

## Теоретическое исследование распада в бинарных системах.

### Часть I. Уравнения спиnodального и бинодального распада бинарной системы в изотропной фазе

*Е.С. Ларин<sup>1</sup>, О.В. Наскалова<sup>2</sup>, Е.М. Кузнецова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*Чеченский государственный университет, г. Грозный*

**Аннотация:** В работе проведено теоретическое исследование спиnodального и бинодального распада бинарных растворов. Так как при спиnodальном распаде отсутствует термодинамический барьер, фазовое разложение определяется только диффузией. Таким образом, при распаде многие особенности фазового разложения могут быть описаны аналитическим решением. Получены уравнения спиnodального и бинодального распада в растворах без структурных фазовых переходов.

**Ключевые слова:** бинарные растворы, спиnodальный распад, бинодальный распад.

### Введение

При резком изменении внешних параметров на термостате система переходит первоначально в неравновесное состояние. Процесс релаксации к новому состоянию равновесия определяется различными факторами, например, если несколько различных фаз при данных условиях локально стабильны, или линии фазовых переходов первого рода пересекаются [1]. Исследование фазовых переходов и их кинетика интенсивно изучаются в течение длительного периода и являются в настоящее время классической темой термодинамической (неравновесной) физики.

Естественно, кинетика фазовых переходов является определяющей в понимании превращений в широком круге материалов, таких как жидкие смеси или металлические сплавы со структурными, электрическими или магнитными фазами в твердых телах, а также в жидких кристаллах. В настоящей работе мы рассмотрим теорию распада в изотропных бинарных системах, в которых не происходят фазовые переходы.

На диаграммах состояния бинарных жидких смесей возможно существование промежутка смешиваемости, в котором гомогенное состояние

становится метастабильным или нестабильным. Если начальная фаза находится в нестабильном равновесии, то новая равновесная фаза спонтанно возникает при динамической релаксации. Это процесс, известный как *спинодальный распад* (СР), при котором бесконечно малые флуктуации приводят к росту областей сосуществования конечных устойчивых фаз. Теоретическое описание СР изотропной смеси было развито J.W. Cahn и J.E. Hilliard [2, 3]. Спинодальный распад – это механизм, при котором раствор двух или более компонентов распадается на фазы с отчетливо различными химическими составами и физическими свойствами. Этот механизм отличается от классического образования зародышей новой фазы (nucleation), фазовое разделение за счет СР происходит намного более определенно и однородно во всем объеме материала, при котором отсутствуют дискретные области образования зародышей. СР интересен, прежде всего, своей относительной простотой, и представляет собой одно из возможных фазовых преобразований в твердых телах, жидких кристаллах, полимерах для которых возможна количественная теория.

С другой стороны, неравновесные метастабильные состояния, такие как гели, могут сформироваться через динамическую фиксацию СР [4–6]. Отметим, что СР и диффузионное образование зародышей фаз и их рост – это два различных механизма, благодаря которым гомогенная пересыщенная фаза может распасться на состояние с более низкой свободной энергией, состоящей из гетерогенной смеси двух или больше фаз.

### **1. Идеальные растворы**

Раствор – это однофазная система, состоящая из двух или большего числа различных веществ [1]. Возможность образования раствора при заданных значениях  $P$  и  $T$  определяется изменением термодинамического потенциала. Растворение возможно и протекает самопроизвольно, если

---

$\sum_i \Phi_i^* > \Phi$ , где  $\Phi$  – термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса),

$\sum_i \Phi_i^*$  – сумма термодинамических потенциалов  $\Phi_i$  чистых веществ, при смешении которых образуется раствор.

Если привести в соприкосновение два вещества, то можно получить, либо их механическую смесь, либо новое соединение, образующееся за счет их химического взаимодействия. Растворение представляет собой промежуточный процесс между приведенными случаями. Состав растворов в определенных интервалах изменения температуры и концентраций может меняться непрерывно. Понятие растворителя и растворенного вещества носит относительно условный характер. Выбор одного из компонентов раствора в качестве растворителя часто определяется его более высокой концентрацией. Иногда за растворитель принимают вещество, имеющее более высокую температуру кристаллизации.

Идеальным называется раствор, образование которого из компонентов не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема:  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ . Необходимо отметить, что в действительности незначительные тепловые и объемные эффекты присутствуют всегда. В реальной ситуации можно говорить только о том, в какой степени раствор является идеальным. В случае, когда тепловые и объемные эффекты пренебрежимо малы, при описании свойств такого раствора можно его рассматривать как идеальный.

Идеальные растворы близки к идеальным газам, т. е. системам, получаемым простым механическим перемешиванием компонентов. В этом случае силами взаимодействия между частицами разных веществ ( $A$  и  $B$ ) можно пренебречь по сравнению с силами взаимодействия между частицами каждого из компонентов ( $A$  и  $A$  или  $B$  и  $B$ ). В качестве идеальных растворов можно рассматривать растворы веществ, близких по своему строению и свойствам.

---

Изменение энтропии бинарной системы идеального раствора определяется выражением:  $\Delta S = -R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$ .

Концепция идеального раствора оказывается полезной для изучения поведения реальных растворов в тех случаях, когда недостаток опытных данных вызывает необходимость использования приближенных значений и, в особенности, в случае разбавленных растворов, поведение которых может быть достаточно точно описано на основе гипотезы идеального раствора.

## 2. Модель регулярных бинарных растворов

Реальные растворы не обладают свойствами идеальных и для них не соблюдаются законы Рауля. На рис. 1 и 2 представлены зависимости давления пара ( $p$ ) от состава для двух реальных растворов. Прямые штриховые линии соответствуют давлению пара, которое наблюдалось, если бы растворы были идеальными. На рис. 1 показаны положительные отклонения, при которых давление пара выше, чем для идеального раствора такой же концентрации, а на рис. 2 – отрицательные отклонения, где давление пара меньше, чем для идеального раствора. Касательные к кривым указывают области концентраций, где выполняются законы Генри и Рауля.

Наличие положительных отклонений показывает, что образование раствора затруднено по сравнению с идеальным. При больших положительных отклонениях жидкости расслаиваются. Отрицательные отклонения указывают на более сильную тенденцию к образованию раствора, чем в случае идеального раствора.

Учет взаимодействия между частицами приводит к существенным и очень важным на практике изменениям свойств растворов. Простейшей моделью, учитывающей такое взаимодействие, является модель *регулярных* растворов, в которой предполагается, что конфигурационная часть термодинамического потенциала (свободной энергии) является квадратичной функцией состава раствора:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \Phi_i c_i + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{i-1} \Phi_{ik} c_i c_k + RT \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i. \quad (1)$$

В (1)  $\Phi_i$  – набор потенциалов фаз, все частицы которых однотипны, а  $\Phi_{ik}$  являются параметрами взаимодействия компонентов  $i$  и  $k$  в регулярном растворе, зависящими только от внешних условий на термостате в частности, от температуры  $T$ .

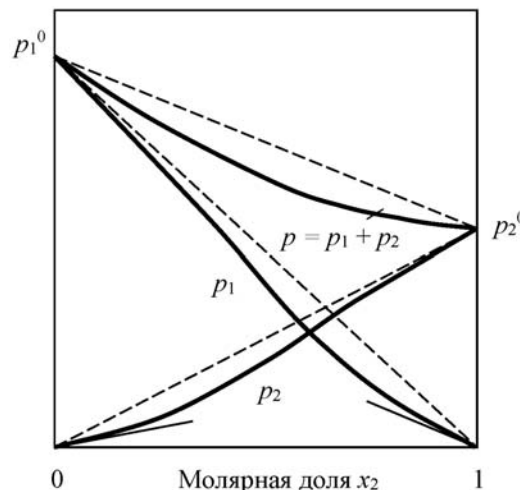
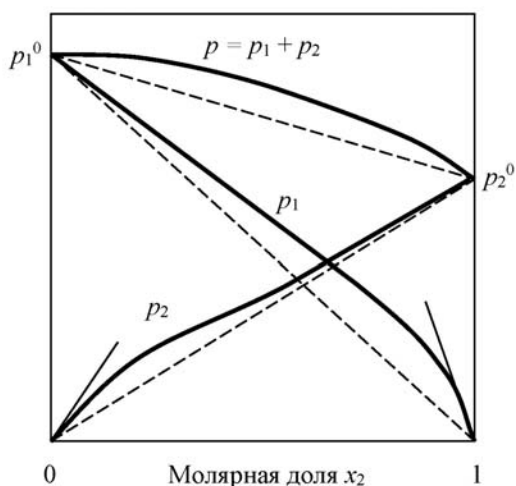


Рис. 1. – Положительные отклонения от закона Рауля      Рис. 2. – Отрицательные отклонения от закона Рауля

Равновесное состояние твердого раствора определяется из условия минимума его свободной энергии. Гетерофазное состояние твердого раствора возникает в случае, если свободная энергия смеси двух фаз принимает более низкое значение, чем свободная энергия однофазного состояния. Концентрационная зависимость свободной энергии двухфазной смеси идеального раствора описывается линейным законом. Концентрационная зависимость термодинамического потенциала в случае регулярного раствора  $\Phi(c)$  (1) носит немонотонный характер. В этом случае на зависимости  $\Phi(c)$  возможны экстремумы. Тогда равновесные составы фаз определяются как абсциссы точек касания общей касательной к кривой  $\Phi(c)$ . Это соответствует равенству химических потенциалов двух фаз:

$$\mu_1 = \mu_2; \quad \mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial c_i}. \quad (2)$$

Из уравнений (2) получаем уравнение, определяющее условие бинодального

$$\text{распада в бинарной системе: } \frac{\partial \Phi}{\partial c_1} = \frac{\partial \Phi}{\partial c_2}.$$

При этом на концентрационной зависимости  $\Phi(c)$  существуют интервалы концентрации, при которых функция  $\Phi(c)$  является выпуклой кривой (рис. 3б). Равновесное состояние системы, описываемое выпуклой кривой на концентрационной зависимости термодинамического потенциала, всегда будет гетерофазным.

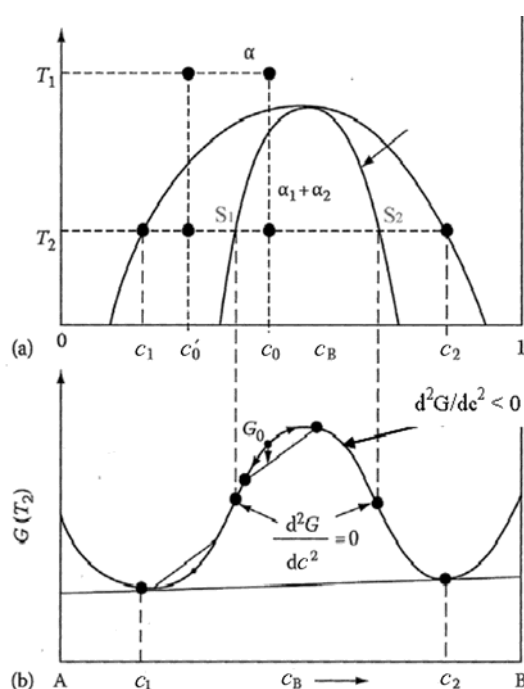


Рис. 3. – Фазовая диаграмма  $T$ - $c$  диаграмма (а) и зависимость свободной энергии от концентрации  $c$  при температуре  $T_2 < T_k$  (б)

Процесс распада идет при непрерывном понижении свободной энергии и поэтому не требует активационного образования зародышей новой фазы. Условие CP определяется уравнением (точки  $S_1$  и  $S_2$  на рис. 3а):

$$\frac{\partial^2 \Phi(T, c)}{\partial c^2} = 0 \quad (3)$$

Положение критической точки  $(T_k, c_k)$  СП находится из уравнения (3) и

условия: 
$$\frac{\partial^3 \Phi(T, c)}{\partial c^3} = 0$$

При температуре  $T_k$  для состава  $c_k$  термодинамический потенциал обладает особенностью в результате того, что происходит исчезновение вогнутости кривой  $\Phi(c)$ , обуславливающее наличие расслоения. В этой точке кривые бинодали и спинодали касаются.

Для модели регулярного раствора бинарной системы имеем:

$$\Phi = \Phi_1 c_1 + \Phi_2 c_2 + \Phi_{12} c_1 c_2 + RT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2), c_1 + c_2 = 1.$$

В этом случае химические потенциалы определяются уравнениями:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \Phi_1 + \Phi_{12}(1 - c_1) + RT(\ln c_1 + 1) \\ \mu_2 &= \Phi_2 + \Phi_{12} c_1 + RT[\ln(1 - c_1) + 1]. \end{aligned} \quad (4)$$

Как следует из уравнений (4), химические потенциалы смешиваемых веществ зависят от состава немонотонно. Рассмотрение распада в модели регулярных растворов носит сугубо качественный характер.

### 3. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

Первым уравнением состояния, описывающим поведение реальной жидкости, является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, предложенное в 1873 г. [7]. Ван-дер-Ваальс преобразовал простейшее уравнение состояния для идеального газа:  $pV = nNkT$ , где  $N$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана ( $R = kN$ , идеальная газовая постоянная),  $n$  – число молей. Он заменил  $V$  на  $V - Nb$  и  $p$  на  $p + N^2 a/V^2$ . Первая модификация связана с тем, что доступный объём для каждой молекулы должен быть уменьшен на объём, уже занятый  $N_1 - 1 = N_2$  молекулами, существующими в объёме  $V$  (метод исключения объёма). Вторая модификация связана с дальнедействующими силами притяжения между молекулами. Дополнительный вклад в давление определяется некомпенсированными



силами притяжения молекул, расположенных на поверхности жидкости. Тогда уравнение Ван-дер-Ваальса принимает следующий вид:

$$P = kT/(v - b) - a/v^2, v = V/N. \quad (5)$$

Уравнение (5) можно переписать в виде:  $pv^3 - (pb + kT)v^2 + av - ab = 0$ .

Это уравнение может иметь при данном давлении  $p$  одно или три решения.

Его можно преобразовать:  $p_c(v - v_c)^3 = 0$ , где  $v_c = 3b$ ;  $p_c = a/27b^2$ ;  $kT_c = 8a/27b$ .

Другим уравнением состояния «модельной» системы является уравнение состояния Бертло:  $P = kT/(v - b) - a/v^2T$ .

Другое развитие теории Ван дер Ваальса для бинарной смеси было предложено в [8]:  $P = kT/(v - b(x)) - a(x)/v^2$ , где  $x$  – концентрация одного из веществ в смеси,  $a(x) = (1 - x)^2a_{11} + x(1 - x)a_{12} + x^2a_{22}$ .

#### 4. Модель Флори – Хаггинса

Наиболее распространенной моделью свободной энергии смешивания изотропной бинарной смеси жидких кристаллов, суспензий анизотропных наночастиц (нанотрубки, графены) в жидких кристаллах, полимеров является теория Флори – Хаггинса (Flory – Huggins) [9]. Свободная энергия в этом случае имеет вид:

$$F = F(N_1, N_2; P, T) = Nf(\varphi_1, \varphi_2; P, T) = N \left( \frac{\varphi_1}{n_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{n_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right), \quad (6)$$

где  $N = n_1N_1 + n_2N_2$ ,  $\varphi_1 = \frac{n_1N_1}{N}$ ,  $\varphi_2 = \frac{n_2N_2}{N}$ ,  $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ;  $n_1$  – число мест, занимаемых одной жидкокристаллической молекулой;  $n_2$  – число мест, занимаемых одной полимерной цепью или асимметричной наночастицей;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объёмные фракции компонентов 1 и 2 соответственно [10]. Параметр взаимодействия в модели Флори – Хаггинса  $\chi$  является функцией только температуры:  $\chi = A + B/T$ , где  $A$  и  $B$  – постоянные [10].

Химические потенциалы определяются выражениями:



$$\begin{aligned}\mu_1 &= \left( \frac{dF}{dN_1} \right)_{N_2} = n_1 \left( f + N \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial N_1} \right) = n_1 \left( f + (1 - \varphi_1) \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right); \\ \mu_2 &= \left( \frac{dF}{dN_2} \right)_{N_1} = n_2 \left( f + \varphi_1 \frac{\partial f}{\partial \varphi_2} \right).\end{aligned}\quad (7)$$

В случае модели Флори – Хаггинса (6) имеем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial \varphi_1} &= \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_1} \ln \varphi_1 - \frac{1}{n_2} \ln(1 - \varphi_1) - \chi(1 - 2\varphi_1); \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} &= \frac{1}{n_1 \varphi_1} + \frac{1}{n_2(1 - \varphi_1)} - 2\chi; \\ \frac{\partial^3 f}{\partial \varphi_1^3} &= -\frac{1}{n_1 \varphi_1^2} + \frac{1}{n_2(1 - \varphi_1)^2}.\end{aligned}$$

Тогда химические потенциалы компонентов имеют вид:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \ln \varphi_1 + \left( 1 - \frac{n_1}{n_2} \right) (1 - \varphi_1) + n_1 \chi (1 - \varphi_1)^2 \\ \mu_2 &= \ln(1 - \varphi_1) + \left( 1 - \frac{n_2}{n_1} \right) \varphi_1 + n_2 \chi \varphi_1^2\end{aligned}$$

На рис. 4 изображена зависимость свободной энергии в модели (6). Точки касания двойной общей касательной определяют равенство химических потенциалов двух фаз.

Как известно, условие равенства химических потенциалов определяет бинадаль:

$$\begin{cases} \mu^{\alpha}_1(\varphi^{\alpha}_1) = \mu^{\beta}_1(\varphi^{\beta}_1) \\ \mu^{\alpha}_2(\varphi^{\alpha}_1) = \mu^{\beta}_2(\varphi^{\beta}_1) \end{cases}$$

Равенство химических потенциалов геометрически определяется двойной общей касательной на зависимости  $F(c)$  (рис. 4) [9]:

$$\begin{cases} f(\varphi^{\alpha}_1) - f(\varphi^{\beta}_1) = (\varphi^{\alpha}_1 - \varphi^{\beta}_1) \left. \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right|_{\varphi^{\alpha}_1} \\ \left. \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right|_{\varphi^{\alpha}_1} = \left. \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right|_{\varphi^{\beta}_1} \end{cases}$$

Теперь найдем уравнение СР в модели Флори – Хаггинса, которое определяется равенством нулю полной производной химического потенциала

$$\frac{d\mu_1}{d\varphi_1} = 0.$$

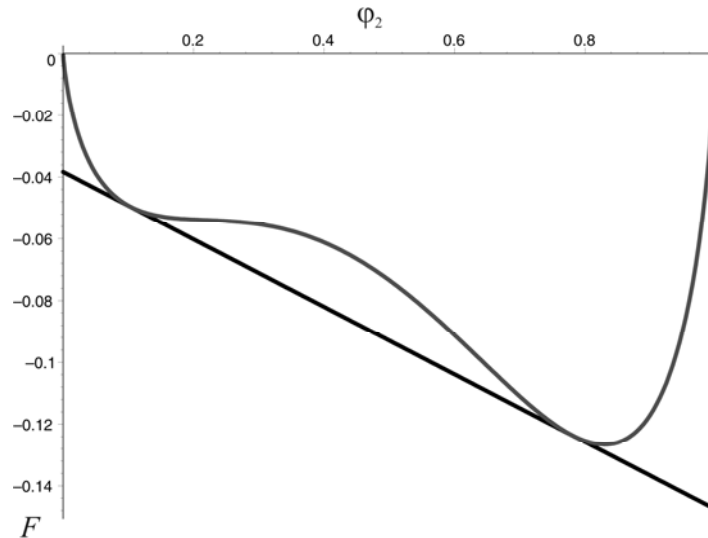


Рис. 4. – Концентрационная зависимость свободной энергии (6) и вид двойной общей касательной

Так как  $\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = n_1(1 - \varphi_1) \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2}$ , то уравнение СР имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} &= \frac{1}{n_1 \varphi_1} + \frac{1}{n_2(1 - \varphi_1)} - 2\chi = \frac{n_2(1 - \varphi_1) + n_1 \varphi_1 - 2n_1 n_2 \chi \varphi_1(1 - \varphi_1)}{n_2(1 - \varphi_1)n_1 \varphi_1} = 0 \\ n_2(1 - \varphi_1) + n_1 \varphi_1 - 2n_1 n_2 \chi \varphi_1(1 - \varphi_1) &= 0 \\ 2\chi n_1 n_2 \varphi_1^2 - \varphi_1(2\chi n_1 n_2 + n_2 - n_1) + n_2 &= 0 \\ \chi &= \frac{n_2(1 - \varphi_1) + n_1 \varphi_1}{2n_1 n_2 \varphi_1(1 - \varphi_1)} \end{aligned}$$

Система уравнений (7) определяет критическую точку на куполе СР:

$$\chi^{-1}|_c = \frac{2n_1 n_2}{(\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2})^2}, \varphi_1|_c = \frac{\sqrt{n_2}}{\sqrt{n_1} + \sqrt{n_2}}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что в общем случае в рамках модели Флори – Хаггинса спинодаль и, соответственно, бинодаль асимметричны на фазовой  $T-\varphi$  диаграмме (рис. 5б). При  $n_1 = n_2 = 1$  эта модель аналогична модели регулярных растворов (3).

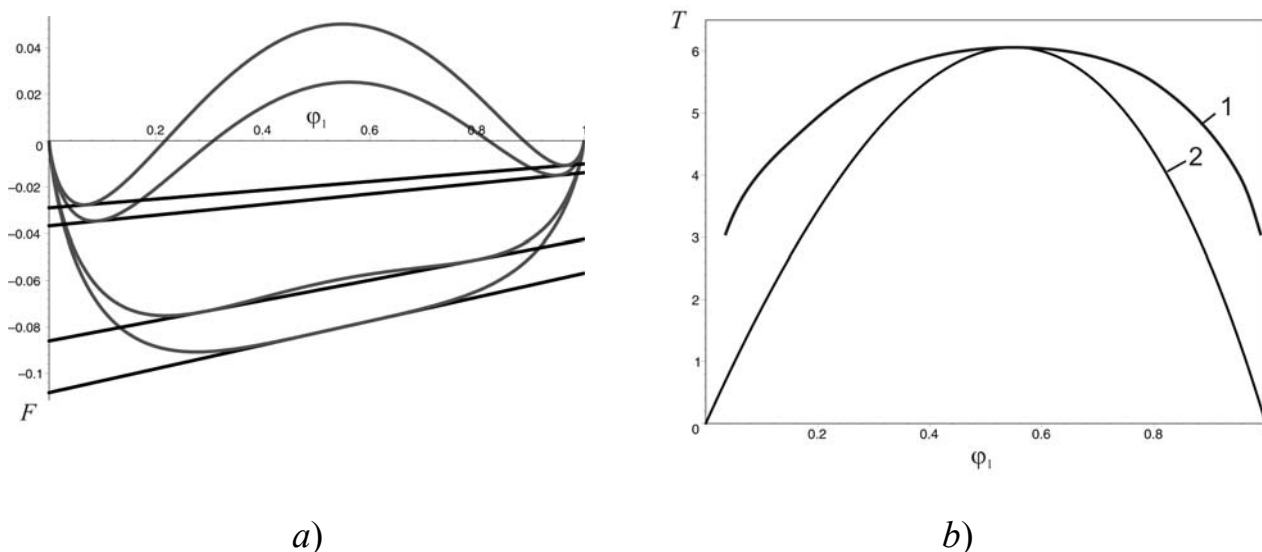


Рис. 5. – Зависимости  $F(\varphi_1)$  и  $T-\varphi_1$  фазовая диаграмма модели Флори – Хаггинса: а) прямые соответствуют двойным общим касательным при различных температурах  $T$ . Значения  $T$  и  $\varphi_1$  в точках касания определяют бинодальную кривую на плоскости  $T-\varphi_1$ ; б)  $T-\varphi_1$  фазовая диаграмма модели Флори – Хаггинса (6) при  $n_1 = 3, n_2 = 2, B = 5, A = 0$

Состояния системы выше кривой бинодали (1) соответствуют устойчивому однофазному состоянию (рис. 3а) при  $T_1$ , фазы между кривыми 1 и 2 также устойчивы (метастабильные), а ниже спинодади (2) – область несмешиваемости веществ. В этой области, по крайней мере, сосуществует две устойчивые фазы.

### Выводы и заключение

Как было отмечено в [11], наблюдаемые в бинарных смесях (сплавах) процессы распада можно разбить на два различных типа. Особенностью распада первого типа является тот факт, что он происходит за счет взаимодействия атомов компонент смеси, приводящего при понижении температуры к стабильности механической смеси однородных фаз. Такой тип распада бинарной смеси называется собственным распадом. Второй тип распада определяется наличием в смесях (твердых растворах) структурных

фазовых переходов с образованием различных упорядоченных фаз. Такой тип распада, связанного с сосуществованием фаз разной симметрии называется несобственным.

Рассмотренный нами в данной работе термодинамический потенциал  $\Phi$  описывает состояние системы в изотропной фазе, который описывает только собственный распад. Однако взаимодействие частиц бинарной системы может приводить к различным типам упорядочения. В части II нами будут исследованы различные модели распада методами теории катастроф. Как известно, в различных бинарных системах, таких как твердые растворы, смеси жидких кристаллов, полимеров, возможны и структурные фазовые переходы [12–15]. Такие переходы могут описываться одним или несколькими параметрами порядка [16]. Например, в случае жидких кристаллов, молекулы (стержневидные, дисковидные) за счет конкурирующих взаимодействий ассиметричного ван-дер-ваальсовского притяжения и сил стерического отталкивания (Онзагер) может приводить к нематическому упорядочению [17, 18]. При фазовых переходах первого рода возможны области сосуществования двух и более фаз. В этом случае также возможен распад смеси на фазы. При этом возможна реализация при изменении внешних условий (температура, давление) ситуации, при которой наблюдается конкуренция двух типов распада.

СР представляет большой интерес с практической точки зрения, например, при получении точной дисперсной микроструктуры, которая значительно может усиливать различные физические свойства материала. Существует много примеров материалов, в которых требуется контролируемая и строго определенная фазовая сегрегация. Например, при производстве пластмассовых солнечных батарей фуллерены  $C_{60}$  и полимерная фаза должны быть хорошо разделены, создавая микро- и даже наномасштабную сегрегацию фаз с  $n$ - и  $p$ -типом проводимости. В этом

---

случае удастся существенно увеличить  $n$ - $p$  контакт и таким образом обеспечить более эффективное для разделения заряда, вызванного действием света [19].

*Ларин Е.С. благодарит за финансовую поддержку НИИ Физики ЮФУ (внутренний грант № БЧ0110-11/2017-42 (в рамках госзадания 3.6386.2017/БЧ).*

### Литература

1. Gibbs J.W. The Collected works. V. 1. New Haven: Yale University Press, 1948. p.105.
  2. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. pp. 258-267.
  3. Cahn J.W. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. pp. 93-99.
  4. Zaccarelli E. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. pp. 323101.
  5. Wittkowski R. et al. Scalar  $\phi$  field theory for active-particle phase separation // Nat. Commun. 2014. V. 5. pp. 4351.
  6. Speck T., Bialke J., Menzel A.M. and Lowen H. Effective Cahn-Hilliard equation for the phase separation of active brownian particles // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. pp. 218304.
  7. Van der Waals J.D. Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand. University of Leiden, 1873. p. 55.
  8. Rigby M. and Alder B.J. Augmented van der Waals Theory for Mixtures // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. pp. 3665-3670.
  9. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. 688 p.
  10. Olabisi O., Robeson L.M. and Shaw M.T. Polymer Polymer-Miscibility. New York: Academic, 1979. 370 p.
-

11. Гуфан А. Ю. Теория фазового перехода типа собственного распада бинарного твердого раствора // Кристаллография. 2004. том 49, № 3. с. 515-523.
12. Shen C. and Kyu T. Spinodals in a polymer dispersed liquid crystal // J. Chem. Phys. 1995. V. 102(1). pp. 556-562.
13. Иванов В.В., Наскалова О.В., Ларин Е.С., Зубхаджиев М.-А.В. Исследование покрытий с антифрикционными свойствами на основе гидрооксидной пленки  $Al(OH)_3$  на алюминии с нанесённым твердосмазочным покрытием  $MoS_2$  // Инженерный вестник Дона, 2017, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4548.
14. Smith N. and Provatas N. Generalization of the binary structural phase field crystal model // Phys. Rev. Materials. 2017. V. 1. pp. 053407.
15. Gruhn T., Pogorelov E., Seiferling F. and Emmerich H. Analyzing spinodal decomposition of an anisotropic fluid mixture // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. pp. 055103.
16. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
17. Prostakov A.E., Larin E.S. and Stryukov M.B. Phenomenological Theory of Phase Transition from Isotropic to Uniaxial, Biaxial, and Reentrant Nematic Phases in Achiral Liquid Crystals // Crystallography Reports. 2002. V. 47(6). pp. 1041–1048.
18. Larin, E. S. Phase Diagram of Transitions from an Isotropic Phase to Nematic and Smectic (Uniaxial, Biaxial) Phases in Liquid Crystals with Achiral Molecules // Physics of the Solid State. 2004. V. 46(8). pp. 1560–1568.
19. Oono Y. and Puri S. Study of phase-separation dynamics by use of cell dynamical systems. I. Modeling // Phys. Rev. A. 1988. V. 38(1). pp. 434-453.

### References

1. Gibbs J.W. The Collected works. V. 1. New Haven: Yale University Press, 1948. p. 105.
-



2. Cahn J.W., Hilliard J.E. J. Chem. Phys. 1958. V. 28. pp. 258-267.
  3. Cahn J.W. J. Chem. Phys. 1965. V. 42. pp. 93-99.
  4. Zaccarelli E. J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. pp. 323101.
  5. Wittkowski R. et al. Nat. Commun. 2014. V. 5. pp. 4351.
  6. Speck T., Bialke J., Menzel A.M. and Lowen H. Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. pp. 218304.
  7. Van der Waals J.D. Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand. University of Leiden, 1873. p. 55.
  8. Rigby M. and Alder B.J. J. Chem. Phys. 1970. V. 52. pp. 3665-3670.
  9. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. 688 p.
  10. Olabisi O., Robeson L.M. and Shaw M.T. Polymer Polymer-Miscibility. New York: Academic, 1979. 370 p.
  11. Gufan A. Yu. Kristallografiya. 2004. t. 49, № 3. pp. 515-523.
  12. Shen C. and Kyu T. J. Chem. Phys. 1995. V. 102(1) pp. 556-562.
  13. Ivanov V.V., Naskalova O.V., Larin E.S., Zubkhadzhiev M.-A.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №4 URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4548.
  14. Smith N. and Provatas N. Phys. Rev. Materials. 2017. V. 1. pp. 053407.
  15. Gruhn T., Pogorelov E., Seiferling F. and Emmerich H. J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. pp. 055103.
  16. Gufan Yu.M. Strukturnye fazovye perekhody [Structural phase transitions]. M.: Nauka, 1982. 304 p.
  17. Prostakov A.E., Larin E.S. and Stryukov M.B. Crystallography Reports. 2002. V. 47(6). pp. 1041-1048.
  18. Larin E. S. Physics of the Solid State. 2004. V. 46(8). pp. 1560-1568.
  19. Oono Y. and Puri S. Phys. Rev. A. 1988. V. 38(1). pp. 434-453.
-