

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

УЧЕТ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ С ПОМОЩЬЮ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФРАГМЕНТНОГО МЕТОДА
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinuk@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Для расчета термодинамических функций в модели решеточного газа (МРГ) предложено использовать комбинацию фрагментного метода (ФМ), который дает точное описание конфигурационных состояний малых систем, и квазихимического приближения (КХП), учитывающего только прямые корреляции между взаимодействующими частицами. ФМ формирует полный спектр конфигураций на малом числе узлов, но в силу малости системы не обеспечивает появление фаз. Соседние узлы, локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента, и это меняет их состояния занятости и может привести к расслаиванию во всей системе. Такой подход расширяет точность использования МРГ, в которой распределение частиц описывается с учетом эффектов не прямых корреляций. Формальная делокализация узла КХП позволяет иметь одинаковые локальные плотности на всех узлах фрагмента, поэтому его можно рассматривать как аналог калибровочной функции, параметры которой могут быть найдены по известному точному значению критической температуры. Обсуждаются возможные версии использования комбинированного ФМ + КХП метода для разных ситуаций на неоднородных поверхностях, в объемных фазах, и на границе расслаивающихся фаз.

Ключевые слова: кривая расслаивания, модель решеточного газа, фрагментный метод, квазихимическое приближение, не прямые корреляции

DOI: 10.31857/S0044453721050290

Проблема точного расчета физико-химических свойств является одной из самых актуальных в статистической термодинамике. Наиболее просто точные решения получаются в случае идеальных смесей компонентов. Это отвечает высоким температурам и низким плотностям смесей. При понижении температуры и увеличении плотности системы становятся неидеальными и необходимо учитывать межчастичные взаимодействия [1–3]. Хорошо известно, что неидеальные системы являются задачами многих тел, которые за редким исключением имеют точные решения [4–8]. В подавляющем большинстве приходится использовать приближенные методы описания систем и точные решения составляют основу контроля за приближенными решениями.

В последнее время было показано (см., например [9]), что наиболее общим подходом к описанию физико-химических систем является модель решеточного газа (МРГ) [5, 10–13]. МРГ работает в полном диапазоне плотностей от нуля до единичных (в мольных долях), что позволяет ей отра-

жать как три агрегатных состояния, так и их границы раздела фаз, а также учитывает движения компонентов во всех фазах [8, 12, 13]. Альтернативой МРГ являются стохастические методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики [12, 14–21]. Однако и их использование требует контроля со стороны как точных методов, так и эксперимента. Очевидно, что стохастические методы не могут считаться точными, т.к. имеется достаточно примеров, когда они не в состоянии обеспечить выход на экспериментальные данные и не отвечают точным результатам [12]. Ниже ограничимся вопросом сопоставления точных и приближенных способов описания распределения частиц на примере традиционной постановки МРГ.

Среди разных приближенных методов наибольшее распространение получили одночастичные приближения (среднего поля и хаотическое), в которых не учитываются эффекты корреляции, квазихимическое приближение (КХП), в котором учитываются прямые корреляции, и кластерные

методы более высокого порядка, в которых учитываются корреляции для трех и более частиц [5, 22, 23]. Среди этих методов, описывающих эффекты непрямых корреляций, следует отметить вариационный кластерный подход [24–26], в котором выработаны определенные правила последовательного уточнения вкладов корреляций. Их недостатком является трудоемкость вычислений и быстрое увеличение времени счета по мере увеличения точности корреляций.

Для учета непрямых корреляций было предложено использовать так называемый фрагментный метод (ФМ) [27–29]. Этот метод расширяет область точного описания физико-химических свойств в широких диапазонах температур и плотностей, так как ФМ представляет собой прямой расчет статсуммы малой системы. Рассматриваемый фрагмент представляет собой участок макроскопической поверхности. Его внутренняя топография может быть произвольной. В нем отсутствуют какие-либо приближения, но в силу малости числа узлов системы он не в состоянии описывать фазовые переходы, которые являются следствием макроскопического числа частиц в системах. Ближайшим аналогом ФМ является всем известный матричный метод [4–8, 10, 27–29], который, однако, менее удобен при рассмотрении сложных неоднородных систем, и поэтому он был заменен ФМ. Вне критической области матричный метод и ФМ дают одинаковые результаты, с которыми очень хорошо (порядка 1%) совпадают расчеты с использованием КХП [30–32].

В качестве альтернативы этому направлению был сформулирован другой путь уточнения описания молекулярных распределений в окрестности критической области, так как вдали от нее как в сверхкритической области ($\tau > 1.3$, $\tau = T/T_{cr}$, где T_{cr} – критическая температура), так и для низких температур порядка $0.5 \leq \tau \leq 0.7$, кластерные приближения удовлетворительно выполняются. Чтобы повысить точность описания в окрестности критической области было предложено ввести калибровочные функции [33–35], которые позволяют описать кривые расслаивания вблизи T_{cr} . Эти функции отражают дальние корреляции, точное описание которых заменено на аппроксимацию известных точных теоретических или экспериментальных данных. Калибровочные функции позволили не только описать экспериментальные данные в объемной фазе, но и дать корректное описание для двумерных фазовых переходов на открытых гранях и внутри пористых тел, которые не смогли описать стохастические методы [12]. В частности, было получено описание экспериментальных данных по расслаиванию газов в цилиндрических порах МСМ-41 [36–39].

Для неидеальных систем постоянно приходится искать компромисс между точностью расчетов

и возможностью их реализации из-за сложности использования подходов статфизики. Одним из путей компромисса является комбинированное использование разных статистических методов. Простейшим примером (1-й тип) комбинированного подхода является совместное использование аппроксимаций в виде дискретного учета ближайших соседей, и усредненное, более грубое приближение, следующих соседей [11]. Другим примером (2-й тип) совместного использования разных методов является описание кинетики медленных процессов уравнениями динамики (или методом МК) и равновесное описание алгебраическими уравнениями распределений быстрых компонент на оставшейся части объема или поверхности между медленными компонентами [11, 12, 40].

В данной работе речь идет об аналоге использования разных типов аппроксимаций, но не для любого узла системы, как в первом типе ситуаций, а для распределенной системы узлов рассматриваемой области, как это было раньше во 2-м типе ситуаций. Для разных узлов системы предлагается использовать разные приближения для описания равновесного распределения. На возможность совместного использования точных методов (матричный метод и ФМ) и КХП было отмечено в работе [27]. В этой комбинации учитывается специфика разных приближений по типу неоднородности узлов системы. Она обусловлена влиянием неоднородности узлов на характер распределения молекул. Если различия между энергиями связи молекулы на разных узлах велики, то метод КХП дает результаты такие же по точности, как и метод молекулярной динамики [41]. Если же речь идет об однородных областях значительной протяженности, то разница между КХП и стохастическими методами становится заметной. Это связано с точностью учета эффектов корреляции между взаимодействующими частицами. В КХП учитываются только прямые корреляции, что приводит к завышенной оценке величины критической температуры: $(\beta\epsilon)_c = 1.38$ вместо 1.76 в точном решении Онсагера для плоской ($d = 2$) квадратной решетки [4–6]. Поэтому были рекомендации по использованию ФМ для однородных областей, а для переходных неоднородных участков использовать КХП [28, 29]. Это означает, что сосуществующие фазы надо рассчитывать ФМ, однако, для этого надо обеспечить одинаковые химпотенциалы в паре и жидкости, что невозможно, так как ФМ не дает расслаивания.

Реализация идеи по совмещению использования ФМ и КХП [27] в данной работе нацелена как на получение расслаивание в однородной фазе, так и как общий метод анализа распределений частиц в системе, состоящей из узлов N_{fr} фрагмента и N_{QCA} узлов, описываемых в КХП. Ее решение

позволит получать квазиточные расчеты в широком круге неоднородных систем, включая промежуточную переходную область между фазами.

Модель решеточного газа

Состояния занятости узлов задаются с помощью величин γ_f^i : $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$. Вклад латерального взаимодействия описывается через ϵ_{fg}^{ij} — параметр парного взаимодействия частиц i и j находящихся на узлах f и g . Индекс f пробегает по всем узлам решетки, индекс g — узлам z_f вокруг узла f .

Полная энергия решеточной системы в большом каноническом ансамбле при учете взаимодействия ближайших соседей записывается следующим образом [11, 12]:

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i \gamma_f^i - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij} \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (1)$$

где $v_f^i = -\beta^{-1} \ln(a_f^i P_i)$ — одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекул с решеткой, и отношением статсумм молекул в решеточной системе и в газе (термостате); P_i — давление молекул i в газовой фазе; $a_f^i = F_f^i \beta \exp(\beta Q_f^i) / F_i$ — локальная константа удерживания (в адсорбции это константа Лэнгмюра) для частицы i на узле f ; $\beta = 1/kT$; Q_f^i — энергия связи молекул i на узле с номером f ; F_f^i — статсумма частицы i на узле f , независимые от числа соседей в соседних узлах g ; F_i — статсумма молекулы i в газовой фазе, s — число разных состояний занятости любого узла поверхности, включая свободный узел (вакансия). Ниже ограничимся случаем однокомпонентной системы, для которой $s = 2$: $i = A$ — узел занят и $i = V$ — узел свободен, $a_f^V P_V = 1$.

Приближенные распределения частиц описываются выражениями, полученными с помощью метода статсумм [5, 10, 22] или кластерного подхода [11]. Суть подхода [11] состоит в замене расчета статистической суммы задачи решением системы уравнений относительно кластерных функций распределений, которые характеризуют вероятности реализации различных локальных конфигураций молекул. Получаемая единая система уравнений, описывающая распределение молекул по неоднородным узлам всей решетки, является общей и позволяет отразить любые локальные особенности неоднородности поверхности. Замкнутая система уравнений, учитывающая латеральные взаимодействия соседних молекул в КХП имеет следующий вид

$$a_f P \theta_f^V = \theta_f \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in z_f} S_{fg}, \quad S_{fg} = 1 + t_{fg} x_{fg}, \quad (2)$$

$$t_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{AA} / \theta_f^A = 2\theta_g^A / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g), \quad (3)$$

$$b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x_{fg}\theta_f\theta_g]^{1/2},$$

где $x_{fg} = \exp(-\beta \epsilon_{fg}) - 1$, $\theta_f \equiv \theta_f^A$ — вероятность заполнения узла f частицей A , $\theta_f^V = 1 - \theta_f$ — локальная доля вакансий; $t_{fg} \equiv t_{fg}^{AA}$ — условная вероятность нахождения частицы A рядом с другой частицей A , θ_{fg}^{in} — вероятность нахождения частицы i на узле f и частицы n на узле g , где $1 \leq n \leq 2$, $g \in z_f$; число узлов системы равно N_{QCA} , $1 \leq f \leq N_{QCA}$.

Условия нормировок на парные и унарные вероятности запишутся как

$$\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i, \quad \sum_{j=1}^s \theta_f^i = 1. \quad (4)$$

Фрагментный метод. В ФМ рассчитывается статсумма малого числа узлов [27–29]. Совокупность фиксированного состояния всех узлов фрагмента отвечает некоторой его конфигурации k . Каждой конфигурации молекул на фрагменте можно поставить в соответствие некоторый тип квазичастицы k ($k \leftrightarrow \{\gamma_f^i\}$, где $f \in N_{fr}$, нумерует все узлы фрагмента). Полный спектр конфигурации представляет собой число равное $B = 2^{N_{fr}}$. Ниже состояние узла фрагмента отображается функцией $\sigma(k, f)$, равной нулю или единице, если узел f в данной конфигурации k свободен или занят в соответствии с величиной γ_f^i .

Вероятность того, чтобы найти k -ю конфигурацию молекул на фрагменте, запишется как [27–29]

$$\theta_k = \exp(-\beta E_k) / Q, \quad Q = \sum_{k=1}^B \exp(-\beta E_k),$$

$$-E_k = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) Q_f + E_k(\text{lat}) + \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f P), \quad (5)$$

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

где E_k — полная энергия молекул в данной конфигурации k , f и g нумеруют узлы фрагмента, $E_k(\text{lat})$ — энергии латеральных взаимодействий для конфигурации k ; штрих в сумме по h означает исклю-

чение узла f ; Q – статистическая сумма системы. Сумма по f , $1 \leq f \leq N_{fr}$, в (5) перечисляя все узлы фрагмента, определяет конфигурацию k в соответствии с величинами $\{\gamma_f^i\}$, поэтому вероятность $\theta_k \equiv \theta(\{\gamma_f^i\}_{N_{fr}})$ характеризует полную функцию распределения на данном фрагменте размером N_{fr} . Вероятности $\theta(\{\gamma_f^i\}_m)$ любых локальных функций распределений для $m \leq N_{fr}$ конфигураций молекул вычисляются из полных вероятностей (5), суммируя по занятым состояниям других узлов ($m + 1, \dots, N_{fr}$) фрагмента: $\theta(\{\gamma_f^i\}_m) = \sum_{i_{m+1}=1}^s \dots \sum_{i_{N_{fr}}=1}^s \theta(\{\gamma_f^i\}_{N_{fr}})$.

Концентрация квазичастицы определяется как

$$\theta_k = \sum_{n=1}^B \exp\{\beta[E_n - E_k]\}, \quad \sum_{k=1}^B \theta_k = 1. \quad (6)$$

Это подразумевает, что смесь квазичастиц идеальна, и все термодинамические и кинетические функции выражаются уравнениями для идеальных смесей [42].

Обозначая число занятых узлов с k -й конфигурацией через n_k , вероятность полного заполнения поверхности принимает вид

$$\theta = \sum_{k=1}^B n_k \theta_k. \quad (7)$$

В исходном варианте ФМ [27] допускались две ситуации: (а) данный фрагмент имеет фиксированное окружение и, в частности, оборваны все связи, связывающие этот фрагмент с решеткой, и (б), состояния окружающих узлов связаны с такими из центральных узлов фрагмента периодическими условиями – тогда фрагмент моделирует макроскопическую поверхность с периодической топологией, которая может быть произвольной. Полный набор топологии данного фрагмента состоит из всех возможных расположений узлов разного типа с энергиями связи Q_f .

Комбинированный метод ФМ + КХП

В комбинации ФМ + КХП учитываются положительные свойства каждого из методов: наличие фрагмента повышает учет корреляций в системе, а наличие КХП смещает распределения плотностей на фрагменте, вызывая появление фаз. Средние узлы g , локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента f [27–29], и это меняет их состояния занятости. Зацепление заселенности узлов ФМ и КХП осуществляется через условные вероятности для парных функций t_{fg} :

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \epsilon_{fh} \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) z_{fg} \epsilon_{fg} t_{fg}, \quad (8)$$

где f, h – узлы фрагмента, g – узлы окаймления, считается, что соседние узлы g одинаковые, поэтому введено их число z_{fg} . На самом фрагменте реализуется полный перебор всех конфигураций k , и найденное среднее значение заселенности узла фрагмента f обеспечивает зацепление с узлом g КХП. Этот случай отвечает варианту (а), указанному выше, но с переменным состоянием окружения g , которое ищется в общей процедуре поиска локальных заполнений при фиксированном химпотенциале системы.

Выражения (5) и (8) можно переписать как

$$E_k^M \equiv E_k(FM + QCA) = E_k(FM) - \sum_{f=1}^N \sigma(k, f) \epsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}^{AA}. \quad (9)$$

Дальнейшие операции усреднения по конфигурациям локальных плотностей θ_f и средняя плотность фрагмента θ_{fr} рассчитываются по тем же самым формулам (5) для статсуммы, которая теперь зависит от присутствия частиц в окружающих узлах, описываемых в КХП, как от внешних полей

$$\theta_{fr} = \sum_k n_k \theta_k / N_{fr}, \quad \theta_f = \sum_k n_{f,k} \theta_k / N_f, \quad \theta_k = \exp\{-\beta E_k^M\} / Q_{fr}, \quad Q_{fr} = \sum_k \exp\{-\beta E_k^M\}. \quad (10)$$

Следует прокомментировать второе слагаемое в (9) и его влияние на статсумму (10). Средние (10) подразумевают полное усреднение по всем конфигурациям $1 \leq k \leq B = 2^k$ фрагмента при наличии КХП частицы в узле g . Если вместо условной вероятности t_{fg} формально ввести функцию $t_{fg}^{AA}(k, f)$, относящуюся к текущему состоянию узла фрагмента f в конфигурации k , то этим нарушается понятие средней величины от переменной $\sigma(k, f)$, и, как следствие, исключаются эффекты корреляции, так как значения $\sigma_{q,l} = 1$ дают $\delta_{fg} = 1 - x_{fg} \theta_g$ и $b_{fg} = 1 + x_{fg} \theta_g$, откуда следует $t_{fg} = \theta_g$ при любых параметрах взаимодействия и любых плотностях на узле фрагмента.

Средняя плотность системы выражается по формуле обычных неоднородных систем [11] в виде

$$\theta_{\text{sys}} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N + \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N. \quad (11)$$

Эта запись отражает заполнение каждого узла системы ($N = N_{fr} + N_{QCA}$), хотя среди узлов фрагмента и окаймления могут быть часть одинаковых по заполнению узлов. В случае $N_{QCA} = 0$ это выражение переходит в формулу ФМ (7).

Выражения локальных изотерм для узлов g системы выписаны выше (2):

$$a_0 P = \left(\frac{\theta_g}{1 - \theta_g} \right) \Lambda_g, \quad \Lambda_g = \prod_{p \in z_g} S_{gp}, \quad (12)$$

$$S_{gp} = 1 + t_{gp} x_{gp}, \quad x_{gp} = \exp(-\beta \epsilon_{gp}) - 1.$$

Здесь символ соседнего узла p пробегает всех соседей z_g узла g . Среди узлов p могут быть другие узлы КХП вне фрагмента и узлы фрагмента f . В случае $p = f$ имеет место соотношение $t_{gf} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = \theta_f^A t_{fg}^A / \theta_g^A$, следующее из естественной симметрии $\theta_{gf}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}$, что определяет зацепление между заполнениями узлов f фрагмента и g КХП.

Использование ФМ + КХП приводит к появлению разных локальных плотностей в области фрагмента и на окружающих узлах, описываемых КХП, и к появлению расслаивания во всей системе [43]. Это позволяет описать распределение частиц как в неоднородных системах (примеры см. ниже) и фазовые переходы в однородных фазах. Вопросы численного анализа с помощью данного подхода рассмотрены в статье [43].

Согласно уравнению (1) свободная энергия системы F , нормированная на один узел системы, запишется как $F = (N_{fr} F_{fr} + N_{QCA} F_{QCA}) / N$, где вклады от индивидуальных узлов фрагмента F_{fr} и узлов КХП F_{QCA} , выражаются через соответствующие статсуммы от областей фрагмента Q_{fr} и узлов Q_{QCA} : $F_{fr} = -kT \ln Q_{fr}$, $F_{QCA} = -kT \ln Q_{QCA}$. Выражение (10) определяет Q_{fr} , а Q_{QCA} имеет хорошо известный вид [5, 22, 23], поэтому выражение для него приведем в виде $F_{QCA} = E_{QCA} - TS_{QCA}$, где E_{QCA} – энергия и S_{QCA} – энтропия КХП-узлов, которые выражаются унарными и парными функциями как

$$E_{QCA} = \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \left[\theta_g \beta^{-1} \ln(a_g) + \frac{1}{2} \sum_{p \in z_g} z_{gp} \epsilon_{gp} \theta_{gp} \right],$$

$$S_{QCA} = k \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \sum_{i=1}^{s=2} \left\{ \theta_g^i \ln(\theta_g^i) + \frac{1}{2} \sum_{p \in z_g} z_{gp} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{j=1}^s [\theta_{gp}^{ij} \ln \theta_{gp}^{ij} - \theta_g^i \theta_p^j \ln(\theta_g^i \theta_p^j)] \right\},$$

где соседние индексы узлов p , описываемые в КХП, могут относиться, как к узлам фрагмента, так и к другим КХП-узлам (как в формуле (12)).

Аддитивная форма записи для свободной энергии системы F имеет формальный вид: это не сумма независимых вкладов, а вклады от конкретных типов узлов, выраженные через унарные и парные функции, самосогласованные по всей системе.

Знание свободной энергии системы F позволяет рассчитать термодинамические функции системы по обычным термодинамическим выражениям [1–3, 5, 42]: $E = -T^2 (\partial(F/T) / \partial T)_{V,N}$ и $S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}$, либо через найденные самосогласованные унарные и парные функции [5, 12, 13]. Таким же образом можно рассчитать и теплоемкости C_V при постоянном объеме $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_{V,N}$, либо поверхностное натяжение [13, 44, 45]. Также необходимо отметить, что в новом подходе должно выполняться условие [11–13, 40] самосогласованности описания равновесных распределений, заданные неявно через взвешивания с функциями θ_k (5) или (10), и со скоростями скоростей элементарных стадий процессов адсорбции и десорбции, учитывающие межчастичные взаимодействия соседей в данной неидеальной системе (см. Приложение 1).

Расширения ФМ + КХП метода

Комбинированный метод ФМ + КХП допускает расширения на многочастичные потенциалы межчастичного взаимодействия и на учет многочастичного характера движений частиц в плотной фазе. Формально процедура перебора всех конфигураций k никак не связана с типами молекулярных параметров, описывающих эти расширения, поэтому полная энергия конкретной конфигурации k может быть представлена как

$$-E_k^M = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) (Q_f + z_{fg} \epsilon_{fg} t_{fg}) +$$

$$+ E_k(\text{lat}) + \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f(\{\sigma(k, g)\})P), \quad (13)$$

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

$$+ \frac{1}{6} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \sum_{\chi=1}^{N_{fr}} \epsilon_{f\hbar\chi} \sigma(k, f) \sigma(k, h) \sigma(k, \chi) + \dots$$

где $a_f(\{\sigma(k, g)\})$ – локальная константа удерживания, зависящая от расположения частиц на всех соседних узлах g , фигурные скобки обозначают полный список соседей g от 1 до z_f для данной конфигурации k , энергия латерального взаимодействия $E_k(\text{lat})$ может включать парные, тройные и т.д. частичные взаимодействия (соответствующие параметры взаимодействия равны ϵ_{fh} ,

$\varepsilon_{fr\chi}$ и т.д.). В сумме по h исключается узел f , а в сумме по χ исключаются узлы f и h , и т.д. Локальные константы удерживания включают в себя учет движений частиц в рамках квази-димерной модели колебаний и геометрической модели учета исключенного объема [12]. Аналогичные изменения КХП уравнений приведены в работах [11, 46].

Другим типом расширения построенных выше выражений является переход к разным типам соседних узлов окаймления, т.е. узел фрагмента может иметь связи с несколькими разными (z_{fg}) узлами КХП. Напомним, что сам фрагмент может быть любым по степени неоднородности его узлов, они отличаются энергетикой связи частица – узел и произвольной топографией своего расположения на фрагменте [11, 47]. В этом случае в формулах (8) (9),

и (12) следует заменить сумму $\sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) z_{fg} \varepsilon_{fg} t_{fg}$ на сумму $\sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_{p \in z_{fg}} \varepsilon_{fp} t_{fp}$, где, как и выше, f, h – узлы фрагмента, g – соседние узлы окаймления относительно узла f , их полное число z_{fg} . Это отличие обусловлено отличием локальных заполнений (2), (3) разных типов соседей p , связанных с узлом f .

Распределенный узел КХП

Из формулы (11) следует, что увеличение размера ФМ должно увеличивать учет не прямых корреляций, тогда как увеличение доли узлов КХП должно их уменьшать. В этом отношении максимальное уменьшение числа узлов КХП должно дать максимальный учет эффектов не прямых корреляций. Минимальное число узлов КХП может быть равно единице $N_{QCA} = 1$, поэтому этот случай рассмотрим отдельно. Учитывая аддитивность вкладов от всех узлов системы в КХП, формально можно предположить существование некоторого распределенного (виртуального) узла КХП, который распределен равномерно по всем узлам фрагмента в виде некоторого внешнего поля. Такая делокализация узла КХП в случае однородного фрагмента означает, что все локальные плотности фрагмента будут одинаковыми: введение узла КХП не будет вызывать различия в состояниях занятости узлов фрагмента, как и в случае полного отсутствия данного узла КХП. В этом отношении введение такого узла можно считать как присутствие калибровочной функции, которая позволяет повысить точность описания распределения частиц в широком диапазоне температур и плотностей [33–35].

Первоначально [33] калибровочные функции были введены при использовании решеточных моделей в качестве “интерполяционного” аппарата: решеточные модели обеспечивают расчет в “промежуточных” областях между известными

решениями, получаемыми точными численными методами. Чтобы в точках точных решений эти решения совпадали с приближенными, вводится калибровочная (подгоночная) функция. В первом приближении достаточно ограничиться точной информацией только о критической точке и в качестве интерполяционного аппарата использовать КХП: оно позволяет быстро проводить расчеты, отражает эффекты прямых корреляций, дает точные результаты в области малых и сильных взаимодействий и обеспечивает качественно верное описание в критической области (лучше, чем в одночастичных приближениях) [33]. Этот подход успешно применялся в разных ситуациях [12, 34–39].

В данном случае трактовка распределенного узла КХП в качестве калибровочной функции для уравнений совместного применения ФМ + КХП позволяет найти ее параметры по известному точному значению критической температуры. Это полностью сохраняет выписанные выше уравнения (8)–(13), но меняет смысл значений молекулярных параметров: теперь каждый узел фрагмента f имеет виртуальную связь КХП с узлом g . Если на фрагменте имеется N_{fr} узлов, то каждый узел f имеет дополнительный вклад в его энергию. Это вводится через одночастичный вклад в энергию узла – добавляется величина равная $\varepsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}$, где энергетический параметр ε имеет свое обычное значение, а число “соседей” z_{fg} можно определить в виде $z_{fg} = K/N_{fr}$, где K – некоторый числовой параметр. Если параметр K имеет смысл числа соседей узла КХП ($K = z$), то $z_{fg} = z/N_{fr}$. В общем случае значение K можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Так при $K = 2$ мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы, а при $K = 0$ вклады КХП узлов отсутствуют – получается переход в выражения исходного ФМ. С учетом указанных выше свойств окаймления, выражение для локальной изотермы единственного виртуального узла g выписывается в прежнем виде уравнения (12), в котором функция неидеальности запишется как $\Lambda_q^K = \prod_{p \in N_{fr}} (S_{gp})^{z_{fg}} = (S_{gp})^K$, в остальном выражение (12) не меняется. Символ соседнего узла p пробегает все узлы фрагмента N_{fr} , поэтому выражение упрощается. Выражения для множителя функции S_{gp} определены в (2) и (12), а формула t_{gp} для соседних пар частиц АА определена в (3). В результате параметрами системы уравнений становятся параметры уравнения КХП (12) – указанный выше параметр K (для числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой Q_g .

Неоднородные системы

Предложенный подход также может быть применен к описанию неоднородных двух- и трехмерных систем с помощью разных вариантов сочетаний областей, описываемых ФМ и узлов, описываемых в КХП. Например, одного большого фрагмента и его КХП-окружения, либо большего по размеру периодического фрагмента, состоящего из реального фрагмента и КХП-окружения, а также ФМ + КХП может быть адаптирован для описания неоднородной переходной области границы раздела фаз. Каждый случай имеет свои особенности, которые надо точнее описать, а это связано с разным заданием топографии решетки. Для учета латеральных взаимодействий можно использовать кластерные ФР, которые характеризуют типы всех узлов внутри рассматриваемого кластера, либо число пар связывающих центральный узел с соседями [11, 12, 29, 47].

Неоднородность системы определяется величинами энергий связи частиц с решеткой Q_q , $1 \leq q \leq t$, t – число типов узлов системы, состоящей из N узлов, $N = N_{fr} + N_{QCA}$. КХП традиционно используется для описания неоднородных систем [11, 12], поэтому обсудим только его взаимосвязь с ФМ. Сам ФМ допускает все комбинации расположений узлов разного типа на малых по размеру фрагментах с произвольными значениями Q_q . Поэтому следует обсудить два варианта неоднородности узлов КХП: общий случай $N_{QCA} > 1$ и $N_{QCA} = 1$. В первом случае каждый КХП-узел отражает локальное свойство неоднородной системы и описывается обычными методами [11, 12]. Во втором случае единственный узел должен отразить все свойства неоднородной системы. Это можно сделать, приписав ему усредненные свойства всей системы, или, что свойства реальной системы выражаются через усредненные ее вклады, отнесенные на один узел. Как обычно вводятся веса функций распределений узлов F_q типа q и их пар F_{qp} для пар узлов типа qp неоднородной системы, нормированные на один узел системы. Степень заполнения узлов θ и парные функции θ_{AA} на неоднородной решетке имеют вид

$$\theta = \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N = \sum_{q=1}^t F_q \theta_q, \quad \theta_{AA} = \sum_{qp=1}^{N_{pair}} F_{qp} \theta_{qp}, \quad (14)$$

где N_{pair} – числа пар связей в системе. Поэтому задача сводится к построению функций F_q и связей между функцией пар F_{qp} и связями z_{qp} между долей узла q и узлами фрагмента p , отвечающим данной топографии неоднородной решетки фрагмента.

По определению функция F_q в (14) есть вклад узлов типа q в распределенный КХП-узел, а для

парных функций описание в рамках слоевых распределений, которые наиболее удобны для решения комбинированным методом, сводится к связи $F_{qp} = F_q d_{qp}$ или $d_{qp} = F_{qp} / F_q = z_{qp} / z_q$, где z_{qp} – число узлов типа p рядом с узлом типа q , z_q – число связей узла типа q . Простейшие примеры построения функций F_q и F_{qp} для систем: ступенчатой поверхности (100) с монокристаллической ступенью и границе граней (100) и (111), а также упорядоченного распределения частиц А при низких температурах, приведены в Приложении 2. Также в Приложении 2 изложены принципы расчета ФМ + КХП неоднородных распределений частиц на границах раздела сосуществующих фаз, которые необходимы для расчета поверхностного натяжения.

В полностью анизотропных ситуациях фрагменты не могут быть замкнуты, и это резко усложняет описание распределений частиц в силу необходимости введения большого числа внешних полей на любой фрагмент, и увеличивает вклад прямых корреляций в общую систему. Поэтому следует подробно анализировать возможность использования ФМ + КХП в конкретных задачах.

Обсуждение и заключение

1. Объединение точного ФМ и приближенного КХП отталкивается от преимуществ каждого из методов (универсальность учета прямых корреляций в КХП и повышение точности учета не прямых корреляций в ФМ). ФМ не позволяет рассматривать большие по размеру системы. Расширение области фрагмента за счет соседних узлов КХП и повышение точности описания распределения частиц с помощью калибровочных функций направлено на повышение точности расчетов по сравнению с КХП за счет учета эффектов не прямых корреляций. Предложенный подход позволяет более точно учесть корреляции между частицами за счет включения не прямых корреляций на участках фрагментов, по сравнению с прямыми корреляциями в КХП.

Совместное их использование позволяет выйти на рассмотрение нового круга задач, которые обычно смотрятся либо менее точными методами (только КХП), либо с помощью калибровочных функций, которые построены на основе информации меньшей точности (только на величинах T_{cr}), чем совместное применение ФМ + КХП, использующее величины T_{cr} и точные расчеты в надкритической области.

Данный подход также ограничен по размерам, как и сам ФМ, тем не менее, даже малые фрагменты позволяют заменить КХП более точными вариантами учета эффектов корреляции. Предложенный подход может быть использован при описании фазовых переходов и границ раздела

фаз, что невозможно в исходном ФМ. Любые условия замыкания узлов фрагмента самих на себя сокращают число внешних полей и упрощают уравнения: неоднородность системы только в одном направлении позволяет значительно шире использовать ФМ + КХП, чем в случае неоднородности в нескольких направлениях. Возможность калибровки фрагмента, практически любого размера, в ФМ + КХП на точное значение $T_{\text{крит}}$ дает преимущества такого подхода по сравнению с ВКМ за счет резкого увеличения быстродействия расчетов, что особенно важно для неоднородных систем.

2. Области приложений ФМ + КХП продиктованы потребностью замены КХП в задачах равновесия и кинетике элементарных стадий. Это потребует проверки выполнения условия самосогласованности для двух- и трехмерных систем. С этой целью в данной работе даны уравнения скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции в Приложении 1, которые обеспечивают условие самосогласованности.

Область применения ФМ + КХП ограничена по своим приложениям по размерам и числу компонентов. Тем не менее, новый метод позволяет распространить точные результаты по критическим температурам в виде концентрационных функций по всему диапазону плотности и вне критической температуры для $s = 2$, а также частично и для $s = 3$, если пользоваться калибровочными функциями. По сути, такая информация необходима для развития любых методов и будет продолжаться постоянно с развитием вычислительной техники (для МД и МК есть свои критерияльные ситуации [12], в которых они не дают правильного ответа).

3. Помимо задач с расчетом фазовых переходов существуют задачи для малого числа частиц, которым также необходимы точные решения. Например, для расчета свойств малых кластеров. Привлечение ФМ и ФМ + КХП для анализа расчета таких систем необходимо, как метод контроля за приближенными методами, также как и в случае макросистем.

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

Приложение 1

Скорости адсорбции–десорбции

Вопрос о самосогласованности описания состояния равновесия и скоростей элементарных стадий был рассмотрен для всех ранее рассмотренных приближений в кластерном подходе [11]. Суть самосогласованности описания состоит в том, что приравнивая скорости элементарных

стадий в прямом и обратном направлениях должны получаться локальные изотермы. Естественно он возникает и в данном приближении, поэтому необходимо построить выражения скоростей элементарных стадий процессов адсорбции и десорбции в ФМ + КХП, учитывающие межчастичные взаимодействия соседей. В данном случае эти локальные уравнения заданы неявно через взвешивание с функциями θ_k (5) или (10). Чтобы удовлетворить условию самосогласованности скорости мономолекулярных ($m = 1$) адсорбции молекул на свободный узел f фрагмента, находящегося в конфигурации k , и десорбции с занятого узла f в той же конфигурации, должны быть выражены следующим образом:

$$v_{ad}(k, f) = PK_{ad}(k, f) \times \exp \left[-\beta \left(E_{ad}(k, f) - \sum_{h \in z_f(fr)} \epsilon_{fh}^* \sigma(k, h) - \sum_{h \in z_{fg}} \epsilon_{fh}^* t_{fh} \right) \right],$$

$$v_{des}(k, f) = K_{des}(k, f) \times \exp \left[-\beta \left(E_{des}(k, f) - \sum_{h \in z_f(fr)} (\epsilon_{fh}^* - \epsilon_{fh}) \sigma(k, h) - \sum_{h \in z_{fg}} (\epsilon_{fh}^* - \epsilon_{fh}) t_{fh} \right) \right],$$

где P – давление, $K_{ad}(k, f)$ и $K_{des}(k, f)$ – предэкспоненты констант скорости адсорбции и десорбции на узле f в конфигурации k , аналогично для энергий $E_{ad}(k, f)$ и $E_{des}(k, f)$ – активации процессов адсорбции и десорбции, ϵ_{fh}^* – энергия взаимодействия активированного комплекса адсорбции в узле f с соседними частицами в узлах h , $h \in z_f(fr)$ – множество соседних узлов h фрагмента центрального узла f фрагмента, $h \in z_{fg}$ – множество соседних узлов h КХП рядом с центральным узлом фрагмента f ; t_{fh} – условная вероятность нахождения частицы на узле h КХП.

Средние скорости процессов адсорбции и десорбции, отнесенных на один узел фрагмента, после усреднения по всем узлам фрагмента N_{fr} и всем его конфигурациям (θ_k – вероятности реализации конфигурации k фрагмента определены в (6)) запишутся в виде

$$v_{ad}(k, f) = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{ad}(k, f) (1 - \sigma(k, f)),$$

$$v_{des}(k, f) = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{des}(k, f) \sigma(k, f).$$

Таким же образом строятся выражения для скоростей двухузельных ($m = 2$) элементарных стадий: для скорости адсорбции имеем:

$$v_{ad}(k, f, h) = PK_{ad}(k, f, h) \times \exp \left[-\beta \left(E_{ad}(k, f, h) - \sum_{\chi \in z_f(fr)-1} \varepsilon_{f\chi}^* \sigma(k, \chi) - \sum_{\chi \in z_{fg}} \varepsilon_{f\chi}^* t_{f\chi} - \sum_{\chi \in z_h(fr)-1} \varepsilon_{h\chi}^* \sigma(k, \chi) - \sum_{\chi \in z_{hg}} \varepsilon_{h\chi}^* t_{h\chi} \right) \right]$$

(аналогично для скорости десорбции) и для их средних значений

$$v_{ad} = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \frac{1}{z_f} \sum_{h \in z_f} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{ad}(k, f, h) \times (1 - \sigma(k, f))(1 - \sigma(k, h)),$$

$$v_{des} = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \frac{1}{z_f} \sum_{h \in z_f} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{des}(k, f, h) \sigma(k, f) \sigma(k, h).$$

Расчет скоростей проводится на базе многочастичных функций распределений $\langle \{y_{fj}\} \rangle$, где множество узлов $\{f\}$ отражает область взаимодействия активированного комплекса и их соседей, выполняемых на основе уравнений (10). Отметим, что эти выражения отражают возможность учета в явном виде внутренних статсумм реагентов и использование многочастичных взаимодействий [11], обсужденных выше.

Приложение 2

Неоднородные системы. В качестве примеров неоднородных систем, рассмотрим функции распределений узлов разного типа: 1) ступенчатую поверхность, 2) границу граней (100)–(111), 3) упорядоченное распределение частиц на $d = 2$ и 3 решетках, и 4) переходную область границы раздела фаз. Для простоты записи используем функции распределения пар в виде d_{qp} (для данных примеров их применение эквивалентно использованию более точных кластерных функций [11, 29, 47])

Ступенчатая поверхность (100). В качестве примера линейного несовершенства рассмотрим поверхность грани (100) с моноатомной ступенью [11, 12], l – длина террасы. Будем различать узлы, примыкающие к ступени (1-й тип) и находящиеся в первом ряду террасы от ступени (2-й тип), остальные узлы являются узлами 3-го типа (без учета краев по длине ступени), $t = 3$. Узлы каждого типа занимают целый ряд, поэтому их доли характеризуются следующими значениями: $F_1 = F_2 = 1/l$, $F_3 = 1 - 2/l$.

Для узлов 1-го и 2-го типов функции d_{qp} представляют долю числа соседних узлов каждого типа к общему числу узлов: $d_{11} = d_{22} = 2/3$, $d_{13} = d_{23} = 1/3$, $d_{12} = d_{21} = 0$. Для узлов 3-го типа следует учесть различия в их расположениях: находятся

ли они рядом с узлами 1-го и 2-го типов или нет. Если узел 3-го типа принадлежит слою, соседнему с узлами 1-го или 2-го типа, то для него доля соседних узлов другого типа равна $1/4$, а так как вероятность попасть в такой слой равна величине $(l-2)^{-1}$ то $d_{31} = d_{32} = [4(l-2)]^{-1}$. Функция d_{33} одинаково определяется из прямого подсчета или балансового соотношений $\sum_{p=1}^t d_{qp} = 1$: $d_{33} = 1 - [2(l-2)]^{-1}$.

Граница граней (111) и (100). Другой пример линейного несовершенства представляет граница граней (100) и (111) [11, 12], которая влияет на свойства узлов в соседних слоях с каждой стороны. Это приводит к пяти типам узлов: 1-й – узлы на грани (111), $z_1 = 6$; 2-й – узлы грани (111) рядом с границей, $z_2 = 6$; 3-й – граничные узлы, $z_3 = 5$; 4-й – узлы грани (100) рядом с границей, $z_4 = 4$; 5-й – узлы грани (100), $z_5 = 4$. Обозначим отношения числа узлов границы к числам узлов на гранях (111) и (100) через $1/b$ и $1/l$, тогда $F_1 = (b-1)/\sigma$, $F_2 = F_3 = F_4 = 1/\sigma$, $F_5 = (l-1)/\sigma$, где $\sigma = b + l + 1$. В пределах каждого слоя все узлы имеют одинаковое окружение.

В каждом слое все узлы имеют одинаковое окружение. В слоях 2–4, как и выше, функции d_{qp} представляют отношение чисел соседних узлов разного типа к общему числу соседних узлов $d_{21} = d_{22} = d_{23} = 1/3$, $d_{32} = d_{33} = 2/5$, $d_{34} = 1/5$, $d_{44} = 1/2$, $d_{43} = d_{45} = 1/4$. Для узлов 1-го и 5-го типов следует учесть возможность нахождения рядом узлов типа 2 и 4. Узлы 1-го типа в слое 1 имеют по два соседа типа 2, т. е. вероятность равна $1/3$, а так как вероятность попасть в этот ряд, оставаясь среди узлов 3-го типа, равна $(b-1)^{-1}$, то $d_{12} = [3(b-1)]^{-1}$; аналогично подсчитывается функция $d_{54} = [4(l-1)]^{-1}$. Как и выше, несложно определить число соседних связей “11” и “55”, это дает $d_{11} = (3b-4)/(3b-3)$, $d_{55} = (4l-5)/(4l-4)$.

Упорядочение двух взаимопроникающих подрешеток. Первую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно свободны, обозначим через γ . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами γ -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных в [11] функций распределений узлов разного типа: $F_\alpha = F_\gamma = 1/2$, и $d_{\alpha\gamma} = d_{\gamma\alpha} = 1$. Обозначим через θ_σ ($\sigma = \alpha, \gamma$) вероятность заполнения узлов типа σ . Полная изотерма запишется как $\theta = (\theta_\alpha + \theta_\gamma)/2$, где θ_σ определяется из системы уравнений (12):

$$y = \frac{\theta_\alpha}{1 - \theta_\alpha} (1 + t_{\alpha\gamma} x)^z = \frac{\theta_\gamma}{1 - \theta_\gamma} (1 + t_{\gamma\alpha} x)^z,$$

где $x = \exp(-\beta\epsilon) - 1$, и $t_{\alpha\gamma} = \theta_{\alpha\gamma}/\theta_{\alpha}$, $\theta_{\alpha\gamma} = 2\theta_{\alpha}\theta_{\gamma}/(\delta + b)$,
 $\delta = 1 + x(1 - \theta_{\alpha} - \theta_{\gamma})$, $b = (\delta^2 + 4x\theta_{\alpha}\theta_{\gamma})^{1/2}$.

Плоская граница сосуществующих фаз. Граница раздела фаз представляет собой неоднородную область, которую будем описывать в виде последовательности из k монослоев [13]. В этом случае каждый монослой имеет $F_q = 1/k$, а функции d_{qp} выражаются через числа связей между узлами в слое p и слоем q для каждого монослоя z_{qp} : $d_{qp} = z_{qp}/z$, или $z = \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}$. Эта граница находится между паровой и жидкой фазами, свойства которых, в том числе и плотности сосуществующих фаз, считаются известными. Эти фазы формируют граничные условия для плотностей переходной области, которую будем моделировать ФМ + КХП. Для торцов решеточной структуры заданы химический потенциал и плотности. Через них задаются внешние поля для узлов фрагмента, все узлы в торце испытывают одинаковое влияние внешнего поля. В общем случае величина k больше размера m , который допускается ФМ для прямого расчета, поэтому нужно вводить разбиение k на ряд более коротких фрагментов и искать условия их согласования, чтобы получить общий профиль границ.

Рассмотрим узлы фрагмента вдоль длинной оси m , а узлы вдоль короткой оси $n = 2$ или 3 замкнем циклически с образованием квазицилиндрической решеточной структуры. Проиллюстрируем процедуру построения профиля на примере согласования описания длинного фрагмента ($n \times m$) и двух фрагментов ($n \times m/2$). Длинный фрагмент рассчитывается по двум граничным условиям, заданным для слоев $q = 1$ и $q = m$. Решение на профиль получается в результате итераций внутренних состояний фрагмента при жестких фиксированных граничных значениях θ_0 для жидкости и θ_{m+1} для пара, формирующих внешние поля для слоев переходной области, примыкающих к областям жидкости θ_1 и пара θ_m .

При переходе к коротким фрагментам дополнительно появляется необходимость согласования плотностей между слоями $q = m/2$ и $q = 1 + m/2$. В этом случае слой $1 + m/2$ служит внешним полем для слоя $m/2$, и наоборот слой $m/2$ служит внешним полем для слоя $1 + m/2$. Общая итерация осуществляется до получения предельного распределения профилей в двух малых фрагментах при тех же конечных значениях на границах θ_0 для жидкости и θ_{m+1} для пара в ходе поиска промежуточных плотностей для слоев $m/2$ и $1 + m/2$.

Аналогичным образом осуществляется поиск профиля при большем числе разбиения области k . Начальные приближения в данной итерационной процедуре можно брать через грубые оценки или по предварительному расчету профиля в ана-

логичной постановке для КХП. Сравнение двух профилей полного и двух меньших фрагментов при условии $\mu = \text{const}$ для внутренних узлов фрагментов в обоих случаях продемонстрирует насколько они будут отличаться между собой. Таким же путем можно рассматривать любые протяженные переходные области на границах раздела фаз через заданные плотности сосуществующих фаз, если использовать нужно число мелких фрагментов. Отметим, что здесь одновременно используются обе версии комбинации ФМ + КХП с общим виртуальным узлом для сосуществующих фаз пар–жидкость и через внешние поля в сечениях переходной области границы раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 773 с.
2. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1 и 2. 1148 с.
3. *Гуришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
4. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
5. *Хилл Т.Л.*, Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. М.: Изд. иностр. лит., 1960. 485 с.
6. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
7. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.
8. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.
9. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. В печати.
10. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
11. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
12. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
13. *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.)
14. *Nicolson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Academ. Press, 1982.
15. Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics, Ed. by K. Binder, Berlin: Springer-Verlag, V. 7, 1979; V. 36, 1984.
16. Molecular dynamics simulation of statistical mechanics systems / Eds. G. Ciccotti, W.G. Hoover, Amsterdam: North – Holland, 1986. 610 p.

17. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996. 334 с.
18. *Jorgensen W.L.* Monte Carlo simulations for liquids. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* // Schleyer P.V.R., Ed./ New York: Wiley. 1998. P. 1754.
19. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press. 2002.
20. *Kier L.B., Seybold P.G., Cheng C.-K.* Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. Dordrecht: Springer. 2005.
21. *Evans D.J., Morriss G.P.* Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids, Second Edition, Cambridge: University Press, 2008.
22. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
23. *Хониг Дж.* // Межфазная граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 316.
24. *Kikuchi R.* // *Phys. Rev.* 1950. V. 79. P. 718.
25. *Kikuchi R.* // *Ibid.* 1951. V. 81. P. 988.
26. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237
27. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
28. *Товбин Ю.К.* // *Химическая физика.* 1996. Т. 15. № 2. С. 75–98.
29. *Tovbin Yu.K.* // *Langmuir.* 1997. V. 13. No. 5. P. 1979.
30. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 5. С. 870.
31. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 123.
32. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В., Вотяков Е.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 542.
33. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
34. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 9. С. 1531.
35. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
36. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 8. С. 1472.
37. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 488.
38. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Там же. 2006. Т. 80. № 12. С. 2250.
39. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1527.
40. *Tovbin Yu.K.* // *Progress in Surface Science.* 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
41. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., Macelroy J.M.D., Roche A.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 5713.
42. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
43. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. В печати.
44. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963..
45. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. [J. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford Univ., Oxford, UK, 1978).]
46. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
47. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 845.