

**Теоретическое исследование распада в бинарных системах.
Часть II. Уравнение линии спиnodального распада (спинодали) в
бинарной смеси при структурных фазовых переходах**

Е.С. Ларин¹, О.В. Наскалова²

¹*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

²*Чеченский государственный университет, г. Грозный*

Аннотация: В работе получены уравнения спиnodального распада в бинарных системах, в которых происходит фазовый переход – несобственный распад. Впервые получено уравнения спинодали при фазовом переходе с одним многокомпонентным параметром порядка (двумя однокомпонентными).

Ключевые слова: бинарные растворы, спиnodальный распад, структурный фазовый переход.

Введение

В работе [1] нами был рассмотрен неравновесный термодинамический потенциал F , описывающий состояние бинарной системы в изотропной фазе (без изменения симметрии). В такой системе наблюдается *собственный* распад. В этом случае распад определяется диссоциацией бинарной смеси (жидкого или твердого раствора) со средней концентрацией одной из компонент (компонента A), равной c , на механическую смесь двух растворов с разной концентрацией компонента A : c_1 и c_2 ($c_1 > c > c_2$). Собственный распад системы определяется непосредственно взаимодействием атомов компонент. Тогда при низких температурах ($T < T_p$) энергия взаимодействия атомов определяет термодинамическую стабильность механической смеси однородных фаз, состав которых c_1 и c_2 . В качестве иллюстрации нами была рассмотрена модель бинарной смеси Флори–Хиггинса [2].

Однако возможен другой тип распада смеси – *несобственный*, который определяется происходящими в нем фазовыми переходами (ФП) различного типа. В данной работе мы получим в общем виде уравнения, определяющие условие спиnodального и бинодального распада при наличии структурных ФП с одним и двумя однокомпонентными параметрами порядка (ПП).

1. Уравнение распада при фазовом переходе, описываемым одним однокомпонентным параметром порядка

Рассмотрим монодисперсную суспензию идентичных частиц. Суспензия будет разделяться на две фазы с частицами N^α и V^α ($\alpha = 1, 2$), если для полной свободной энергии выполняется неравенство [1]:

$$\sum_{\alpha} F(N^\alpha, V^\alpha, T) < F(N, V, T),$$
$$\sum_{\alpha} V^\alpha = V \text{ и } \sum_{\alpha} N^\alpha = N. \quad (1)$$

Термодинамический потенциал F_{mix} описывает состояние системы в изотропной фазе. Однако взаимодействие частиц системы может приводить к разным их упорядочениям. Например, в случае жидких кристаллов, молекулы (стержневидные, дискообразные) за счет взаимодействия асимметричного ванн-дер-ваальсовского притяжения и сил стерического отталкивания (Онзагер) может приводить к нематическому упорядочению [3–5]. Состояние системы описывается феноменологическим внутренним параметром $\vec{\eta}$. Равновесное состояние системы определяется минимумом свободной энергии Ландау $F_L = F_L(N_i, \vec{\eta}_i, P, T)$, где $\vec{\eta}_i = (\eta_1 \dots \eta_n)$ – параметр порядка, n – число компонент ПП. Для определенности рассмотрим бинарную систему, содержащую два сорта атомов одинаковой природы N_1 и N_2 .

Рассмотрим свободную энергию бинарной смеси (твердого раствора), состоящей из двух сортов атомов N_1 и N_2 , в которой при изменении внешних условий происходит фазовый переход, описываемый однокомпонентным параметром порядка – ($F(N_1, N_2, \eta; P, T)$) [3, 6–8]:

$$F = F(N_1, N_2, \eta; P, T) = N f^*(\phi_1, \phi_2, \eta; P, T) = N f(\phi_1, \eta; P, T), \quad (2)$$

где $N = N_1 + N_2$, $\phi_1 = \frac{N_1}{N}$, $\phi_2 = \frac{N_2}{N}$, $\phi_1 + \phi_2 = 1$.

Химические потенциалы μ_i ($i = 1, 2$) определяются полной производной свободной энергии ($F(N_1, N_2, \eta; P, T)$) по N_i :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \left(\frac{dF}{dN_1} \right)_{N_2} = f + N \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial N_1} + N \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dN_1} = f + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1}, \\ \mu_2 &= \left(\frac{dF}{dN_2} \right)_{N_1} = f + N \frac{\partial f}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial N_2} + N \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dN_2} = f + (1 - \varphi_2) \frac{\partial f}{\partial \varphi_2} + (1 - \varphi_2) \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_2}.\end{aligned}\quad (3)$$

Тогда получаем

$$d\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} dN_i + \sum_k \frac{\partial F}{\partial \eta} d\eta. \quad (4)$$

После ряда преобразований получим выражения полной производной химического потенциала:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_1}{d\varphi_1} &= \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} - \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} - \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + (1 - \varphi_1) \times \\ &\times \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \left(\frac{d\eta}{d\varphi_1} \right)^2 = (1 - \varphi_1) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \left(\frac{d\eta}{d\varphi_1} \right)^2 \right)\end{aligned}\quad (5)$$

Из условия $\frac{d\mu_1}{d\varphi_1} = 0$ получаем уравнение спиноподального распада (спиноподаль):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta} \frac{d\eta}{d\varphi_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \left(\frac{d\eta}{d\varphi_1} \right)^2 = 0. \quad (6)$$

После простых преобразований получаем уравнение линия спиноподального распада в пространстве $T-\varphi_1$.

$$\Delta = \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta \partial \varphi_1} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \eta \partial \varphi_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} \end{array} \right| = 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \geq 0, \quad \text{при} \quad \frac{\partial f}{\partial \eta} = 0. \quad (7)$$

Отметим, что при ФП, описываемым одним однокомпонентным ПП, в

бинарной смеси уравнение (7) совпадает по виду с условием потери устойчивости системы «уравнений состояния» (УС) для ФП, описываемых одним двухкомпонентным ПП [3–7]:

$$d\Phi(\eta_1)/d\eta_1 = 0, d\Phi(\eta_2)/d\eta_2 = 0 \quad (8)$$

Действительно, условием того, что данное решение системы УС (8) отвечает минимуму $\Phi(\eta_0)$, является положительная определенность матрицы Гессе, составленной из вторых производных по η_i [9, 10]:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_2^2} \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Однако необходимо помнить, что в отличие от системы (8) при спиновальном распаде бинарной системы имеем $\frac{\partial f}{\partial \phi_1} \neq 0$. Линия бинодального распада определяется уравнением $\mu_1 = \mu_2$ при $\frac{\partial f}{\partial \eta} = 0$ [1].

2. Фазовый переход, описываемый одним двухкомпонентным параметром порядка (или два однокомпонентных)

Ситуация значительно изменяется при исследовании спиновального распада в многокомпонентной системе с одним или несколькими многокомпонентными ПП. Рассмотрим бинарную смесь, в которой наблюдается ФП, описываемый двухкомпонентным ПП (двумя однокомпонентными ПП) [9, 10]:

$$F = F(N_1, N_2, \eta_1, \eta_2; P, T) = N f(\varphi_1, \varphi_2, \eta_1, \eta_2; P, T) = N f(\varphi_1, \eta_1, \eta_2; P, T)$$
$$\mu_1 = \left(\frac{dF}{dN_1} \right)_{N_2} = \frac{dF}{d\varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dN_1} = \frac{1}{N} \frac{dF}{d\varphi_1} (1 - \varphi_1) = \frac{df}{d\varphi_1} (1 - \varphi_1) + f =$$
$$= f + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} \quad (10)$$

Вычисляем полную производную:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mu_1}{d\varphi_1} &= \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} - \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} - \frac{\partial f}{\partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} - \frac{\partial f}{\partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \\
 &+ (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \frac{\partial f}{\partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \left(\frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \right)^2 + \\
 &+ \frac{\partial f}{\partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + (1-\varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \left(\frac{d\eta_2}{d\varphi_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} = \\
 &= (1-\varphi_1) \times \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \right. \\
 &\left. + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \left(\frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \right)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \left(\frac{d\eta_2}{d\varphi_1} \right)^2 \right). \quad \text{C}
 \end{aligned}$$

пинодаль определяется уравнением $\frac{d\mu_1}{d\varphi_1} = 0$, получаем:

$$\begin{aligned}
 &\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \\
 &+ 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \left(\frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \right)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \left(\frac{d\eta_2}{d\varphi_1} \right)^2 = 0 \quad (11)
 \end{aligned}$$

Из системы УС следует:

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \right)^2 \left(\frac{d\eta_1}{d\varphi_1} \right)^2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} \frac{d\eta_1}{d\varphi_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} \right)^2 = \\
 &= \left(\frac{d \left(\frac{\partial f}{\partial \eta_1} \right)}{d\varphi_1} \right)^2 = 0,
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \right)^2 \left(\frac{d\eta_2}{d\varphi_1} \right)^2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \frac{d\eta_2}{d\varphi_1} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \right)^2 =$$

$$= \left(\frac{d\left(\frac{\partial f}{\partial \eta_2}\right)}{d\varphi_1} \right)^2 = 0.$$

Тогда имеем уравнение спинодали

$$\Delta_2 + \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right)^2 = 0 \quad \text{при} \quad \frac{\partial f}{\partial \eta_1} = 0, \frac{\partial f}{\partial \eta_2} = 0, \quad (12)$$

$$\text{где } \Delta_2 = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_2^2} \end{vmatrix}}.$$

3. Заключение

В данной работе получены в общем виде уравнения, определяющие условие спиноподального и биноподального распада при наличии структурных ФП с одним и двумя однокомпонентными ПП.

Из сравнения (7) и (12) видно, что в случае двухкомпонентного ПП (двух однокомпонентных ПП) в уравнении спинодали появляется дополнительный член, определяемый инвариантами, связанными с взаимодействием между компонентами ПП (двумя ПП) [9, 10].

Исследования проводились в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (базовая часть гос. задания темы №3.6386.2017/БЧ, и 3.6439.2017/8.9.

Литература

1. Ларин Е.С., Наскалова О.В., Кузнецова Е.М. Теоретическое исследование распада в бинарных системах. Ч. I. Уравнения спиноподального и



бинодального распада бинарной системы в изотропной фазе // Инженерный вестник Дона, 2018, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5369.

2. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. 688 p.

3. Cahn J. W. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. pp. 93-99.

4. Solon A. P., Stenhammar J., Cates M. E., Kafri Y., Tailleur J. Generalized thermodynamics of phase equilibria in scalar active matter // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. P. 020602.

5. Муковнин А. А., Таланов В. М. Феноменологическая теория распада тетракритической точки фазовой диаграммы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3 (4). С. 122-133.

6. Kyu T., Chiu H. Phase equilibria of a polymer – smectic-liquid-crystal mixture // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. pp. 3618-3622.

7. Matsuyama A., Kato T. Phase diagrams of polymer dispersed liquid crystals // J. of Chem. Phys. 1998. V. 108. pp. 2067-2072.

8. Снежков В.И., Мощенко И. Н, Русакова Е.Б. Влияние катиона лития на пектры комбинационного рассеяния в расплавах системы LiNO_3 – LiClO_4 // Инженерный вестник Дона, 2018, № 1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4865

9. Ларин Е.С. Фазовая диаграмма переходов из изотропной фазы в нематическую и смектические (аксиальную, биаксиальную) фазы в жидких кристаллах с ахиральными молекулами // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. С. 1514-1521.

10. Naskalova O.V., Larin E.S., Kuznetsova E.M. Phase Transitions in Liquid Crystals With Disk-Like and Graphene Molecules // Advances in Engineering Research. 2018. pp. 388-392.



References

1. Larin E.S., Naskalova O.V., Kuznecova E.M. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5369.
2. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. 688 p.
3. Cahn J. W. J. Chem. Phys. 1965. V. 42. pp. 93-99.
4. Solon A. P., Stenhammar J., Cates M. E., Kafri Y., Tailleur J. Phys. Rev. E. 2018. V. 97. P. 020602.
5. Mukovnin A. A., Talanov V. M. Nanosistemy: fizika, himiya, matematika. 2012. T. 3 (4). С. 122-133.
6. Kyu T., Chiu H. Phys. Rev. E. 1996. V. 53. pp. 3618-3622.
7. Matsuyama A., Kato T. J. of Chem. Phys. 1998. V. 108. pp. 2067-2072.
8. Snezhkov V.I., Moshhenko I. N, Rusakova E.B. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4865
9. Larin E.S. Physics of the Solid State. 2004. T. 46. С. 1514-1521.
10. Naskalova O.V., Larin E.S., Kuznetsova E.M. Advances in Engineering Research. 2018. pp. 388-392.