

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ УПОРЯДОЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

© 2020 г. Ю. К. Товбин*

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

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

Сформулирован подход для расчета поверхностных термодинамических характеристик на границе раздела пар–твердое для твердых растворов (сплавов, солей, оксидов, сегнетоэлектриков, нестехиометрических соединений) разной степени упорядоченности на базе модели решеточного газа. Этот подход является единственным, который позволяет равнозначно описывать свойства фаз и переходных областей между равновесными сосуществующими фазами. Модель построена для компонентов смесей имеющих соизмеримые (но разные) размеры с произвольным типом упорядоченных структур объемной фазы. Тип упорядочения задается некоторым “узором” из разных подрешеток, периодически повторяемых в пространстве. Переходная область между твердым раствором и паром представлена в виде многослойной области с переменной плотностью компонентов. Межатомные потенциалы взаимодействия учитываются в приближении парных вкладов с сохранением эффектов прямой корреляции для нескольких координационных сфер. Для редукции равновесной системы уравнений на распределения компонентов использована замена переменных, позволяющая свести задачу к размерности концентрационных профилей компонентов в переходной области. Обсуждается случай неравновесных состояний твердого раствора и описание его эволюции с помощью кинетических уравнений. Нахождение концентрационного профиля твердого раствора позволяет оценивать состояние шероховатости границы раздела фаз, удельную поверхность шероховатой поверхности, поверхностную сегрегацию компонентов раствора и анализировать влияние их поверхностной сегрегации на степень упорядочения компонентов раствора в переходной области.

Ключевые слова: поверхностное натяжение твердых растворов, сплавы, соли, оксиды, сегнетоэлектрики, нестехиометрические соединения, поверхностная сегрегация компонентов, шероховатость границы раздела фаз, модель решеточного газа

DOI: 10.31857/S0044185620040257

Явление упорядочения связано с регулярным чередованием компонентов твердых растворов, образующих так называемый порядок [1–4]. Появление упорядочения меняет многие физико–химические свойства твердых растворов, поэтому их изучение вызывает большой интерес. Хорошо известно применение к данному явлению феноменологической теории Ландау [5–10], основанной на введении параметра порядка, которая нашла широкое применения для интерпретации структурных фазовых переходов в разных соединениях, солях, оксидах, сплавах и сегнетоэлектриках [11–13].

Параллельно активно развивались модельные представления о микроскопической природе процессов перераспределения компонентов в разных по природе твердых растворов [1–3, 14–16]. Эти подходы были использованы для объяснения

экспериментальных данных по магнитным, электрическим, механическим, структурным и другим их объемным свойствам. Аналогично микроскопические подходы привлекались к обсуждению поверхностных свойств твердых тел [17–32].

Однако еще более активно, чем микроскопические подходы использовались и продолжают использоваться термодинамические подходы к описанию поверхностных свойств твердых тел [33–36]. Напомним, что в литературе по термодинамике твердых тел работы по изучению поверхностных явлений занимают важное место. Тем не менее, как чисто термодинамические, так и феноменологические подходы оказываются недостаточно обоснованными и точными. Самым наглядным примером такого разночтения является вопрос о значениях и даже о знаке поверхностного натяжения (ПН) твердых тел. Источником та-

кого различия является основополагающая работа Гиббса [37], который ввел два типа поверхностных натяжения в зависимости от способа формирования поверхности твердого тела: за счет механических возмущений, приводящих к созданию новой поверхности, и за счет процессов осаждения — кристаллизации, которые могут быть проведены в условиях, близких к равновесным.

Только в последнее время было показано, что такое различие связано с сильной неравновесностью реальных твердых тел, процесс формирования поверхности в которых зависит от условий его проведения [38]. Это означает, что нельзя любое механически устойчивое состояние твердого тела принимать за равновесное без экспериментального доказательства его равновесности. Именно независимость от пути перехода от начального состояния к конечному, и является главным признаком достижения и существования равновесного состояния системы. Поэтому твердые тела в подавляющем числе случаев являются неравновесными. Отсюда следует, что теория границ раздела фаз твердое тело—пар должна отражать весь спектр возможных состояний системы.

Термодинамические уравнения не зависят от вида агрегатного или фазового состояния системы [37], поэтому термодинамическое определение Гиббса для ПН в равной степени относится ко всем типам сосуществующих фаз. В работах [39, 40] предложен статистический подход, который удовлетворяет условию полного фазового равновесия и определению Гиббса для ПН, согласующийся по соотношению времен релаксации процессов переноса массы и импульса. Напомним, что условие полного фазового равновесия означает наличие трех видов частных равновесий: механического (по давлению), теплового (по температуре) и химического (по химическому потенциалу), каждый из которых обладает своим временем релаксации. Экспериментальные данные для этих времен соответствуют отношениям $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{tem}} \ll \tau_{\text{mas}}$ [41, 42], т.е. время релаксации массы много больше времени релаксации импульса. За основу термодинамического определения Гиббса берется избыток свободной энергии в сосуществующих фазах, а не гидростатический подход с уравниванием напряжений. Для переходной области границы необходимо наличие точно таких же трех частных равновесий внутри каждой точки переходной области [39, 40] совместно с необходимостью использования эквимолекулярной поверхности разделяющей поверхности для чистого вещества или его аналога для смесей [33, 43].

Целью работы является разработка метода расчета поверхностных характеристик твердых растворов с учетом упорядоченного состояния ком-

понентов твердого раствора внутри объемных фаз и их коррелированного распределения. Для решения задачи описания границы раздела упорядоченного сплава с паром целесообразно воспользоваться преимуществами молекулярного подхода на базе модели решетчатого газа (МРГ) [28, 38, 44]. Данный подход охватывает по плотности все три агрегатных состояния, и это единственный подход, позволяющий самосогласованно описать три вида двухфазных границ раздела с единой точки зрения. В нем учитываются взаимодействия между соизмеримыми по размерам компонентами смеси. Уравнения МРГ, отражающие дискретное распределение компонентов смеси в пространстве, построены с учетом прямых корреляций в модифицированном квазихимическом приближении (КХП), допускающим учет колебаний компонентов. Теория также ориентирована на описание эффектов шероховатости границы раздела фаз, что позволяет оценивать их удельные поверхности, поверхностную сегрегацию компонентов, область исчезновения упорядочения вблизи границы раздела фаз, и т.д.

Предлагаемый подход отличается от имеющегося уровня исследований своими возможностями по более детальному описанию свойств термодинамических характеристик упорядоченных систем на границе раздела фаз. Аналогичные теоретические подходы, широко известные в литературе — это методы фазовых переходов, основанных на параметрах порядка. Они оперируют приближениями без учета эффектов корреляции ближнего порядка для упорядоченных структур вблизи границы раздела. В обсуждаемых системах используются также методы стохастического моделирования методом Монте-Карло (по сравнению с которым новая теория обладает не только значительным быстродействием, но и большей точностью), либо вариационный кластерный метод [45, 46] (по сравнению с которым наш подход имеет преимущества в описании степени дефектности в объеме фазы и шероховатой структуры границы раздела фаз).

В реальных условиях на границах раздела твердое—пар реализуются множество контактирующих фаз, компоненты которых не находятся в состоянии равновесия. Эти химически неравновесные системы находятся в состоянии механического равновесия. К ним также возможно применение подхода [39, 40] с учетом того, что эволюция твердой фазы описывается кинетическими уравнениями, и для каждого момента времени устанавливается термодинамическое равновесное распределение мобильных фаз и механическое равновесие в твердой фазе и на ее границе [38, 47]. В этом случае вместо равновесных термодинамических потенциалов можно использовать их неравновесные аналоги, которые имеют тот же самый вид через унарные и парные функции распределений,

что и равновесные потенциалы. Это позволяет сформулировать условия расчета неравновесных ПН и других аналогов термодинамических потенциалов: необходимо иметь уравнения на концентрационный профиль вблизи границы раздела фаз, а для этого надо иметь самосогласованные кинетические уравнения, которые в пределе могут переходить в равновесные распределения компонентов на границах раздела фаз.

Построение уравнений, естественно, начать со строго равновесного случая. Техника такого вывода изложена в литературе [28, 29], и здесь приводятся основные результаты. Сформулируем микроскопическую модель, позволяющую одновременно учитывать, как эффекты упорядочения компонентов твердого раствора, так и неоднородность распределения компонентов по слоям переходной области между паром и объемной фазой раствора. Полученные уравнения показывают, как зависят величины поверхностных характеристик от микроскопических функций распределений (ФР), временная зависимость которых описывается кинетическими уравнениями.

МРГ. Любой объем системы V в МРГ разбивается на ячейки размером порядка объема частицы $v_0 = \gamma_s \lambda^3$, где λ – линейный размер ячейки, γ_s – фактор формы, $V = Nv_0$ (N – число ячеек (или узлов) в системе, равное максимальному числу молекул при плотной упаковке). Число разных состояний занятости любого узла f системы обозначим через s : в каждом узле может находиться только одна молекула сорта i (центр массы молекулы i находится внутри ячейки), либо вакансия V . Состояния занятости узлов $1 \leq f \leq N$ задаются с помощью величин γ_f^i : $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$; где i отвечает ($s - 1$) компонентная смесь молекул и вакансии. Случайные величины подчиняются следующим соотношениям: $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$, $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, которые означают, что любой узел обязательно занят какой-либо, но только одной, частицей. (Последний индекс s будем относить к свободным/вакантным узлам.)

Обозначим через N_i – число этих молекул в объеме V , тогда $N = \sum_{i=1}^s N_i$, где N_i – число этих молекул в объеме V . Концентрация молекул сорта i равна $n_i = N_i/V$. В МРГ концентрации компонента смеси характеризуют величиной $\theta_i = \langle \gamma_f^i \rangle = N_i/N$. (Символ $\langle A \rangle$ означает среднее значение величины A , взятое по всему множеству узлов системы.) Это связывает общепринятую и решеточную концентрации молекул сорта i соотношением $\theta_i = n_i v_0$. Локальную плотность частиц i в ячейке под номером f будем обозначать θ_f^i , имея в виду, что для

любой ячейки выполняется нормировочное условие $\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$. Для смеси также вводят общую локальную концентрацию θ_f , определяемую как $\theta_f = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_f^i$. В случае однородной фазы величины локальных θ_f^i и θ_f и средних по объему фазы концентраций $\theta_i = \sum_{f=1}^N \theta_f^i / N$ и $\theta = \sum_{f=1}^N \theta_f / N$ для разных узлов f совпадают.

Структура решетки в объемной фазе характеризуется в МРГ числом ближайших соседей z . МРГ предполагает наличие компонентов смесей имеющих соизмеримые (но разные) размеры.

Расстояния между узлами решеточной системы удобно измерять в номерах координационных сфер (к.с.). Введем понятие о к.с. ρ вокруг “центральной” частицы как множество узлов, находящихся на расстоянии ρ вокруг любого выделенного узла f , $1 \leq f \leq N$, $1 \leq \rho \leq R_L$, R_L – радиус потенциала латеральных взаимодействий (величина R_L отвечает 4–5 к.с.). Число узлов координационной сферы ρ обозначим через $z(\rho)$.

В общем случае заселенности узлов могут быть различными из-за внутренних межатомных взаимодействий или внешних полей. Это обстоятельство характеризуется понятием тип узлов, с разными номерами, но имеющие одинаковые свойства.

Оно позволяет упростить описание, переходя к групповым свойствам $\gamma_f^i = \gamma_q^i \eta_f^q$, где γ_q^i – случайная величина, характеризующая состояние занятости узла типа q (свойства γ_q^i аналогичны проекционным свойствам γ_f^i , указанным выше $\sum_{i=1}^s \gamma_q^i = 1$, $\gamma_q^i \gamma_q^j = \Delta_{ij} \gamma_q^i$), а величина η_f^q характеризует тип узла с номером f . Величина η_f^q считается известной и неизменной в ходе процесса заполнения решеточной структуры молекулами (неперестраивающаяся структура) $1 \leq q \leq t$, t – число типов узлов. Величина $\eta_f^q = 1$, если узел f является узлом типа q , и $\eta_f^q = 0$, в противном случае. Полная совокупность величин $\{\eta_f^q\}$, $1 \leq f \leq N$, однозначно задает состав и строение структуры, которые могут быть произвольными.

Средние значения от величин $\langle \gamma_f^i \gamma_{g_p}^j \rangle = \theta_{fg}^{ij}(\rho)$ представляют собой парные вероятности нахождения частиц i и j на узлах с номерами f и g на расстоянии ρ к.с. Для них выполняются нормировочные соотношения на парные $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij}(\rho) = \theta_q^i$ функции.

Для неоднородных систем значения θ_f^i для разных ячеек f отличаются друг от друга, поэтому величины локальных концентраций θ_f^i и средних по объему $\theta_i = \sum_{f=1}^N \theta_f^i / N = \sum_{q=1}^t F_q \theta_q^i$, где F_f – доля узлов типа q , $\sum_{q=1}^t F_q = 1$, не совпадают между собой. Здесь во втором равенстве перешли от номеров узлов к их типам.

Для неоднородных систем величины постоянной решеточной структуры становятся зависимыми от типа неоднородности и они обозначаются как λ_{fg} . Соответственно, парциальные вклады в постоянную решетки λ_{fg}^{ij} от соседних пар молекул ij становятся зависимыми от типа узлов, в которых находятся взаимодействующие пары молекул; $\lambda_{fg} = \sum_{ij} \lambda_{fg}^{ij} \theta_{fg}^{ij}$. Здесь функция θ_{fg}^{ij} – средняя доля ближайших ($\rho = 1$) пар соседних молекул ij , находящихся на паре узлов fg .

Параметр взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах с номерами f и g на расстоянии ρ , обозначим через $\epsilon_{fg}^{ij}(\rho)$, где $\epsilon_{fg}^{ij}(\rho) = 4\epsilon_{fg}^{ij0} \{(\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij}(\rho))^n - (\sigma_{ij}/r_{fg}^{ij}(\rho))^m\}$, где $r_{fg}^{ij}(\rho)$ – расстояния между частицами i и j в разных ячейках f и g на расстоянии ρ к.с. $1 \leq \rho \leq R_L$; ϵ_{fg}^{ij0} и σ_{ij} – параметры парного потенциала, n и m – параметры потенциалами ($n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу Леннарда–Джонса). Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{fg}^{iV}(\rho) = \epsilon_{fg}^{jV}(\rho) = \epsilon_{fg}^{VV}(\rho)$. Для неоднородной решетки параметр взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах типа q и p с номерами f и g на расстоянии ρ , обозначим через $\epsilon_{qp}^{ij}(\rho) = \epsilon_{fg}^{ij}(\rho)$, так как номер узла и его тип однозначно связаны величинами η_f^q .

Полная энергия системы в большом каноническом ансамбле в общем случае неоднородной системы записывается следующим образом [28]

$$H = \sum_f \sum_i v_q^i(\alpha) \gamma_f^i \eta_f^q - \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R \sum_{f,g_p} \sum_{i,j} \epsilon_{qp}^{ij}(\rho) \gamma_f^i \gamma_{g_p}^j \eta_f^q \eta_{g_p}^p, \quad (1)$$

где величина $v_q^i(\alpha)$ есть эффективный одночастичный вклад компонента i (для вакансии $v_f^s(\alpha) \equiv v_f^V(\alpha)$) в энергию системы ($v_q^i(\alpha) = v_f^i(\alpha)$), обусловленный взаимодействием частицы сорта i с узлом решетки f ($1 \leq f \leq M$), или $v_f^i(\alpha) = -\beta^{-1} \ln(a_f^i(\alpha) P_i)$, P_i – парциальное давление компонента i в термостате, и отношением статсумм частиц, находящихся в реше-

точной системе (Q_f^i) и в термостате ($Q_i^0(\alpha)$). Символ α описывает связь между типом узла f и состоянием окружения данного центрального узла. Состояния занятости узлов характеризуются локальными коэффициентами удерживания компонентов i на узле q (в адсорбции и абсорбции это локальные парциальные коэффициенты Генри) $a_f^i(\alpha) = \exp[\beta(v_f^i(\alpha) - v_f^s(\alpha))] = Q_f^i(\alpha) \beta \exp(\beta U_f^i) / Q_i^0(\alpha)$, $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – константа Больцмана, T – температура, $Q_f^i(\alpha)$ и $Q_i^0(\alpha)$ – статистические суммы частицы i на узле q и молекулы i в газовой фазе (термостате), U_f^i – энергия внешнего поля действующего на частицу i в узле q (в адсорбции это потенциал стенки). Конкретный вид выражения этих статсумм приведен в работах [28, 48]. Энергия (2) определяет статистическую сумму системы $Q = \sum_{f,i} \exp(-\beta H(\{\gamma_f^i\}))$, где сумма берется по всем узлам системы f и по всем состояниям занятости i ее узлов.

Упорядоченные состояния твердых растворов в объеме [49]. МРГ отражает случай упорядоченного состояния компонентов в объемной фазе. В этом случае распределение компонентов становится зависящим от номера узла в элементарной кристаллографической ячейке, содержащей более одного узла. Пусть общее число узлов разбивается на δ_m подрешеток, среди которых возможны одинаковые подрешетки. Обозначим через F_δ вес подрешетки типа δ , $1 \leq \delta \leq u$, где u – число подрешеток разного типа ($\sum_{\delta=1}^u F_\delta = \delta_m$). Ближайшие узлы, по одному на каждой подрешетке, образуют элементарную ячейку, трансляционно повторяемую по всей решетке. Любой узел структуры задается двумя индексами (hk) : номером ячейки h и номером узла внутри ячейке k . По способу выделения подрешеток номер узла k однозначно связан с типом подрешетки δ . Структура упорядоченного состояния считается заданной, и она характеризуется числами соседей узла подрешетки ϕ на расстоянии ρ от узла подрешетки δ : $z_{\delta\phi}(\rho)$. Тогда полная энергия упорядоченной системы запишется как:

$$H = \sum_{(hk)} \sum_i v_\delta^i(\alpha) \gamma_{hk}^i - \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R \sum_{(hk),(gn)_p} \sum_{i,j} \epsilon_{\delta\phi}^{ij}(\rho) \gamma_{hk}^i \gamma_{(gn)_p}^j. \quad (2)$$

Смысл молекулярных параметров сохраняется с учетом изменения смысла выделяемых узлов подрешеток. Суммирование по узлам (hk) ведется по всем узлам решетки, а суммирование по узлам $(gn)_p$ – по узлам структуры, находящихся на расстоянии ρ от узла (hk) , включая узлы $h = g$, но при

$n \neq k$. Здесь учитывается учитывает, что каждая подрешетка может содержать свое число компонентов s_δ и внутренние степени свободы частицы $v_q^i(\alpha) = v_f^i(\alpha)$ и ее параметры взаимодействия $\epsilon_{qp}^{ij}(\rho) = \epsilon_{fg}^{ij}(\rho)$ зависят от типа подрешеток [49].

Переходная область границы раздела изотропной фаз [38–40]. Ограничимся рассмотрение плоской границы раздела между сосуществующими макроскопическими фазами. В этом случае символ $\gamma_f^j = \gamma_q^j \eta_f^q$ относится к узлам, находящимся в разных монослоях. Свойства узлов внутри переходной области меняют от монослоя к монослою по нормали к плоскости раздела. Структура изотропной системы задается набором чисел узлов в узлах монослоя p , находящихся на расстоянии ρ от узла в монослое q : $z_{qp}(\rho)$. Полная энергия изотропной плоской переходной области системы запишется как

$$H = \sum_q \sum_i v_q^i(\alpha) \gamma_q^i - \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R \sum_{q,p} \sum_{i,j} \epsilon_{qp}^{ij}(\rho) \gamma_q^i \gamma_p^j. \quad (3)$$

Здесь следует учитывать, что соседи типа p находятся в соседних монослоях на расстоянии ρ от узла в монослое q ; $1 \leq q, p \leq k$, k – ширина переходной области границы раздела фаз, причем $q - \delta_r \leq p \leq q + \delta_r$, где величины δ_r отражают связь расстояний по монослоям с расстояниями до соседей в разных к.с.; например, для кубической решетки первые три соседа находятся в соседних монослоях $\delta_r = 1$, четвертые соседи находятся во втором монослое $\delta_r = 2$, и т.д. Естественно, что величина δ_r зависит от структуры исходной решетки и от ориентации границы в пространстве по отношению к исходной решетке.

Переходная область границы раздела упорядоченных фаз. В случае рассмотрения границы раздела упорядоченных фаз необходимо одновременно учитывать как структуру упорядочения, задаваемую в объеме элементарной ячейкой или узором, составленной из подрешеток, а также изменения свойств системы вблизи плоскости раздела. С формальной точки зрения это требует

объединения признаков, выделяющих разные типы узлов: от упорядоченного состояния из объема к границе раздела фаз и изменение состояния атомов твердого тела в переходной области. Структура упорядоченной системы вблизи границы раздела фаз задается набором чисел узлов в узлах монослоя p , относящихся к узлам подрешеток $(p, \phi)_\rho$, и находящихся на расстоянии ρ от узла в монослое q , относящихся к узлам подрешеток (q, δ) : $z_{(q,\delta)(p,\phi)}(\rho)$. Полная энергия упорядоченной макроскопической плоской переходной области системы запишется как

$$H = \sum_{(q,\delta)} \sum_i v^i(\alpha) \gamma_{q,\delta}^i - \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R \sum_{(q,\delta),(p,\phi)_\rho} \sum_{i,j} \epsilon_{\delta\phi}^{ij}(\rho) \gamma_{q,\delta}^i \gamma_{(p,\phi)_\rho}^j. \quad (4)$$

Данная запись отражает тот факт, что вблизи границы раздела фаз периодическая структура упорядоченного расположения узлов разных подрешеток требует уточнения за счет привязки к плоскости раздела. Здесь символы q, p относятся к переходной области k , $1 \leq q, p \leq k$, которая определяется в ходе решения на концентрационный профиль распределения атомов вблизи границы. Также должно выполняться условие учета межчастичного взаимодействия внутри R к.с.: $q - \delta_r \leq p \leq q + \delta_r$. Смысл величины δ_r пояснен выше.

Уравнения на распределения компонентов смеси. Кластерный подход, разработанный для произвольного типа неоднородных систем [28] позволяет стандартным образом получить следующие уравнения на распределения атомов в твердых растворах в виде локальных изотерм, фиксирующих значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах системы, и на связь между парными функциями распределения. Локальные парциальные изотермы для каждого монослоя q , и рассматриваемого типа узла подрешетки (δ) , как функции внешнего давления от совокупности $\{P_j\}$ парциальных давлений P_j – давление компонента j , $1 \leq j \leq s_c = s - 1$, будут иметь вид

$$a_{q,\delta}^i P_i = \theta_{q,\delta}^i \Lambda_{q,\delta}^i / \theta_{q,\delta}^s \Lambda_{q,\delta}^s = \prod_{\rho=1}^R \prod_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} \left[\sum_{j=1}^s \hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\phi)}^{ij}(\rho) \exp[\beta \epsilon_{(q,\delta)(p,\phi)}^{sj}(\rho)] / \theta_{q,\delta}^i \right]^{z_{(q,\delta)(p,\phi)}(\rho)}. \quad (5)$$

Исключая из левых частей величины парциальных давлений P_i , получаем уравнения на относительные заполнения узлов разного типа. Для объемной фазы величина $a_q^i(\alpha)$ (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции),

определяется как отношение $a_q^i(\alpha) = F_q^i(\alpha) / F_i^0$ статсумм молекулы в решеточной структуре (F_q^i) и в объемной фазе (F_i^0) (подробнее см. [48]). Здесь $\Lambda_{q,\delta}^i$ – функция неидеальности в КХП; $\beta = (R_B T)^{-1}$; R_B – газовая постоянная; $\theta_{qp}^{ij}(\rho)$ – вероятность на-

хождения пары рядом, причем компонент j находится в ячейке слоя p и компонент i находится в ячейке слоя q на расстоянии ρ .

Парные функции связаны между собой в КХП уравнением

$$\hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{ij}(\rho)\hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{ml}(\rho) = \hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{il}(\rho)\hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{mj}(\rho), \quad (6)$$

$$\hat{\theta}_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{ij}(\rho) = \theta_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{ij}(\rho) \exp[-\beta \varepsilon_{(q,\delta)(p,\varphi)}^{ij}(\rho)],$$

которое учитывают прямые корреляции между взаимодействующими частицами.

Построенная система уравнений является отражением трех указанных выше ситуаций: упорядоченного распределения компонентов в объемной фазе (если пренебречь переходной областью границы, опустив символы номеров слоев q и p), изотропной границы раздела фаз в отсутствие упорядочения (если пренебречь упорядочением в объеме, опустив символы номеров ячеек и подрешеток δ и φ), совместное использование индексов упорядочения и номеров переходной области описывают упорядоченную систему вблизи границы раздела фаз. Отсутствие нижних индексов относится к однородной плотной фазе без учета упорядочения компонентов.

Решение системы уравнений (5) и (6) реализуется путем замены переменных, указанной в Приложении 1, что резко сокращает ее размерность.

Знание концентрационного профиля твердого раствора позволяет рассчитать всех поверхностные характеристики необходимые для получения значений термодинамических функций и структурной информации о переходной области. В частности, по концентрационному профилю можно найти характеристики шероховатости границы раздела фаз [50, 51], что позволяет оценивать их отдельные поверхности, поверхностную сегрегацию компонентов, область исчезновения упорядочения вблизи границы раздела фаз, и т.д.

Ниже мы упростим способ задания индексов, вернувшись к исходному обозначению узлов через их номера f и g , подразумевая полную запись $f = q, \delta$ и $g = p, \varphi$.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Свободная энергия системы. Выражение для свободной энергии Гельмгольца для системы из M узлов, запишется как [52]: $F = E - TS$, где E — энергия и S — энтропия системы. Энергия и энтропия системы выражается через функции как

$$E = \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^{s-1} \left[\theta_f^i \beta^{-1} \ln(a_f^i(\alpha)) + \frac{1}{2} \times \sum_{\rho=1}^R z_{f\rho}(\rho) \sum_{j=1}^{s-1} \varepsilon_{f\rho}^{ij}(\rho) \theta_{f\rho}^{ij}(\rho) \right], \quad (7)$$

$$S = k \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^s \left\{ \theta_f^i \ln(\theta_f^i) + \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R z_{f\rho}(\rho) \times \sum_{j=1}^s \left[\theta_{f\rho}^{ij}(\rho) \ln \theta_{f\rho}^{ij}(\rho) - \theta_f^i \theta_{f\rho}^j \ln(\theta_f^i \theta_{f\rho}^j) \right] \right\}.$$

Использование выражений для $v_q^i(\alpha)$ позволяет учесть в свободной энергии внутренние движения компонентов наряду с их межчастичными взаимодействиями. Или

$$F = \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^s \theta_f^i M_f^i, \quad M_f^i = v_q^i(\alpha) + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_{\rho=1}^{R_f} \sum_{g \in q \pm \delta_\rho} z_{f\rho}(\rho) \ln [\hat{\theta}_{f\rho}^{ii}(\rho) \hat{\theta}_{f\rho}^{kg} / (\theta_f^i)^2 \hat{\theta}_{f\rho}^{ki}], \quad (8)$$

где индекс k — любой компонент системы, он выбирается из удобства работы — обычно это символ вакансии.

В объеме изотропного однородного раствора эта формула переписывается как:

$$F_0 = M \sum_{i=1}^s \theta_i M_i, \quad M_i = v_i(\alpha) + kT \ln \theta_i + kT \sum_{\rho=1}^{R_i} z(\rho) \ln [\hat{\theta}_{ii}(\rho) / (\theta_i)^2] / 2, \quad (9)$$

где $z(\rho)$ число соседей в объемной фазе на расстоянии радиуса ρ к.с.

Поверхностное натяжение. Используя определение для ПН как избыток свободной энергии в переходной области получим [38–40]

$$\sigma(R)A = \sum_{f=2}^{\kappa-1} [\mu_f^V - \mu_V] \theta_f^V, \quad \mu_f^V = kT \ln \theta_f^V + \frac{kT}{2} \times \sum_{\rho=1}^{R_f} \sum_{g \in q \pm \delta_\rho} z_{f\rho}(\rho) \ln [\theta_{f\rho}^{VV}(\rho) / (\theta_f^V \theta_{f\rho}^V)]. \quad (10)$$

При условии

$$\sum_{i=1}^{s_c} (M_f^i - M_f^V) \Gamma_i = 0, \quad \Gamma_i = \sum_{q=2}^{\kappa-1} \left[\theta_q^i - \theta_\alpha^i \Big|_{q=1}^{q=p_c} - \theta_\beta^i \Big|_{q=p_c+1}^{q=\kappa} \right], \quad (11)$$

где величина Γ_i есть обычный гиббсовский избыток компонента i для плоской границы. Условие (11), определяющее положение разделяющей поверх-

ности, которое совпадает с традиционным требованием [43] для аналога эквимолекулярной разделяющей поверхности многокомпонентной смеси. Формула (10) определена при любой плотности смеси.

Механическое равновесие. Производная свободной энергии Гельмгольца $dF_{lat}/dV_{loc|T,N} = -P_{loc}$ по некоторому локальному объему V_{loc} дает локальное давление P_{loc} для любых фазовых состояний системы. Эти соотношения можно использовать для поиска локальных параметров решетки λ_{fg} с помощью микроскопического уравнения Гиббса–Дюгема [38, 39]. Локальное давление через микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема в интегральной форме выражается как

$$P_f = \int_0^{\theta_f} \frac{1}{v_f} \sum_{i=1}^{s_c} \theta_f^i d(\mu_f^{is}), \text{ где } P_f \text{ — полное локальное}$$

механическое давление в узле q , включающего в себя учет изменения объема вакансий за счет деформации ячейки f системы, и за счет изменения их числа при изотермическом обмене частицами с резервуаром термостата. В дифференциале $d(\mu_f^{is})$ присутствует разность $\mu_f^{is} = M_f^i - M_f^s$. Более подробно см. работы [38, 39]. Условие локальной механической стабильности молекул имеет вид:

$$\frac{F_{fg}^{ij} \partial \lambda_{fg}^{ij}}{S_{fg} \partial \lambda_{fg}^{ij}} = -P_{fg}^{ij}, \quad P_{fg}^{ij} = \beta^{-1} \int_0^{\theta_f} \frac{1}{v_f} \times \left[\Delta_{ij} \theta_f^i \frac{d(\ln(\theta_f^i / \theta_f^s))}{d\theta_f} + \frac{d \ln \hat{\Lambda}_f^i(\alpha) d\lambda_{fg}^{ij}}{d\lambda_{fg}^{ij} d\theta_f} \right] d\theta_f, \quad (12)$$

где $F_{fg}^{ij} = \partial F_{lat} / \partial \lambda_{fg}^{ij}$ и $\partial v_f = S_{fg} \partial \lambda_{fg}^{ij}$, v_f — средний объем ячейки f , который связан с параметрами решетки λ_{fg} как через $v_f = \gamma_s \prod_{\sigma} \lambda_{f,\sigma}$, $\lambda_{f,\sigma} = [\lambda_{ff-1,\sigma} + \lambda_{ff+1,\sigma}] / 2$, символы $ff \pm 1, \sigma$ относятся к соседним узлам в направлении $\sigma = x, y, z$; величина S_{fg} — площадь ячейки f к нормали вдоль связи fg . Введенные величины $\lambda_{ff \pm 1, \sigma}$ есть расстояния между парами узлов типа fg вдоль оси σ . Здесь перенормированная функция неидеальности $\hat{\Lambda}_f^i$ означает отношение величин из уравнения (5) $\hat{\Lambda}_f^i(\alpha) = \Lambda_f^i / a_f^i(\alpha)$, рассчитанная с учетом взаимодействий всех компонентов. Минимизация свободной энергии дает возможность определить величины параметров решеток λ_{fg} неоднородной системы.

НЕРАВНОВЕСНОСТЬ СОСТОЯНИЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Физической причиной неравновесия твердых тел является диффузионное торможение перераспределения компонентов в локальных объемах

твердых тел. Эволюция таких процессов описывается кинетическими уравнениями диффузионного типа. Кинетический подход отражает самое главное свойство равновесного состояния — его динамический характер. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах, и она применима для всех агрегатных состояний веществ [38]. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации θ_f^i и парные функции θ_{fg}^{in} . Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных корреляторов, относящихся к ближайшим соседям, записывается (здесь символ α относится к номеру стадии многостадийного процесса)

$$\frac{d}{dt} \theta_f^i = \sum_{\alpha} P_f^i(\alpha) (U_f^i(\alpha), U_{fg}^{ij}(\alpha)), \quad (13)$$

$$\frac{d}{dt} \theta_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} P_{fg}^{ij}(\alpha) (U_f^i(\alpha), U_{fg}^{ij}(\alpha)).$$

Правые части уравнений (13) содержат вклады $P_f^i(\alpha)$ и $P_{fg}^{ij}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U_f^i(\alpha) = U_f^i(\alpha | \theta_f^i, \theta_{fg}^{in})$ — скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа f , $U_{fg}^{ij}(\alpha) = U_{fg}^{ij}(\alpha | \theta_f^i, \theta_{fg}^{in})$ — скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ на парах соседних узлов fg . Более подробно структура уравнений (13) пояснена в Приложении 2.

Наличие парных функций θ_{ij} позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных функций распределения. Парные функций играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только обеспечивают описание влияния предыстории процесса в динамике, но и самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии [28, 38].

Неравновесные термодинамические потенциалы. Зная решение кинетических уравнений (13) относительно θ_f^i и θ_{fg}^{in} , в каждый момент времени можно рассчитать любые термодинамические функции, зависящие от них как от аргументов, в том числе и неравновесные термодинамические потенциалы. Построенные выше уравнения для равновесные распределения через унарные и парные функции сохраняют свой вид с неравновесных состояниях. Поэтому выражения (7) дают запись для неравновесной энергии Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы. При наличии неравновесных состояний твердых тел, как указано в работе [47] в таких ситуациях можно говорить о неравновес-

ных аналогах равновесных потенциалов контактирующих твердой и мобильных фаз. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные функции распределения (ФР) вне зависимости от состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе описания самих унарных и парных ФР. В равновесии унарные и парные ФР связаны уравнениями не содержащими время. (Так приведенные выше уравнения (5) и (6) дают между ними алгебраическую связь.) А в динамике унарные и парные ФР явным образом связаны кинетическими уравнениями через время (временной аргумент). Детальные уравнения диффузионного типа, описывающие процессы в твердотельных матрицах, были построены в работе [28, 38].

Таким образом, все уравнения для свободной энергии и ПН, выписанные выше, представляют собой выражения для расчета неравновесного ПН на границах в ходе эволюции твердого тела. Процесс перераспределения компонентов описывается уравнениями типа (13), а соответствующие значения унарных и парных ФР в каждый момент времени дают возможность найти значения ПН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенные уравнения для распределения компонентов смеси соизмеримых размеров с учетом межчастичного взаимодействия и внутренних движений позволяют дать микроскопическое описание плоских макроскопических границ раздела упорядоченных твердых растворов с паром.

Разработанная теория позволила одновременно учесть два основных фактора границ раздела твердых тел, связанных с упорядочением компонентов в объемных фазах, и с их неравновесностью, определяемой предысторией формирования материала. Каждый из факторов играет важную роль для понимания взаимодействия материала с окружающей средой и для сохранения или целенаправленного изменения данного состояния. Она предоставляет замкнутую систему уравнений на концентрационный профиль компонентов твердых растворов, отражающий эффекты ближнего порядка на фоне реализации в объемной фазе дальнего порядка.

Введение Гиббсом двух способов расчета ПН непосредственно связано с разными вариантами его описания: строго равновесный вариант теории (Приложение 1) и неравновесный вариант теории (Приложение 2). Обратим внимание на различие в размерностях систем уравнений, описывающих границу раздела фаз в зависимости от того, является ли состояние системы равновесное

или неравновесное. В равновесном состоянии парные переменные редуцируются (Приложение 1), а в неравновесном этого не происходит (Приложение 2), если не устанавливается локальное равновесие (при локальном равновесии парные функции равновесно связаны с плотностями). Такое возможно в объемных фазах при описании процессов диффузии, но такое невозможно для областей вблизи границ, так как резкое изменение плотности требует более детального описания пар.

Найденные концентрационные профили могут быть использованы для расчета всего спектра поверхностных характеристик, начиная от внутренней и свободной энергий до поверхностного натяжения, а также для анализа степени шероховатости рассматриваемой границы раздела фаз (как в работах [50, 51, 54]). Попутно оценивается степень поверхностной сегрегации компонентов раствора, и характер исчезновения упорядочения вблизи границы. Такая информация важна для кинетики различных поверхностных процессов.

Теория ориентирована описание широкого круга твердых растворов и соединений. Областью применения разработанного подхода являются многочисленные сплавы, оксиды, соли, сегнетоэлектрики и нестехиометрические соединения, которые составляют основу разных материалов, используемых в многочисленных каталитических, мембранных и адсорбционных технологиях

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Понижение размерности системы нелинейных уравнений на распределение компонентов. Увеличение числа компонентов системы увеличивает размерность системы уравнений на унарные (θ_f^i) и парные (θ_{fg}^{ij}) функции. Число уравнений для θ_f^i растет линейно с увеличением s , а число уравнений парных функций $\theta_{fg}^{ij}(\rho)$ увеличивается еще быстрее как $s(s-1)/2$. Увеличение числа рассчитываемых монослоев k (система имеет неоднородное распределение плотности) еще больше увеличивает размерность системы уравнений [28, 53].

Для понижения размерности система уравнений строится относительно функций условной вероятности t_{gf}^{si} . Замена переменных состоит в том, что в качестве независимых переменных выбирается $u_{fg}^i = t_{gf}^{si}$, $\sum_{i=1}^s u_{fg}^i = 1$. Через уравнения $\theta_{fg}^{ij} \theta_{fg}^{ss} = \theta_{fg}^{is} \theta_{fg}^{sj} e^{\beta \epsilon_{fg}^{ij}}$, отражающие суть КХП, условные вероятности t_{gf}^{si} можно выразить как

$t_{fg}^{ij} = \frac{\theta_{fg}^{is} \theta_{fg}^{sj}}{\theta_f^i \theta_{fg}^{ss}} e^{\beta \epsilon_{fg}^{ij}} = \frac{u_{fg}^i u_{gf}^j \theta_f^s}{\theta_f^i u_{gf}^s} e^{\beta \epsilon_{fg}^{ij}}$. Тогда унарные функции θ_f^i , вместо системы (5), рассчитываются через заданные искомые переменные u_{fg}^i по формуле

$$\theta_f^i = \frac{u_{fg}^i \xi_{fg}^i}{\Psi_f}, \quad \xi_{fg}^i = 1 + \sum_{j=1}^{s-1} u_{gf}^j (\exp\{\beta \epsilon_{fg}^{ij}\} - 1),$$

$$\Psi_f = u_{fg}^s + \sum_{i=1}^{s-1} u_{fg}^i \xi_{fg}^i,$$

(П1.1)

где fg^* – пара, условно названная *опорной*, и исходящая из узла f , с наибольшей энергией взаимодействия между компонентами, располагающимися в ее узлах. Через условные плотности в узлах fg^* пересчитываются унарные функции θ_f^i и парные функции θ_{fg}^{ij} .

Оставшиеся функций $\theta_f^s, \theta_{fg}^{sj}, \theta_{fg}^{is}$ определяются из нормировок:

$$\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1, \quad \sum_{j=1}^s t_{fg}^{ij} = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = 1. \quad (П1.2)$$

В КХП каждая координационная сфера рассматривается независимым образом, поэтому выше выписанные выражения для ближайших соседей дополняются аналогичными выражениями для последующих соседей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Основы кинетического рассмотрения. В неравновесном состоянии полная функция распределения $P(\{\gamma_f^i\}, \tau)$ меняется за счет протекания некоторого процесса. Пусть общий процесс состоит из множества стадий и через α обозначим номер стадии элементарного процесса [28, 29]. Основное кинетическое уравнение для эволюции полной функции распределения системы, находящейся в состоянии $\{I\}$ (для краткости использовано обозначение $\{I\} \equiv \{\gamma_f^i\}$), за счет реализации α элементарных процессов в конденсированных фазах запишется следующим образом:

$$\frac{d}{d\tau} P(\{I\}, \tau) = \sum_{\alpha, \{II\}} [W_\alpha(\{II\} \rightarrow \{I\}) P(\{II\}, \tau) - W_\alpha(\{I\} \rightarrow \{II\}) P(\{I\}, \tau)],$$

(П2.1)

где $W_\alpha(\{I\} \rightarrow \{II\})$ – вероятность реализации элементарного процесса α (вероятность перехода по каналу α), в результате которого к моменту времени τ система из состояния $\{I\}$ переходит в состояние $\{II\}$. Сумма по индексу α берется по всем

возможным переходам для всех реализуемых состояний системы.

Если элементарный процесс протекает на одном узле, то списки состояний занятости узлов системы $\{I\}$ и $\{II\}$ различаются только для этого узла. Одноузельные процессы представляют собой процессы, связанные с изменением внутренних степеней свободы частицы, с адсорбцией и десорбцией недиссоциирующих молекул, с реакцией по ударному механизму. Если элементарный процесс протекает на двух соседних узлах решетки, то списки состояний $\{I\}$ и $\{II\}$ различаются состояниями занятости этих двух узлов. Двухузельные процессы – реакции обмена, адсорбция и десорбция диссоциирующих молекул, процессы миграции по вакансионному и обменному механизмам и т.д. Сумма по состояниям $\{II\}$ отвечает изменению состояний занятости всех узлов решетки. Взаимосвязь состояний $\{I\}$ и $\{II\}$ зависит от механизма процесса, определяющего набор элементарных стадий α .

Уравнение (П2.1) записано в марковском приближении, для которого считают, что процессы релаксации внутренних степеней свободы всех частиц протекают быстрее, чем процессы изменения состояний занятости.

Вероятности переходов α подчиняются условию детального равновесия

$$W_\alpha(\{I\} \rightarrow \{II\}) \exp(-\beta N(\{I\})) = W_\alpha(\{II\} \rightarrow \{I\}) \exp(-\beta N(\{II\})),$$

(П2.2)

где $N(\{I\})$ – полная энергия решеточной системы в состоянии $\{I\}$.

В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через унарные θ_f^i и парные корреляторы. Замкнутая система уравнений для унарных и парных корреляторов в общем виде запишется как [28]:

$$\frac{d}{dt} \theta_f^i = \sum_{\alpha} [U_f^b(\alpha) - U_f^i(\alpha)] + \sum_h \sum_j \sum_{\alpha} [U_{fh}^{bd}(\alpha) - U_{fh}^{ij}(\alpha)],$$

(П2.3)

$$\frac{d}{dt} \theta_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} [U_{fg}^{bd}(\alpha) - U_{fg}^{ij}(\alpha)] + P_{fg}^{ij} + P_{gf}^{ji},$$

(П2.4)

$$P_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} [U_{fg}^{(b)j}(\alpha) - U_{fg}^{(i)j}(\alpha)] + \sum_h \sum_m \sum_{\alpha} [U_{hfg}^{(cb)j}(\alpha) - U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)].$$

(П2.5)

Неизвестные унарные и парные функции подчиняются условиям нормировок (П1.2), которые выполняются для любого момента времени. Правые части уравнений (П2.3)–(П2.5) содержат

скорости элементарных стадий. Наличие уравнений на парные корреляторы позволяет отразить любое неравновесное состояние компонентов и обеспечивает описание влияния предыстории состояния системы на динамику процесса.

Скорости элементарных стадий. В уравнении (П2.3) $U_f^i(\alpha)$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ (здесь $h \in z_f$), $U_{fg}^{ij}(a)$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_\alpha \leftrightarrow b + d_\alpha$ ($h \in z_f^*$) на соседних узлах; второе слагаемое в P_{fg}^{ij} (П2.5) описывает стадию $i + m \leftrightarrow b + c$ на соседних узлах f и h .

Все скорости элементарных стадий $U_f^i(\alpha)$ и $U_{fg}^{ij}(r|\alpha)$ рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, выписанных в КХП учета межчастичного взаимодействия [28, 29, 49]. Свойства активированного комплекса (АК) в теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем зависят от взаимодействия между частицами в переходном и основном состояниях. Это требует, помимо знания величин ϵ_{ij} в основном состоянии, знание взаимодействий частиц в переходном состоянии ϵ_{ij}^* . Поэтому формулы для скоростей $U_f^i(\alpha)$ и $U_{fg}^{ij}(r|\alpha)$ зависят как от ϵ_{ij} , так и от энергии ϵ_{ij}^* .

В качестве примера приведем выражения для скоростей диффузионного смещения $U_{fg}^{iV}(\alpha)$ при учете взаимодействия ближайших соседей (общий случай дан в [49]).

$$U_{fg}^{iV}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \theta_{f\eta}^{iV} \prod_{\eta \in z_f^*} S_{f\eta}^i \prod_{\chi \in z_g^*} S_{g\chi}^V \quad (\text{П2.6})$$

где $K_{f\eta}^{ij}(\alpha)$ – константа скорости элементарной стадии миграции, $S_{f\eta}^i = \sum_{m=1}^s \theta_{f\eta}^{im} \exp[\beta(\epsilon_{f\eta}^{im*} - \epsilon_{f\eta}^{im})] / \theta_f^i$, $S_{g\chi}^V = \sum_{m=1}^s \theta_{g\chi}^{Vm} \exp[\beta(\epsilon_{g\chi}^{Vm*})] / \theta_f^V$ сомножитель функции неидеальности для скорости перескока. Произведение в (П2.6) берется по соседним узлам η (для центрального узла f) и χ (для центрального узла g), исключая связь fg , что отмечено звездочкой в z_f^* и z_g^* .

В уравнениях (П2.4) присутствуют слагаемые $U_{fg}^{(ij)}(\alpha)$ и $U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)$, относящиеся к одно- (i^*b) и двухузельным ($i + m^*b + c$) реакциям частицы i в присутствии соседних частиц j . При этом сама частица j не участвует в элементарном процессе α , но меняет величину активационного барьера для реагирующей частицы i в случае одноузельного процесса и для реагирующих частиц i и m в случае

двухузельного процесса. В КХП слагаемые $U_{fg}^{(ij)}(\alpha)$ и $U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)$ замыкаются через функции θ_f^i и $\theta_{fg}^{in}(r)$, и новых неизвестных корреляторов не появляются. Для примера (П2.6) в уравнениях (П2.4) функции $U_{hfg}^{(VA)A}$ имеют вид $U_{hfg}^{(ij)A} = U_{hf}^{ij} Y_{fg}^{jA}$, $\Psi_{fg}^{jA} = t_{hg}^{jA} \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{jA}) / S_{fg}^j$, где $S_{fg}^j = \sum_k t_{hg}^{jk} \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{jk})$, $t_{hg}^{jk} = q_{hg}^{jk} / q_h^j$.

В пределе больших времен кинетическая система уравнений (П2.4) переходит в уравнения на равновесное распределение компонентов (6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривоглаз А.М., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
2. *Мутто Т., Такаги Ю.* Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
3. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
5. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
6. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
7. *Ландау Л.Д.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Сбор. научн. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
9. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 255.
10. *Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 269.
11. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
12. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
13. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
14. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
15. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
16. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
17. *Бенсон Г., Юн К.* // Межфазовая граница газ–твердое тело / Под ред. Флада Э.; Пер. с англ. под ред. А.В. Киселева. М.: Мир, 1970. С. 172.
18. *Даннинг В.* // Межфазовая граница газ–твердое тело. Под ред. Флада Э. М.: Изд-во “Мир”, 1970. С. 230. (*Benson G.G., Yun K.S.* // The solid – gas interface / Edited by Alison E. Flood, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.)
19. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов / Пер. с англ. под ред. Чернова А.А., Лобачева А.Н. М.: Мир, 1974. 540 с.

20. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. 280 с.
21. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
22. Voetzold R.C. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 738.
23. Saito Y., Muller-Krumbhaar H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1078.
24. 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.
25. Cherepanova T.A. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. Part 1. P. 319.
26. Товбин Ю.К. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
27. Spartaay M.J. // Surface Sci. Reports. 1984. V. 4. № 3/4. P. 103–269.
28. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
29. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. № 1–4. P. 1–235.
30. Cammarata R.C. // Progress in Surface Sci. 1994. V. 46. № 1. P. 1.
31. Ibach H. // Surface Science Reports. 1997. V. 29. P. 193.
32. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
33. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
34. Eriksson J.C. // Surface Sci. 1969. V. 14. P. 221.
35. Rusanov A.I. // Surface Science Reports. 1996 V. 23. № 6–8. P. 173.
36. Rusanov A.I. // Surface Science Reports. 2005. V. 58. P. 111.
37. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 586 с.
38. 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.)
39. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
40. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
41. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, 1954, Longmans Green, London.
42. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
43. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. (Ono S., Kondo S. Molecular theory of surface tension in liquids Berlin–Gottinhen–Heidelberg: Springer–Verlag, 1960.)
44. 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.)
45. Asta M. // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. Moran-Lopez J.L., Sanchez J.M. / New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237.
46. Cenedese P. // Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. Moran-Lopez J.L., Sanchez J.M. / New York and London: Plenum Press, 1996. P. 255.
47. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 2014.
48. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
49. Товбин Ю.К. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.
50. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 473.
51. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 365.
52. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
53. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с.
54. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020 (в печати, следующая статья).