УДК 531.19

Р.Н. Ласовский, ассистент

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

The system of equations that determines the parameters of coexisting phases in two-component lattice systems is derived. The phase diagram in molecular field approximation at temperatures higher and lower than the critical temperature of a more volatilizable component is calculated.

1. Введение

Решеточные системы рассматриваются как модели многих физических, информационных и т.п. процессов. С их помощью успешно моделируются многие реальные процессы, происходящие как на поверхности (адсорбция и десорбция газов, перемещение адсорбированных частиц, фазовые переходы в адсорбированных пленках, рост кристаллов), так и в объеме (ионная проводимость, твердотельные реакции и т.п.) твердых тел. Для исследования процессов разделения и переноса на поверхностях и в композиционных средах широко используются многокомпонентные решеточные модели [1-3], которые при определенных условиях могут быть сведены к модели Гейзенберга.

Однокомпонентные решеточные системы достаточно подробно исследованы как в рамках статистико-механических подходов, так и компьютерным моделированием по методу Монте-Карло [4 – 6]. Многокомпонентные же модели характеризуются большим количеством определяющих их свойства параметров и, соответственно, существенно более разнообразным поведением. В частности, усложняется картина фазовых переходов в таких системах, и их полное исследование, например, методами компьютерного моделирования становится практически невозможным ввиду ограничений по ресурсам машинного времени. Поэтому возрастает важность аналитических методов исследования, которые неизбежно связаны с теми или иными приближениями. Наиболее простыми и известными подходами к исследованию свойств таких систем являются приближение молекулярного среднего поля Брэгга – Вильямса и квазихимическое приближение Бете – Пайерлса.

Целью данной работы является исследование фазовых переходов в двухкомпонентной решеточной системе при помощи вышеуказанных приближений. После описания модели рассматривается приближение молекулярного среднего поля, с помощью которого продемонстрирована возможность исследования фазовых переходов в двухкомпонентных системах, а затем сформулированы уравнения, решение которых позволит более точно строить фазовые диаграммы.

2. Модель

Двухкомпонентная решеточная модель представляет собой систему n_a частиц компонента a и n_b частиц компонента b, расположенных на $N \geq n_a + n_b$ узлах решетки (рис.1). Состояние системы задается набором чисел заполнения $n_i^{\alpha}(i = 1,2,...,N)$, которые принимают значения 1, если узел i занят частицей, или 0 в противном случае. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено, так что имеет место условие нормировки:

$$\sum_{\alpha=a}^{b}\sum_{i=1}^{N} n_i^{\alpha} = n_a + n_b \,. \tag{1}$$

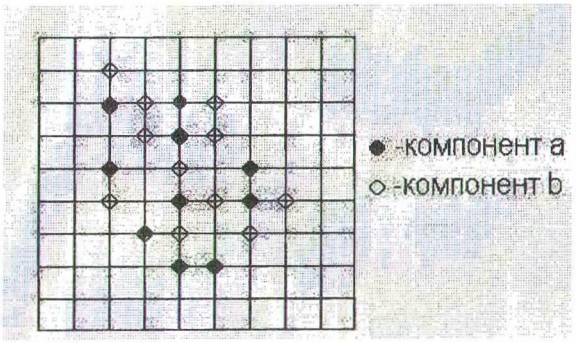

Рис. 1. Двухкомпонентная решеточная модель

Энергия системы определена в приближении парных взаимодействий

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \Phi_{\alpha\beta} n_i^{\alpha} n_j^{\beta}\,, \tag{2}$$

где $\Phi_{\alpha\beta}$ — энергия взаимодействия частиц α и β сортов в i и j узлах, являющихся ближайшими соседями.

3. Приближение среднего молекулярного поля

В приближении молекулярного среднего поля свободная энергия на узел решетки выглядит следующим образом [7]:

$$f = \Theta\left(c_a \ln c_a + c_b \ln c_b + c_0 \ln c_0\right) + \frac{z}{2} c_a^2 \Phi_{aa} + z c_a c_b \Phi_{ab} + \frac{z}{2} c_b^2 \Phi_{bb}, \tag{3}$$

где $c_a = \dfrac{n_a}{N}$; $c_b = \dfrac{n_b}{N}$; $c_0 = 1 - c_a - c_b$ — концентрации компонента a, компонента b и свободных узлов соответственно; $\Phi_{\alpha\beta}$ — энергия взаимодействия частиц соответствующих сортов, причем $\Phi_{ab} = \sqrt{\Phi_{aa}\Phi_{bb}}$; $\Theta = kT$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура); z – число ближайших соседей.

Воспользуемся определением химических потенциалов:

$$\mu_a = \left(N\frac{\partial f}{\partial n_a}\right)_{N,n_b} \quad ; \qquad \mu_b = \left(N\frac{\partial f}{\partial n_b}\right)_{N,n_a} . \tag{4}$$

Используя соотношения

$$\frac{\partial c_a}{\partial n_a} = \frac{1}{N}\,, \quad \frac{\partial c_b}{\partial n_b} = \frac{1}{N}\,, \quad \frac{\partial c_0}{\partial n_a} = \frac{\partial c_0}{\partial n_b} = -\frac{1}{N}\,, \tag{5}$$

выражения (4) можно записать в виде

$$\mu_a = N\left(\frac{\partial f}{\partial c_a}\frac{\partial c_a}{\partial n_a} + \frac{\partial f}{\partial c_0}\frac{\partial c_0}{\partial n_a}\right) = \frac{\partial f}{\partial c_a} - \frac{\partial f}{\partial c_0} = \left(\frac{df}{dc_a}\right)_{c_b}, \tag{6}$$

$$\mu_b = \frac{\partial f}{\partial c_b} - \frac{\partial f}{\partial c_0} = \left(\frac{df}{dc_b}\right)_{c_a}. \tag{7}$$

Продифференцировав по концентрации выражение (3), с учетом (6) и (7) получим

$$\mu_a = \Theta \ln\left(\frac{c_a}{c_0}\right) + z\Phi_{aa}c_a + z\Phi_{ab}c_b;$$

$$\mu_b = \Theta \ln\left(\frac{c_b}{c_0}\right) + z\Phi_{bb}c_b + z\Phi_{ab}c_a. \tag{8}$$

По определению давления натяжения

$$P = -\frac{\partial}{\partial N}(Nf)_{n_a,n_b}. \tag{9}$$

Из условий (5) следует:

$$\frac{\partial c_a}{\partial N} = -\frac{1}{N}c_a, \quad \frac{\partial c_b}{\partial N} = -\frac{1}{N}c_b, \quad \frac{\partial c_0}{\partial N} = \frac{c_a}{N} + \frac{c_b}{N}. \tag{10}$$

Тогда из (9) с учетом (10) находим

$$P = f - c_a\frac{\partial f}{\partial c_a} - c_b\frac{\partial f}{\partial c_b} + (c_a + c_b)\frac{\partial f}{\partial c_0} = f - c_a\left(\frac{\partial f}{\partial c_a} - \frac{\partial f}{\partial c_0}\right) - c_b\left(\frac{\partial f}{\partial c_b} - \frac{\partial f}{\partial c_0}\right) =$$

$$= f - c_a\mu_a - c_b\mu_b. \tag{11}$$

Теперь с учетом (3), (8) и (11) запишем явное выражение для давления натяжения:

$$P = \Theta \ln c_0 - \frac{z}{2}c_a^2\Phi_{aa} - zc_ac_b\Phi_{ab} - \frac{z}{2}c_b^2\Phi_{bb}. \tag{12}$$

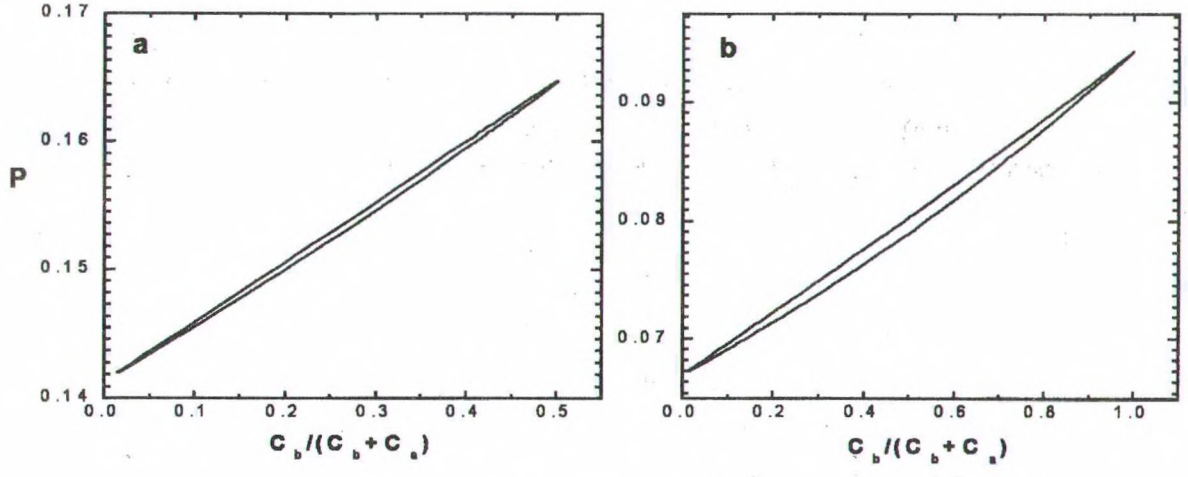

Рис. 2. Фазовые диаграммы (a – Θ=0.85, b – Θ=0.7)

Условия фазовых равновесий для двухкомпонентной решеточной системы в приближении среднего молекулярного поля записываются в следующей форме:

$$\mu_a = \Theta \ln(c_a / c_0) + z\Phi_{aa}c_a + z\Phi_{ab}c_b = \Theta \ln(c_a^* / c_0^*) + z\Phi_{aa}c_a^* + z\Phi_{ab}c_b^*,$$

$$\mu_b = \Theta \ln(c_b / c_0) + z\Phi_{bb}c_b + z\Phi_{ab}c_a = \Theta \ln(c_b^* / c_0^*) + z\Phi_{bb}c_b^* + z\Phi_{ab}c_a^*,$$

$$P = \Theta \ln c_0 - \frac{z}{2}c_a^2\Phi_{aa} - zc_ac_b\Phi_{ab} - \frac{z}{2}c_b^2\Phi_{bb} = P^*. \qquad (13)$$

Здесь c_a, c_b, c_a^*, c_b^* — концентрации сосуществующих фаз.

Получено численное решение системы (13), определяющей составы сосуществующих фаз при следующих условиях: $\Phi_{aa} = -0{,}9$; $\Phi_{bb} = -0{,}8$; $z = 4$ (квадратная плоская решетка; отрицательные значения потенциалов взаимодействия соответствуют притяжению между частицами).

В использованной модели критическая температура перехода "жидкость — газ" в случае наличия лишь одного компонента определяется условием $\Theta = |\Phi|$. При $\Theta < |\Phi|$ однокомпонентная система расслаивается на две фазы. В случае же двухкомпонентной системы при условии $\Theta < |\Phi_{aa}|$ и $\Theta < |\Phi_{bb}|$ расслоение имеет место во всей области концентраций (выраженных в мольных долях) одного из компонентов, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 2b.

При температурах, превышающих критическую более летучего (в нашем случае *b*) компонента (рис. 3а), когда $|\Phi_{bb}| < \Theta < |\Phi_{aa}|$, область гетерогенности не распространяется на весь диапазон концентраций. Кроме того, она очень узкая.

4. Приближение Бете – Пайерлса (квазихимическое)

Представляет интерес сопоставить результаты различных приближений. В квазихимическом приближении для двухкомпонентной системы свободная энергия на один узел решетки имеет вид [8]

$$f = -\Theta f',$$

$$f' = -(c_a \ln c_a + c_b \ln c_b + c_0 \ln c_0) + c_a \ln Q_a + c_b \ln Q_b + c_0 \ln Q_0, \qquad (14)$$

где $Q_a = X_a^4$, $Q_b = X_b^4$, $Q_0 = X_0^4$. Здесь X_a, X_b и X_0 — корни системы уравнений

$$X_a = \frac{W_{aa}c_a}{X_a} + \frac{W_{ab}c_b}{X_b} + \frac{W_{a0}c_0}{X_0},$$

$$X_b = \frac{W_{bb}c_b}{X_b} + \frac{W_{ab}c_a}{X_a} + \frac{W_{b0}c_0}{X_0}, \qquad (15)$$

$$X_0 = \frac{W_{00}c_0}{X_0} + \frac{W_{0a}c_a}{X_a} + \frac{W_{0b}c_b}{X_b},$$

где $W_{aa} = e^{-\frac{\Phi_{aa}}{kT}}$; $W_{ab} = e^{-\frac{\Phi_{ab}}{kT}}$; $W_{bb} = e^{-\frac{\Phi_{bb}}{kT}}$; причем $W_{a0} = W_{b0} = W_{0a} = W_{0b} = W_{00} = 1$.

Воспользовавшись соотношениями (4) — (7) и (14) запишем выражения для химических потенциалов системы.

$$\mu_a = \Theta\left(\ln\frac{c_a}{c_0} - \ln\frac{Q_a}{Q_0}\right),\quad \mu_b = \Theta\left(\ln\frac{c_b}{c_0} - \ln\frac{Q_b}{Q_0}\right). \tag{16}$$

Из (10), (11), (14) и (16) следует

$$P = \Theta\ln\frac{Q_0}{c_0}. \tag{17}$$

Концентрации в сосуществующих фазах в квазихимическом приближении определяются из решения системы уравнений

$$\ln\frac{c_a}{c_0} - \ln\frac{Q_a}{Q_0} = \ln\frac{c_a^*}{c_0^*} - \ln\frac{Q_a^*}{Q_0^*},\quad \ln\frac{c_b}{c_0} - \ln\frac{Q_b}{Q_0} = \ln\frac{c_b^*}{c_0^*} - \ln\frac{Q_b^*}{Q_0^*},\quad \ln\frac{Q_0}{c_0} = \ln\frac{Q_0^*}{c_0^*} \tag{18}$$

Данные уравнения позволяют исследовать параметры сосуществующих фаз и изучать фазовые переходы в бинарных решеточных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumela Tafa, Sanjay Puri and Deepak Kumar // Phys. Rev. E. – 2001. – V.64. – P.056139.

2. Sluchanko N.E., Glushkov V.V., Demishev S.V., Kondrin M.V., Ischenko T.V., Gust W., Brazhkin V.V., Straumal B.B., Moshchalkov V.V. // Phys. Rev. B. – 2001. – V.61. №9. – P.6020.

3. Marko J.F., Barketa G.T. // Phys. Rev. E. – 1995. – V.52. – P.2522.

4. C. Uebing and R. Gomer // J. Chem. Phys. – 1991. – V.95. – P.7626.

5. M.C. Trigides and R. Gomer // Surf. Sci. – 1992. – V.265. – P.283.

6. G.S. Bokun, Ya.G. Groda, V.V. Belov, C. Uebing and V.S. Vikhrenko // Eur. Phys. J. B. – 2000. – V.15. – P.297.

7. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.

8. Грода Я.Г. // Труды БГТУ. – 1999. – Вып. 7. – Сер. IV. – С.41.

УДК 531.19

В.С. Вихренко, профессор; Д.В. Гапанюк, студент

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И НА ИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

The method for investigating the thermal diffusion of lattice gases based on the stationary nonuniform concentration distribution in a temperature nonuniform field is considered. The ratio of the thermal diffusion and the chemical diffusion coefficients is extracted from the Monte Carlo simulation results. It is shown that for systems with attractive interactions in the critical region the thermal diffusion is the main mass transport mechanisms.

Термодиффузия принадлежит к важному классу неравновесных процессов и используется для разделения веществ, перераспределения компонентов смеси в пространстве, создания термоэлектродвижущей силы и т.п. Как теоретическое, так и экспери-