

где выражения (5a) и (5b) приведены для локальной плотности в половинке узла КХП g подрешеток α и γ соответственно. В итоге, значения K и z_{gg} являются параметрами калибровочной функции.

Точному значению T_{cr} [25] (при $K = 8$) соответствует $z_{gg} = 3$, которое было использовано в расчетах. Обсуждаемые ниже размерные зависимости $T_{cr}(L_d)$ нормировались на объемные значения T_{cr} для объемной фазы в ФМ + КХП и КХП.

Ограниченная система. Весь объем домена разбивается на число фрагментов $M_{fr} = M_x^3$, где M_x – число фрагментов вдоль стороны куба системы. В данной работе объем системы разбит на фрагменты $2 \times 2 \times 2$ (т.е. $N_x = 2$). Всего в системе узлов фрагментов $M_{sys} = M_{fr} N_{fr}$. Наличие границы влияет на ближайшие фрагменты, меняя внутри них распределение заполнения узлов. Каждый последующий фрагмент влияет на состояние следующего фрагмента и т.д. Любой фрагмент имеет свой собственный виртуальный узел КХП, поэтому в системе $N_{QCA} = M_{fr}$ число узлов КХП, а всего в системе $N_{sys} = M_{sys} + N_{QCA} = M_{fr}(N_{fr} + 1)$.

Узлы на границе соседних фрагментов f и l зацеплены между собой КХП-связями, описываемыми парными функциями t_{fl} . Тогда в выражении (1) для вклада от парных взаимодействий в энергию k -й конфигурации фрагмента добавляется второе слагаемое:

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_l z_{fl} \varepsilon t_{fl}, \quad (6)$$

где l – соседние к узлу f узлы из соседних фрагментов, образующие с ним z_{fl} число пар.

Пусть потенциал поля стенки действует на узлы фрагментов в пределе r_s числа монослоев. Внутри одного фрагмента узлы полностью распределенные, т.е. мы различаем между собой все узлы одного фрагмента. Таким образом, узлы системы разбиваются по типу в зависимости от того, 1) к какой подрешетке они относятся; 2) являются ли они узлом фрагмента или узлом КХП, 3) лежат ли в пределах действия потенциала стенки r_s и, если да, насколько близко они лежат к стенке и к какому количеству стенок, т.е. узлы разбиваются по типам при разных потенциалах Q_f .

В приложении дан пример разбиения множества узлов рассмотренной неоднородной ограниченной системы по их типам. Этому разбиению соответствуют следующие доли от общего числа узлов всех фрагментов со стороны $N_x = 2$ (обоб-

шающие выражения работы [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 $(r_s)^3$ число типов 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: $f_e = 2r_s(L_d - 2r_s)^2/(L_d)^3$. Здесь также доля узлов отдельного типа на гранях $f_q = (L_d - 2r_s)^2/2(L_d)^3$. 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 имеется два типа узлов на решетках α и γ . Доля узлов в центре куба $f_q = (L_d - 2r_s)^3/8(L_d)^3$.

Таким образом, доля узлов фрагментов в домене заданного типа q , которому соответствует определенное число n_s , равна:

$$f_q(n_s) = \frac{(2)^{n_s} (L_d - 2r_s)^{3-n_s}}{2^{3-n_s} L_d^3},$$

где двойка в степени $(3 - n_s)$ в знаменателе связана с тем, что узлы одного фрагмента имеют каждый свой тип, даже если речь идет об объемной части, $(2)^{n_s}$ – множитель, связанный с тем, что типы узлов у противоположных стенок совпадают, данный множитель отражает свойство симметрии и повышает вес типов узлов, считаемых идентичными в силу симметрии. С данной функцией распределения были проведены расчеты для разных значений стороны домена L_d и области влияния потенциала стенки r_s .

Результаты расчета. На рис. 1 показано, как изменяются фазовые диаграммы упорядочивания на подрешетках α и γ при брутто-плотности системы $\theta_{\text{sys}} = 0.5$ с уменьшением ее размера L_d от неограниченной системы (кривая 1) до ограниченной с $L_d = 200$ (2), 60 (3), 24 (4), 16 (5) и 12 (6). Верхние ветви диаграмм отвечают локальной плотности в узлах подрешетки α , а нижние – подрешетки γ . В критической точке упорядочивания ветви сходятся и выше критики плотности на обеих решетках совпадают, т.е. упорядочивание отсутствует.

Согласно рис. 1 критическая температура упорядочивания системы убывает с уменьшением ее размера L_d , причем, чем меньше размер системы L_d , тем сильнее размерный эффект. По оси ординат отложены средние значения плотности узлов на разных подрешетках. По мере уменьшения температуры одна из подрешеток преимущественно заполняется, а другая – освобождается.

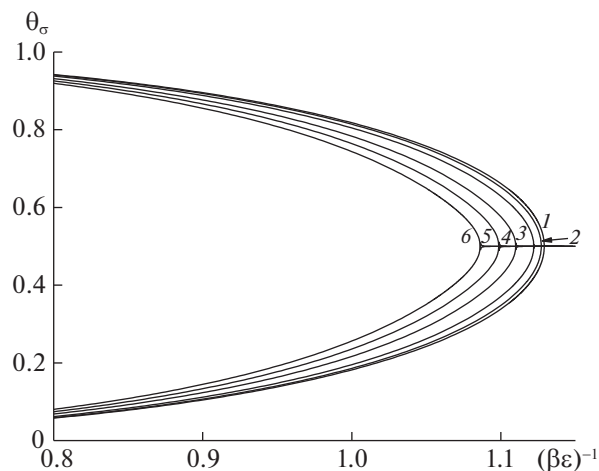


Рис. 1. Фазовые диаграммы упорядочивания при $\theta_{\text{sys}} = 0.5$.

При этом средняя плотность по системе практически совпадает с усредненной плотностью по фрагментам, так как узлы КХП занимают в системе долю, равную лишь $1/(N_{\text{fr}} + 1)$. Разница между усредненной плотностью по фрагментам и усредненной плотностью по узлам КХП в критической точке достигает порядка 22% от значения плотности в системе.

На рис. 2 показаны нормированные размерные зависимости критической температуры упорядочивания $T_{\text{cr}}(L_d)/T_{\text{cr}}(\text{bulk})$ от размера домена L_d в ФМ + КХП с $r_s = 4$ (1–3) и в КХП с $r_s = 5$ (4–6) при отталкивающем потенциале Q_w (кривые 2 и 5 с треугольниками), при $Q_w = 0$ (1 и 4 с квадратами), при положительном Q_w (3 и 6 с кругами).

Все кривые показывают относительно небольшое влияние размера системы на критическую температуру вплоть до $L_d = 700$ с отклонением критической температуры от значения в неограниченной системе не более 0.1%. Далее с уменьшением L_d наблюдаются более существенные размерные эффекты с уменьшением критической температуры от значения в неограниченной системе до 7%.

При $Q_w = 0$ (квадраты) кривые ФМ + КХП (1) и КХП (4) почти совпадают. При положительном Q_w (круги) кривые 3 и 6 пересекают друг друга при малых L_d около 50. При отталкивающем Q_w (треугольники) кривая ФМ + КХП (2) проходит заметно выше, чем кривая для КХП (5). Отталкивающее поле границы смещает все частицы вглубь объема и сохраняет устойчивость упорядоченного распределения частиц.

Результаты расчетов показывают, что при использовании КХП оба типа потенциала одинаково снижают величину T_{cr} по сравнению со сво-

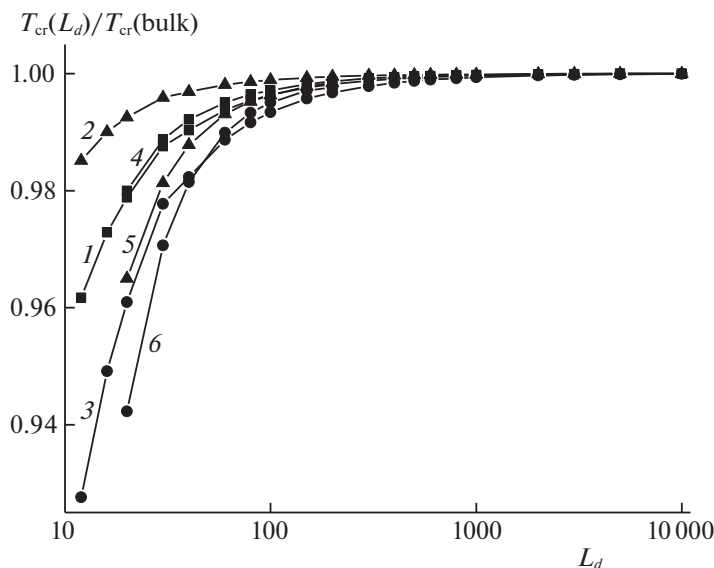


Рис. 2. Нормированные размерные зависимости критической температуры упорядочивания.

бодной границей ($Q_w = 0$). Тогда как для ФМ + КХП имеется монотонное изменение хода кривых от величины внешнего поля при уменьшении размера области кубического домена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комбинация двух методов (ФМ + КХП) позволяет учесть не прямые корреляции и повысить точность описания молекулярного распределения компонентов и термодинамических характеристик системы. В этом заключается ценность расчетов с помощью ФМ + КХП [15, 16]. Дополнительно при использовании информации о точных термодинамических данных через калибровочные функции можно получить квазиточные расчеты [15]. Тогда данный подход позволяет получить наиболее точные результаты, которые практически не доступны другими методами. В качестве точных термодинамических данных естественно использовать данные по критическим температурам изучаемого фазового перехода. Это позволяет проверить корректность рассматриваемых моделей, которые привлекаются для описания упорядоченных систем.

Разработка нового метода для упорядоченных систем с учетом КХП калибровки включает в себя: разделение КХП узла два виртуальных (в общем случае можно использовать большее число подрешеток) и введение взаимодействий между виртуальными узлами КХП $z_{gg} > 0$. Учет не прямых корреляций в объемной фазе уменьшает критическую температуру фазового перехода второго рода по сравнению с расчетом в КХП [23, 25, 26]. В данной работе впервые рассмотрены размерные характеристики упорядоченных систем, ко-

торые не могут быть получены другими существующими методами статфизики.

Непрямые корреляции также меняют ход размерной зависимости критических температур упорядочения при наличии внешнего поля границы. Проведенные расчеты, ограниченные составом смеси $\theta = 0.5$, демонстрируют его возможности. Данный подход может естественно расширяться на составы $\theta \neq 0.5$ с отклонением в любую сторону. Он позволяет учесть взаимодействия вторых соседей, допускает увеличение размера фрагмента (для повышения точности учета не прямых корреляций) и выход на границу раздела фаз и учет неоднородности границы системы с учетом упорядочения на границах раздела фаз [27, 28]. Это дает инструмент для анализа вопросов поверхностной сегрегации компонентов бинарных смесей и шероховатости их границы раздела фаз.

Комбинированный метод может быть применен для описания распределения компонентов бинарных смесей в разных областях [21–23, 29–39]: сплавы, магнетики, сегнетоэлектрики, соли, оксиды, нестехиометрические соединения, и т.д.

Важную роль играет специфика поверхностного потенциала. В работе влияние потенциала стенки ограничено малыми возмущениями. Рассмотренные вариации поверхностного потенциала $\pm 2\epsilon$ составляют только 1/3 от объемной энергии (их следует сопоставлять с величиной порядка $\xi\epsilon$, которая собственно и генерирует явление упорядочения). Отклонения $T_{cr}(L_d)/T_{cr}$ от объемных значений при разных потенциалах поверхностных полей границы для малых доменов составляет от 1% до 6%, что может быть сопостави-

мо с различиями между разными методами расчета $T_{cr}(\text{bulk})$ в ФМ + КХП и КХП (порядка 9%). Для свободной границы это отличия порядка 2–3% и отличия в точности учета не прямых корреляций в объемной фазе превалируют по сравнению с размерным эффектом.

В целом рассмотренные примеры указывают на относительно слабое изменение $T_{cr}(L_d)$ за счет размерных эффектов. В то же время, например, для сегнетоэлектриков хорошо известно явление переполаризации объемов доменов за счет внешнего поля на границах [32–39], когда внешние поля радикально меняют состояние объемной фазы домена. Разработанный подход ФМ + КХП может быть использован и для анализа влияния сильных внешних полей, особенно для анализа поверхностных и размерных эффектов [38, 39]. Поэтому в качестве перспективного направления по развитию нового подхода является его обобщение на многочастичные потенциалы, в частности, на использование методов квантовой химии, рассматривающей энергетические параметры системы. Такие работы для сегнетоэлектриков по уточнению природы поверхностных состояний доменов начинают обсуждаться в работах [40, 41], расширяющие схематические представления [34, 35].

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

Анализируется кубическая система, разбитая на фрагменты $2 \times 2 \times 2$ ($N_x = 2$), с $r_s = 4$, при равных потенциалах всех ее граней, обладающая следующими видами симметрии: 1) центр симметрии (центр куба) – точка пересечения диагоналей куба; 2) плоскости симметрии (всего девять): три плоскости симметрии, проходящие через середи-

ны параллельных ребер; шесть плоскостей симметрии, проходящие через противоположные ребра; 3) оси симметрии (всего 13): три оси, проходящие через центры противоположных граней; четыре оси симметрии, проходящие через противоположные вершины; шесть осей, проходящие через середины противоположных ребер. Данные элементы симметрии делят куб на 48 прямоугольных тетраэдров (порядок группы симметрии куба равен 48), поэтому достаточно рассмотреть только один из данных прямоугольных тетраэдров, присвоив каждому его узлу собственный тип (остальные 47 прямоугольных тетраэдров состоят из того же набора типов узлов). Учтем, что куб состоит из фрагментов: фрагмент представляет собой квазичастицу и не может быть разделен между разными тетраэдрами, т.е. если фрагмент попадает на грань тетраэдра, то все узлы данного фрагмента рассматриваются как часть данного тетраэдра. Но так как данные фрагменты и их узлы будут входить в несколько тетраэдров, то число их отображений (число отображений, деленное на объем куба, дает вес типа узла) по системе становится меньше, чем 48, и равно $48/x$, где x – число тетраэдров в которые попадают узлы фрагмента.

Если $L_d/2 \geq r_s + N_x$, то разбивая все узлы на типы по трем перечисленным признакам, получается фиксированное число типов узлов, не зависящее от L_d , т.е. длина перпендикулярных между собой ребер тетраэдра равна $r_s + N_x$ вне зависимости от значения L_d . При этом возрастает вес узлов, лежащих на расстоянии большем, чем r_s , от граней куба пропорционально величине $(L_d/2 - r_s - N_x)$. На схеме ниже представлена проекция на плоскость пронумерованных узлов фрагментов прямоугольного тетраэдра:

1/5	2/6				
3/7	4/8				
9/13	10/14	17/21//49/53	18/22//50/54		
11/15	12/16	19/23//51/55	20/24//52/56		
25/29	26/30	33/37//57/61	34/38//58/62	41/45//65/69//73/77	42/46//66/70//74/78
27/31	28/32	35/39//59/63	36/40//60/64	43/47//67/71//75/79	44/48//68/72//76/80

Схема типов узлов в системе, разбитой на фрагменты $2 \times 2 \times 2$.

На схеме линиями сверху и слева показаны проекции граней системы, лежащих перпендикулярно рисунку. Третья грань системы лежит в плоскости рисунка. Другие три грани на рисунке

не рассматриваются – они удалены от первых трех на расстояние L_d .

Жирными линиями обведены группы ячеек по четыре, обозначая границы фрагмента по двум осям. Внутри ячейки перечислены узлы через косую черту, лежащие вдоль третьей оси, перпендикулярной плоскости рисунка; двойной косой

чертой разделены узлы от разных фрагментов, располагающихся вдоль третьей оси один над другим. Узлы под номерами 1–8 образуют фрагмент 1, узлы 9–16 – фрагмент 2, узлы 17–24 – фрагмент 3, узлы 25–32 – фрагмент 4, узлы 33–40 – фрагмент 5, узлы 41–48 – фрагмент 6, узлы 49–56 – фрагмент 7, узлы 57–64 – фрагмент 8, узлы 65–72 – фрагмент 9, узлы 73–80 – фрагмент 10. Через фрагменты 1, 3, 6, 7, 9 и 10 проходит одна из граней тетраэдра, поэтому в схему вошли все узлы перечисленных фрагментов в рамках рассматриваемого тетраэдра, образуя ступенчатую линию от верхнего левого края рисунка к нижнему правому. В результате получаем 80 типов узлов, образующих 10 фрагментов.

Рассматривается система из вложенных подрешеток α и γ , что из видов симметрии исключает три плоскости симметрии, проходящие через середины параллельных ребер, так как в противоположных углах от этих плоскостей узлы принадлежат разным подрешеткам. В результате этого число типов удваивается и появляется еще 80 узлов, подобных перечисленным и лежащих зеркально названным трем плоскостям симметрии, и получается 160 типов узлов, образующих 20 фрагментов. То же самое касается узлов КХП, относящихся к указанным фрагментам: в системе имеется 20 узлов КХП (как и число фрагментов).

Чтобы определить локальную плотность выделенных типов, представленных пронумерованными ячейками на схеме, требуется построить уравнения (3) и (6). Для этого нужно задать типы для всех окружающих их узлов. Тип соседних узлов h фрагментов в (6), если они не входят в рассмотренный на схеме тетраэдр, определяется по номеру типа узла зеркально отображенного фрагмента относительно соответствующей плоскости симметрии. При этом сохраняется порядок номеров внутри фрагмента (т.е. зеркальное отображение не применяется к узлам внутри фрагмента), чтобы не нарушалась периодичность вложенных подрешеток α и γ .

В итоге, для определения локальных плотностей для названных 160 типов узлов из 20 фрагментов и 40 половинок узлов КХП при заданной плотности системы θ_{sys} решается система из уравнений (3) для фрагментов с парным вкладом в энергию, рассчитываемым по (6), и уравнений (5а) и (5б) для половинок узла КХП при условии общего химпотенциала во всех углах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00443а) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

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. + Part 2. 1964.
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. // Химическая 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. (Tovbin Yu.K. Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017)
10. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
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. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
14. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas–Solid Interface. CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.)
15. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. В печати.
16. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2021. Т. 95. В печати.
17. Товбин Ю.К. // Там же. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
18. Товбин Ю.К. // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
19. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Известия АН. Сер. Хим. 2002. № 9. С. 1531.
20. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
21. Кривоглаз А.М., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
22. Мутто Т., Такаги Ю. Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
23. 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.)
24. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
25. Fisher M.E. // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.

26. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
27. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
28. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Там же. 2020 Т. 56. № 4. С. 451.
29. *Хуберт А.* Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
30. *Кюфстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
31. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
32. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
33. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
34. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
35. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
36. *Блинц Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
37. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
38. *Лихтенштейгер С., Даубер М., Трискон Ж.-М.* Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2015. С. 346.
39. *Паруч П., Джамарчи Т., Трискон Ж.-М.* Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2015. С. 382.
40. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522.
41. *Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н.* // Там же. 2021. Т. 66. № 5. С. 616.