

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12 + 536.77

РАСЧЕТ КРИВЫХ РАССЛАИВАНИЯ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА  
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФРАГМЕНТНЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Е. С. Зайцева<sup>а</sup>, Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Проведено численное исследование влияния роли непрямых корреляций взаимодействующих ближайших частиц на характеристики кривых расслаивания, рассчитываемых в рамках модели решеточного газа, при совместном использовании фрагментного метода (ФМ) и квазихимического приближения (КХП). ФМ дает точный расчет статсумм конфигурационных вкладов молекул на малом фрагменте, включающий непрямые корреляции. Влияние частиц, описываемых в КХП, на состояние занятости узлов фрагмента учитывается через локальные внешние поля. Использована версия комбинированного ФМ + КХП-подхода, рассматривающего внешние поля в качестве калибровочной функции, обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом непрямых корреляций во всей области плотностей и температур. Получено, что учет непрямых корреляций изменяет вероятности образования малых ассоциатов и уменьшает критическую температуру фазового перехода расслаивания. Расчеты проведены для плоской квадратной решетки, для которой возможно сопоставление критической температуры с точным значением Онсагера, а также для кубической решетки. Результаты расчета сопоставлены с аналогичными кривыми в КХП, в котором учитываются только прямые корреляции.

*Ключевые слова:* модель решеточного газа, непрямые корреляции, квазихимическое приближение, фрагментный метод, кривая расслаивания, критическая температура

DOI: 10.31857/S0044453721060303

Проблема корректного расчета свойств неидеальных систем остается одной из наиболее сложных задач теории физической химии. Этому вопросу посвящено много работ в статистической термодинамике [1–4]. Среди них особое место занимают работы, в которых получены точные решения, являющиеся исключительными случаями в задачах многих взаимодействующих тел [2, 5–9]. В основном, приходится использовать приближенные методы учета взаимодействия между частицами, и точные решения служат проверкой их корректности.

В работе [10] дан анализ состояния вопроса по получению квазиточных результатов в рамках модели решеточного газа [2–11] с помощью приближенных методов и главное внимание было уделено фрагментному методу (ФМ) [12–14], который представляет собой прямой расчет статсумм малых систем. Предложенный в [12] путь совместного использования ФМ и квазихимического приближения (КХП) учета взаимодействий между частицами был разработан и представлен как общий метод анализа квазиточных решений. Объединение точного и приближенного методов

отталкивается от преимуществ каждого из них (универсальность учета прямых корреляций в КХП и повышение точности учета непрямых корреляций в ФМ). ФМ не позволяет рассматривать большие по размеру системы.

Расширение области системы за счет соседних узлов КХП и повышение точности описания распределения частиц с помощью калибровочных функций направлено на повышение точности расчетов по сравнению с прямыми корреляциями в КХП за счет учета эффектов непрямых корреляций на участках фрагмента. Предложенный ФМ + КХП-подход также ограничен по размерам, как и сам ФМ, тем не менее, даже малые фрагменты позволяют заменить КХП более точными вариантами учета эффектов корреляции. Новый подход может быть использован при описании фазовых переходов и границ раздела фаз, что невозможно в ФМ из-за ограниченности числа узлов системы.

В данной работе впервые излагаются результаты численного анализа комбинированного метода ФМ + КХП учета взаимодействия между частицами. Внимание уделяется двум вопросам: роли

непрямых корреляций при описании вероятностей малых ассоциатов/кластеров и кривым расслаивания пар–жидкость. В первом случае ФМ + КХП необходим для анализа расчета свойств малых кластеров, как метод контроля за приближенными методами, также как и в случае макросистем. Во втором случае ФМ + КХП позволяет выйти на исследование фазовых диаграмм.

В обеих ситуациях увеличивается точность учета эффектов корреляции между взаимодействующими частицами. В КХП учитываются только прямые корреляции, что приводит к завышенной оценке величины критической температуры:  $(\beta\epsilon)_c = 1.386$  вместо  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  в точном решении Онсагера для плоской ( $d = 2$ ) квадратной решетки с числом ближайших соседей  $z = 4$  [5–7, 9] (здесь  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $\epsilon$  – параметр взаимодействия ближайших соседей).

Для кубической решетки ( $d = 3$ ,  $z = 6$ ) также есть точная оценка [8]  $(\beta\epsilon)_c = 0.886$  вместо  $(\beta\epsilon)_c = 0.810$  в КХП. В работе используется только один вариант ФМ + КХП с подключением одного дополнительного узла КХП к  $N_{fr}$ -узлам фрагмента, что можно трактовать как подключение к ФМ калибровочной функции [10]. Роль калибровочных функций состоит в учете дальних корреляций, точное описание которых заменено на аппроксимацию известных точных теоретических или экспериментальных данных [15–17]. В данной работе также излагаются основы алгоритмической реализации метода ФМ + КХП для расчета характеристик равновесно распределенных частиц системы.

### МЕТОДИКА АНАЛИЗА

#### Комбинированный метод ФМ + КХП

Рассматривается система, состоящая из  $N_{fr}$ -узлов фрагмента и одного виртуального распределенного узла, заполнение которого описывается с помощью КХП. Каждый узел фрагмента может быть свободен или занят частицей. Состояние заполнения всех узлов фрагмента рассматривается как одна квазичастица, имеющая конфигурацию  $k$ . Это состояние задается функцией  $\sigma(k, f)$  равной нулю или единице, если узел  $f$  в данной конфигурации  $k$  свободен или занят, где  $1 \leq f \leq N_{fr}$  [18]. Всего имеется разных  $B = 2^{N_{fr}}$ ,  $1 \leq k \leq B$ , конфигураций. Вероятность того, чтобы найти  $k$ -ую конфигурацию частиц на фрагменте принимает форму [12–14]

$$\theta_k = \exp(-\beta E_k)/Q,$$

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

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

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

$$+ \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f P),$$

здесь сумма по  $f$ , перечисляя все узлы фрагмента, определяет конфигурацию  $k$ ,  $Q_f$  – энергия связи частицы с решеткой в узле  $f$ ,  $E_k$  – полная энергия молекул в данной конфигурации, функция  $\sigma(k, f)$  равна нулю или единице, если узел  $f$ ,  $1 \leq f \leq N_{fr}$ , в данной конфигурации  $k$  свободен или занят;  $f$  и  $h$  нумеруют узлы фрагмента, второе слагаемое есть энергия латеральных взаимодействий частиц в конфигурации  $k$  (отсутствие частиц в соседних узлах  $f$  и  $h$  дает нулевой вклад); штрих в сумме по  $h$  исключает узел  $f$ ; символ  $g$  обозначает распределенный узел, описываемый в КХП,  $z_{fg}$  – число связей между узлом  $f$  и узлом  $g$ , зацепление заселенности узлов ФМ и КХП реализуется через условные вероятности для парных функций  $t_{fg}$ ;  $Q$  – статистическая сумма системы.

Концепция квазичастиц подразумевает, что смесь квазичастиц идеальна, и все термодинамические и кинетические функции вычислены уравнениями для идеальных смесей [18]. Концентрация квазичастицы определяется как

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

Все дальнейшие операции усреднения по конфигурациям выражаются через вероятности  $\theta_k$ .

Локальная плотность узла  $\theta_f$ ,  $1 \leq f \leq N_{fr}$  и средняя плотность фрагмента  $\theta_{fr}$  запишутся как  $\theta_f = \sum_{l=1}^B \sigma_{f,l} \theta_l$  и  $\theta_{fr} = \sum_k n_k \theta_k / N_{fr}$ , где через  $n_k$  обозначено число занятых узлов на фрагменте. Формулу для средней плотности фрагмента  $\theta_{fr}$  можно также записать как  $\theta_{fr} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N_{fr}$ , тогда средняя плотность системы выражается по формуле для обычных неоднородных систем [11, 12] в виде

$$\theta_{sys} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N + \theta_g / N, \quad N = N_{fr} + 1.$$

Эта запись отражает заполнение каждого узла системы. Выражение локальной изотермы для узла  $g$  имеют вид:

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

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

$$t_{gf} \equiv t_{gf}^{AA} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = 2\theta_f^A / [\delta_{gf} + b_{gf}],$$

$$\delta_{gf} = 1 + x_{gf}(1 - \theta_f - \theta_g),$$

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

где  $\theta_g \equiv \theta_g^A$  – вероятность заполнения узла  $g$  частицей  $A$ ,  $\theta_g^V = 1 - \theta_g$  – локальная доля вакансий;  $\theta_{gf}^{in}$  – вероятность нахождения частицы  $i$  на узле  $g$  и частицы  $n$  на узле  $f$ ;  $t_{gf}$  – условная вероятность нахождения частицы  $A$  рядом с другой частицей  $A$ . Здесь символ соседнего узла  $f$  пробегает всех соседей  $z_g$  узла  $g$ . В формуле (8) имеет место соотношение  $t_{gf} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = \theta_f^A t_{fg} / \theta_g^A$ , следующее из естественной симметрии  $\theta_{gf}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}$ , что определяет связь между заполнениями узлов  $f$  фрагмента и КХП  $g$ .

Рассматриваемая делокализация узла КХП в случае однородного фрагмента означает, что все локальные плотности фрагмента одинаковые, как и в случае отсутствия данного узла КХП. Поэтому введение такого узла можно считать как введение калибровочной функции, которая позволяет повысить точность описания распределения частиц в широком диапазоне температур и плотностей [10]. Трактовка распределенного узла КХП в качестве калибровочной функции для уравнений совместного применения ФМ + КХП позволяет найти ее параметры по известному точному значению критической температуры. Каждый узел  $f$  фрагмента имеет дополнительный вклад в его энергию от узла КХП  $g$ . Это вводится через одночастичный вклад в энергию узла – добавляется величина равная  $\epsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}$ , где энергетический параметр  $\epsilon$  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 число  $K$  можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Очевидно, если  $K = 2$ , то мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы. При  $K = 0$  вклады КХП-узлов отсутствуют и мы получаем переход к выражениям для исходного ФМ. С учетом этого, выражение для локальной изотермы единственного виртуального узла  $g$  выписывается в прежнем виде уравнения (1), в котором функция неидеальности запишется как  $\Lambda_g = \prod_{f \in N_{fr}} (S_{gf})^{z_{fg}} = (S_{gf})^K$ , поэтому выражение (1) упрощается. В результате параметрами системы уравнений становятся параметры уравнения КХП (1) – указанный выше параметр  $K$  (для

числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой  $Q_g$ .

#### Алгоритм и условия расчета

При проведении расчетов функция  $\sigma(k, f)$  задавалась в виде массива нулей и единиц по формуле  $\sigma(k, f) = \text{остаток от деления } \text{int}\{(k-1)/2^{f-1}\}$  на 2, где  $f$  номер узла фрагмента [19]. При этом  $k$ -я строчка массива определяет состояние занятости узла в конфигурации  $k$ . Например, для  $N_{fr} = 4$  пятая строка массива  $\sigma(k, f)$  имеет вид (0010), что означает наличие в конфигурации  $k = 5$  занятого частицей узла  $f = 3$ , а остальные узлы – свободны.

Для ускорения расчетов вместо указанной формулы для  $\sigma(k, f)$  можно пользоваться двоичным представлением десятичных чисел  $(k-1)$ ,  $1 \leq k \leq B$ , в котором каждая цифра 0 или 1 с порядковым номером  $f$ , отсчитываемым справа налево, задает состояние  $\sigma(k, f)$ . Если в первом случае нам для каждого узла  $f$  нужно использовать формулу с выделением остатка, то во втором случае одна операция переводит десятичное число  $(k-1)$  в бинарную строчку, которая содержит ту же информацию, что формула (это программа сделает быстрее). Например, для  $N_{fr} = 4$  и конфигурации  $k = 5$  двоичное представление десятичного числа  $(k-1) = 4$  имеет вид (0100), где цифры нумеруем справа налево. Тогда мы также получаем, что в конфигурации  $k = 5$  частицей занят узел  $f = 3$ , а остальные свободны. Преимущество этого описания заключается в том, что можно без перебора узлов  $f$  осуществлять операции над значениями  $\sigma(k, f)$  сразу для всех узлов  $f$  для заданной конфигурации  $k$  посредством операций над двоичными числами, являющихся представлением десятичных  $(k-1)$ . Метод позволил без больших затрат времени рассчитать фрагменты до  $N_{fr} = 30$  на обычном персональном компьютере.

Использованные в работе энергии отсчитаны от связанного состояния атомов, т.е. притяжению отвечает положительный знак, а отталкиванию отрицательный. В представленных ниже результатах потенциал решетки в узлах систем  $Q_f$  отсчитывался либо от 0, либо от  $\beta Q_f / \epsilon = 22$  (что формально отвечает изотермам адсорбции). В последнем случае изотермы имеют параллельный сдвиг по давлению к меньшим величинам по сравнению с  $Q_f = 0$ , но фазовые диаграммы не зависят от этого сдвига по давлению.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

*Надкритические температуры.* ФМ не позволяет получить расслаивание фаз, поэтому простейшая ситуация для анализа влияния не прямых

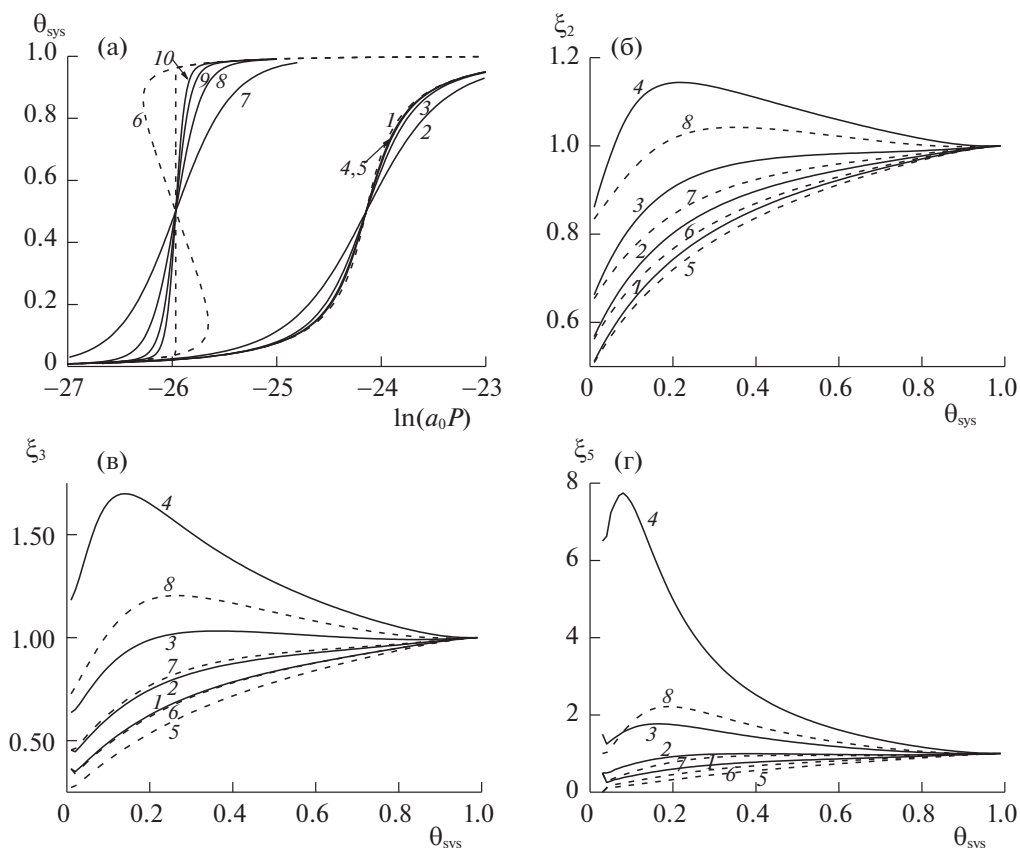


Рис. 1. Изотермы плотности (а) и корреляторов второго (б), третьего (в) и пятого (г) порядков. Обозначения см. текст.

корреляций соответствует надкритической области температур. На рис. 1 приведены кривые изотерм, а также корреляторы порядка  $n = 2, 3$  и  $5$  полученные в разных приближениях ФМ и КХП для квадратной решетки  $z = 4, d = 2$  при  $\beta Q_f/\epsilon = 22$ .

Изотермы на рис. 1а представлены пунктирными кривыми по расчетам в КХП (1, 6) и сплошными кривыми ФМ для фрагментов  $2 \times 2$  (2 и 7),  $3 \times 3$  (3 и 8),  $4 \times 4$  (4 и 9) и  $5 \times 5$  (5 и 10) в широкой области флюида от разреженного пара до плотного флюида для температуры  $\tau = 1.3$  (1–5),  $\tau = T/T_c(\text{КХП}), T_c(\text{КХП})$  – критическая температура в КХП. (Для сопоставления также приведены

изотермы в подкритической области при  $\tau = 0.7$  (6–10)).

Из рис. 1а видно, что увеличение фрагмента в размере меняет угол наклона  $\gamma$  изотермы в точке  $\theta = 0.5$  при неизменном давлении в ней. Для количественного сопоставления изотерм в разных способах расчета воспользуемся величиной тангенса угла наклона изотермы  $\text{tg } \gamma \equiv \text{tg}(\gamma)_{\theta=0.5}$  при плотности  $\theta = 0.5$ , отчет угла  $\gamma$  идет от наклона к оси плотности. Для кривых на рис. 1а имеем значения  $\text{tg } \gamma$  показанные в табл. 1.

С ростом размера фрагмента при температуре  $\tau = 1.3$  угол наклона изотермы уменьшается и создается впечатление, что он приближается к углу наклона для КХП. Однако эта тенденция обусловлена двумя разными факторами. Увеличение размера фрагмента увеличивает только учет эффектов корреляции, что приводит к уменьшению угла, а для КХП данная область температур уже достаточно близка к критической температуре в данном приближении, что приводит к существенному уменьшению угла вблизи  $T_c$  (КХП). Влияние температуры при расчете в ФМ для фрагментов  $3 \times 3$  и  $4 \times 4$  и в КХП на угол наклона показан в табл. 2.

Таблица 1. Тангенс угла наклона  $\gamma$  изотермы в КХП и ФМ для фрагментов  $m \times m$

$m \times m$	$\text{tg } \gamma$ при $\tau = 0.7$	$\text{tg } \gamma$ при $\tau = 1.3$
КХП	-1.04	0.68
$2 \times 2$	1.09	1.54
$3 \times 3$	0.50	1.04
$4 \times 4$	0.29	0.88
$5 \times 5$	0.19	0.83

При высоких температурах три кривые дают достаточно близкие значения углов наклона изотермы в КХП и ФМ  $3 \times 3$  и  $4 \times 4$ . Причем  $\text{tg } \gamma$  ФМ  $3 \times 3 > \text{tg } \gamma$  ФМ  $4 \times 4 > \text{tg } \gamma$  КХП. Данная тенденция сохраняется с уменьшением температуры, пока изотерма не входит в область влияния критической точки. Расхождение между  $\text{tg } \gamma$  (ФМ  $4 \times 4$ )  $> \text{tg } \gamma$  КХП резко увеличивается в области от  $\tau = 1.5$  в ходе резкого уменьшения  $\text{tg } \gamma$  КХП.

В то же время следует учитывать, что и ФМ является вблизи критической области приближенным методом, в котором могут проявляться дальние корреляции. Это демонстрируют данные для  $\tau = 0.7$  в табл. 1. В подкритической области углы наклонов достаточно заметно отличаются от вертикального положения секущей и, тем более, от отрицательного угла наклона изотермы. Здесь даже расчет для фрагмента  $5 \times 6$  приводит к углу  $\text{tg } \gamma$  (ФМ  $5 \times 6$ ) = 0.16.

Более детально отличие эффектов не прямых корреляций от прямых корреляций в КХП представляют собой отношения корреляторов разной размерности. Корреляторы порядка  $n$  определяются как средние величины по фрагменту  $\theta_{(n)} = \sum_{k=1}^B N_{(n)}^A(k) \theta_k / N_{(n)}$ , где  $N_{(n)}^A(k)$  – число групп из  $n$  соседних занятых узлов фрагмента для его конфигурации  $k$ ,  $N_{(n)}$  – число групп из  $n$  числа соседних узлов во фрагменте. Так как фрагмент однороден, то достаточно рассчитывать корреляторы, построенные на одном центральном узле и на его  $(n-1)$  узлах окружения. Когда имеются разные способы расположений соседних узлов вокруг центра (неприводимые конфигурации [11]), то здесь по ним проводится дополнительное усреднение. Так для тройного коррелятора  $\theta_{(3)} = \theta_{fG(f)}^{AAA} = \sum_{k=1}^B N_{fG(f)}^{AAA}(k) \theta_k / 6$ , где функция рассчитывается на конкретном центральном узле  $f$  и его полном окружении  $G(f)$ . То есть рассматривается полное окружение центрального узла с двумя соседними узлами, чтобы учесть разное расположение трех соседних узлов системы. Всего вариантов комбинации трех узлов 6, поэтому в знаменателе 6.

Роль размера фрагмента и выявление роли не прямых корреляций в изотермах демонстрируют величины  $\xi_n$ , представляемые в нормированном виде через отношения корреляторов  $\xi_n = \theta_{(n)}(\text{ФМ}) / \theta_{(n)}(\text{КХП})$  в сопоставляемых приближениях ФМ и КХП.

На рис. 1б,в,г представлены для ФМ изотермы корреляторов парного (рис. 1б), третьего (рис. 1в), и пятого (рис. 1г) порядков, нормированных на соответствующие значения корреляторов в КХП, при  $\tau = 2.5$  (1 и 5), 2.1 (2 и 6), 1.7 (3 и 7) и 1.3 (4 и 8) для фрагментов  $3 \times 3$  (сплошные линии 1–4) и  $4 \times 4$  (пунктирные линии 5–8). При высоких

**Таблица 2.** Тангенс угла наклона  $\gamma$  изотерм в разных приближениях

$\tau$	$\text{tg } \gamma$ КХП	$\text{tg } \gamma$ ФМ $3 \times 3$	$\text{tg } \gamma$ ФМ $4 \times 4$
2.5	2.06	2.11	2.07
2.3	1.92	1.98	1.94
2.1	1.75	1.83	1.78
1.9	1.55	1.67	1.60
1.7	1.32	1.48	1.39
1.5	1.04	1.27	1.16
1.3	0.68	1.04	0.88
1.1	0.25	0.82	0.62

температурах  $\tau = 2.5$  (1 и 5) и 2.1 (2 и 6) отношение корреляторов  $\xi_n$  монотонно возрастает с ростом плотности, стремясь к единице при полном заполнении системы, когда результаты по КХП и ФМ совпадают. С убыванием температуры отношения  $\xi_n$  растут и при низких температурах  $\tau = 1.7$  (3 и 7) и 1.3 (4 и 8) корреляторы изменяются с образованием максимума, сохраняя стремление к единице при больших плотностях, но уже стремление сверху. Чем выше порядок корреляторов, тем выше максимум значения их отношения: на рис. 1г максимум самый большой. Это показывает, как с ростом порядка корреляторов растет расхождение между ФМ и КХП. Данное различие еще больше возрастает при стремлении к критической изотерме сверху (например, при  $\tau = 1.1$  максимум на поле 1г будет порядка 32 вместо 8!).

#### *Влияние параметров калибровочных функций*

Совместное использование ФМ + КХП позволяет получить петлю на изотерме, которая отвечает кривым типа ван-дер-Ваальса, и из анализа петли можно определить сосуществующие плотности разреженной и плотной фаз. Зная сосуществующие плотности при каждой температуре, построим кривую расслаивания в рамках обсуждаемой модели. Уравнения модели содержат два молекулярных параметра, относящиеся к характеристикам распределенного узла КХП, которые фактически являются параметрами калибровочной функции: величина  $K$  (для числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой  $Q_g$  (1). На рис. 2 приведены примеры влияния этих параметров на изотермы (поля 2а и 2в) и кривые расслаивания (поля 2б и 2г) для фрагмента  $3 \times 3$ . На всех полях приведены аналогичные значения в КХП (пунктирная линия) и аналогичные изотермы в ФМ (точечная линия).

На рис. 2а построены изотермы плотности фрагмента (1–3) (сплошные линии) и плотности виртуального узла (4–6) (пунктирные линии) для ФМ + КХП на фрагменте  $3 \times 3$ , полученные при

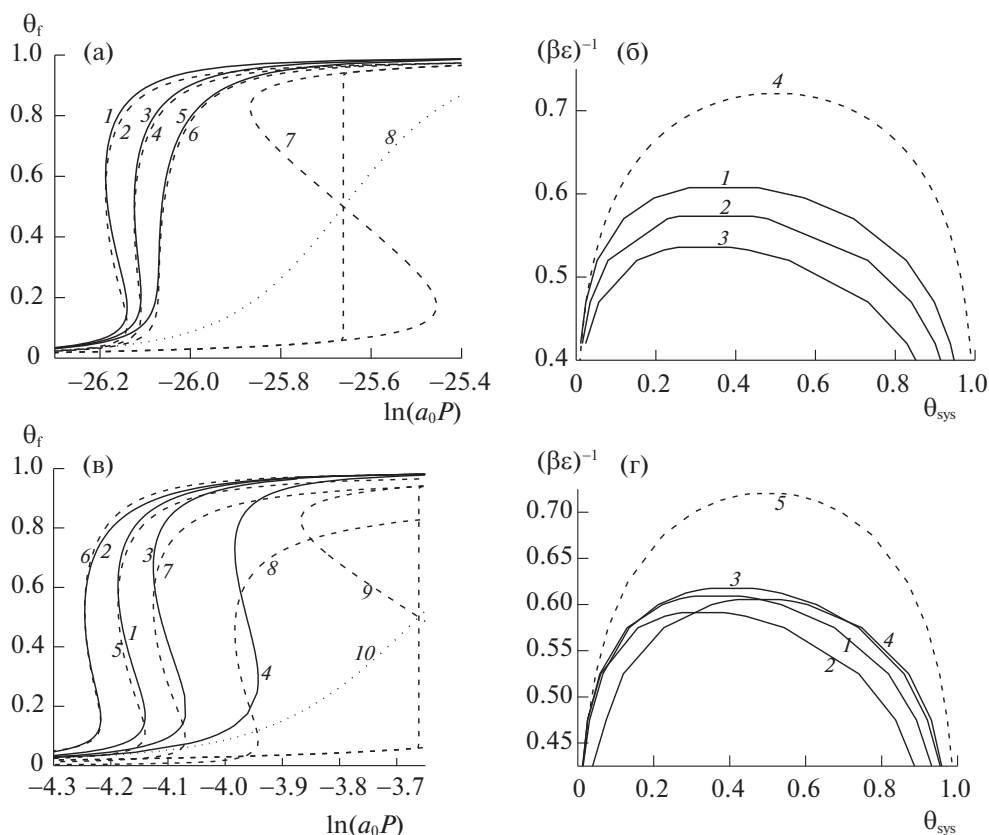


Рис. 2. Изотермы (а, в) и фазовые диаграммы (б, г) в ФМ + КХП.

$K = 4$  (1, 4), 3.5 (2, 5) и 3 (3, 6), а также изотерма с секущей в КХП (пунктирная кривая 7) и изотерма ФМ (точечная кривая 8) при  $\beta Q_f/\epsilon = 22$ . С уменьшением  $K$  уменьшается к.ч. виртуального узла, поэтому уменьшаются его заполнения.

На поле 2б показаны соответствующие фазовые диаграммы для ФМ + КХП на фрагменте  $3 \times 3$  при тех же параметрах  $K$  для фрагмента  $3 \times 3$  и в КХП (пунктир). Локальные плотности узлов фрагмента и КХП отличаются между собой за счет различий в учете непрямых корреляций. В целом, хотя отличия между локальными плотностями не очень велики, кривые расслаивания отличаются по  $T_c$  значительно. Отметим, приближенный характер получаемых кривых расслаивания (кривая 3) может иметь температуру выше точного решения Онсагера, которой соответствует величина  $(\beta\epsilon)_c^{-1} = 0.567$ . Поэтому кривая (3), имеющая температуру ниже данной величины, отвечает нефизическому значению.

На рис. 2в показаны изотермы плотности фрагмента (1–4) при  $Q_f = 0$  и плотности виртуального узла (5–8) для ФМ + КХП с потенциальной энергией для виртуального узла  $Q_g = 0$  (1, 5),  $1/3\epsilon$  (2, 6),  $-1/3\epsilon$  (3, 7) и  $-\epsilon$  (4, 8), а также КХП

(пунктирная кривая с секущей 9) и ФМ (точечная кривая 10), при  $K = 4$ .

Локальные плотности узлов фрагмента и виртуального узла отличаются между собой за счет различий в учете непрямых корреляций. В варианте  $Q_g = 1/3\epsilon$  (2, 6) локальные изотермы для фрагмента и виртуального узла ближе всего между собой. Тогда как для вариантов  $Q_g = 0$  (1, 5) и  $2/3\epsilon$  (3, 7) эти отличия более заметны. Здесь следует учитывать, что вклад от виртуального узла быстро уменьшается с ростом размера фрагмента.

На рис. 2г показаны фазовые диаграммы для ФМ + КХП с потенциальной энергией для виртуального узла  $Q_g = 0$  (1),  $1/3\epsilon$  (2),  $-1/3\epsilon$  (3) и  $-\epsilon$  (4), а также КХП (пунктирная кривая 5). Увеличение притяжения  $Q_g > 0$  смещает кривую расслаивания влево и увеличивает ее асимметрию за счет уменьшения величины критического заполнения  $\theta_c$ . Отталкивание между решеткой и частицей  $Q_g < 0$  увеличивает  $\theta_c$ .

*Квазиточные кривые расслаивания*

На рис. 3а–в показаны кривые расслаивания для трех фрагментов  $2 \times 2$  (рис. 3а),  $3 \times 3$  (рис. 3б)

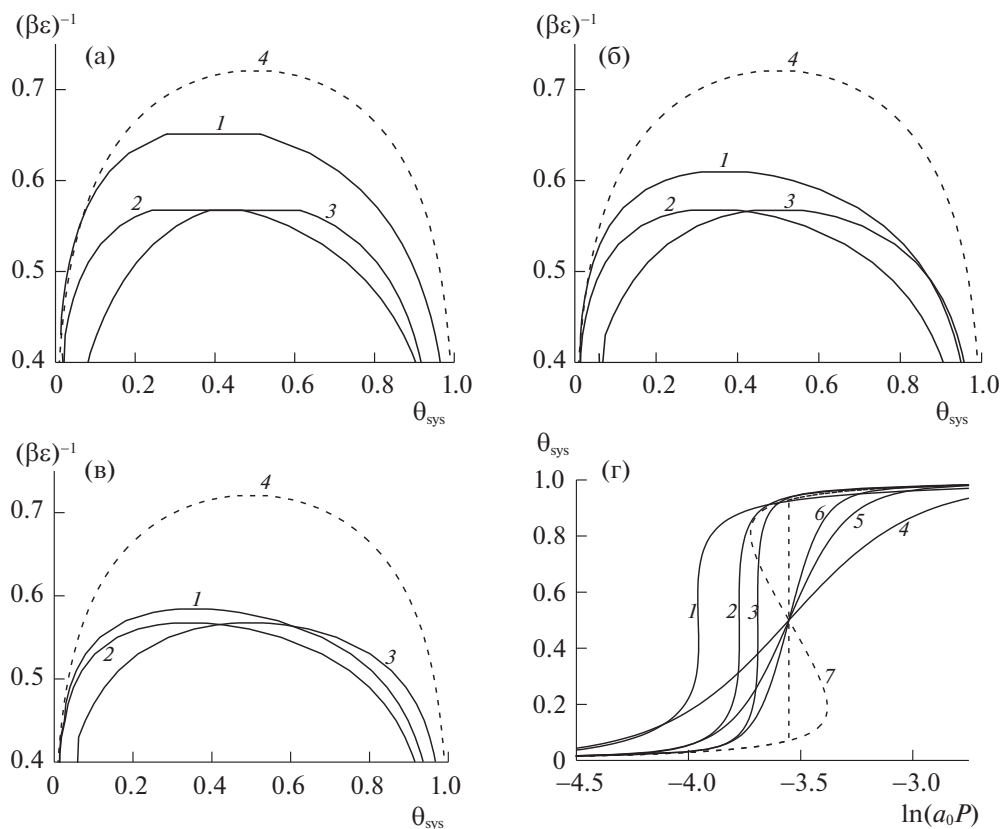


Рис. 3. Фазовые диаграммы (а–в) и изотермы (г) в ФМ + КХП с калибровкой.

и  $4 \times 4$  (рис. 3в), сопоставляемые с расслаиванием в КХП (пунктирные линии).

На рис. 3а–в кривые расслаивания 1 отвечают  $K = 4$ ,  $Q_g = 0$ . С увеличением размера фрагмента величина  $T_c$  уменьшается, приближаясь к точному значению: фрагмент  $2 \times 2$   $(\beta\epsilon)_c = 1.536$ ,  $\theta_c = 0.396$ , фрагмент  $3 \times 3$   $(\beta\epsilon)_c = 1.642$ ,  $\theta_c = 0.368$ , фрагмент  $4 \times 4$   $(\beta\epsilon)_c = 1.712$ ,  $\theta_c = 0.355$ .

Кривые 2 отвечают значениям  $K = 3.07$ ,  $\theta_c = 0.358$  ( $2 \times 2$ ),  $K = 3.39$ ,  $\theta_c = 0.342$  ( $3 \times 3$ ) и  $K = 3.69$ ,  $\theta_c = 0.343$  ( $4 \times 4$ ) калиброванным под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  при  $Q_g = 0$ . С ростом размера фрагмента величина параметра  $K$  стремится к своему значению  $K = z = 4$ .

Кривые 3 отвечают калиброванным значениям  $K$  и  $Q_g$  под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и под значение критической плотности  $\theta_c = 0.500$  для всех кривых (чтобы сохранить тенденцию к сохранению симметрии кривой расслаивания, которая нарушается в общем случае в ФМ + КХП). Это дает для фрагмента  $2 \times 2$ :  $K = 3.79$ ,  $Q_g = -1.38$ , для фрагмента  $3 \times 3$ :  $K = 3.61$ ,  $Q_g = -1.23$ , и для фрагмента  $4 \times 4$ :  $K = 3.72$ ,  $Q_g = -1.19$ . С ростом размера фрагмента величина  $K$  слабо меняется, а величина  $Q_g$  уменьшается по модулю.

На рис. 3г представлены изотермы для фрагментов  $2 \times 2$  (1, 4),  $3 \times 3$  (2, 5) и  $4 \times 4$  (3, 6) с калибровкой в ФМ + КХП (1–3), без калибровки в ФМ (4–6) и в КХП (пунктирная кривая с расслаиванием 7) при  $Q_f = 0$ . Критические изотермы ФМ + КХП (1–3) построены при калибровочных параметрах  $K$  и  $Q_g$ , полученных для кривых 3 на рис. 3а–в, обеспечивающих точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и критическую плотность  $\theta_c = 0.500$ . С ростом фрагмента для ФМ + КХП получен рост давления: кривая 1 лежит левее всех в области малых давлений, следующие кривые 2 и 3 сдвинуты к большим плотностям. Кривые 1–3 примерно сохраняют симметрию относительно плотности 0.5.

Рисунок 3 демонстрирует, что учет ФМ + КХП понижает критическую температуру, и это понижение тем больше и ближе к точному значению, чем больше размер фрагмента (кривые 1 на рис. 3а–в). С другой стороны, для любого размера фрагмента калибровка позволяет получить точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$ , и для него можно рассматривать квазиточные значения термодинамических функций.

Наличие двух разных плотностей в системе (узлы фрагмента и узел КХП) вносит искажение в симметрию задачи – кривая расслаивания стано-

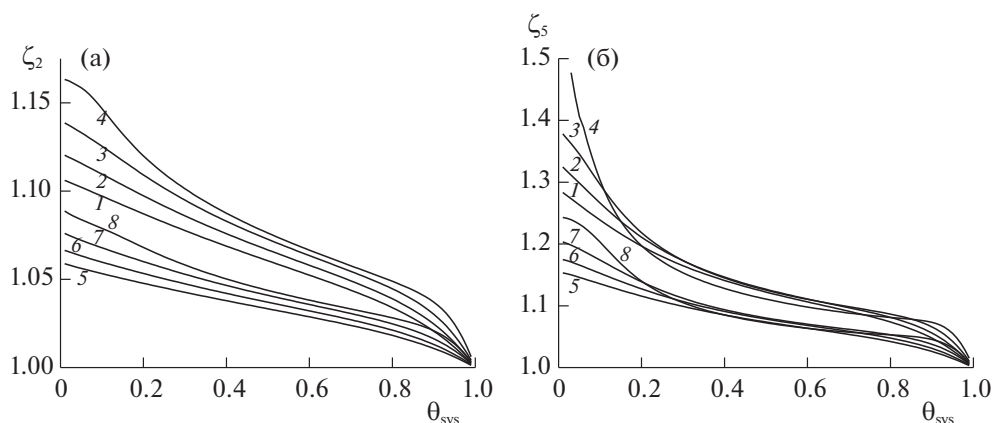


Рис. 4. Изотермы корреляторов парного (а) и 5-го (б) порядка для ФМ + КХП без калибровки.

вится асимметричной и имеет критическую плотность отличную от значения  $\theta_c = 0.5$ . При сохранении величин молекулярных параметров системы приближение  $T_c$  к точному значению сопровождается смещением от  $\theta_c = 0.5$ . Вопрос о целесообразности строгого сохранения симметрии определяется целью использования калибровочных функций. С увеличением размера фрагмента доля вклада от узла КХП в термодинамические функции уменьшается. Процедура калибровки позволяет за счет варьирования двух параметров получить и точное значение  $(\beta\epsilon)_c$  и  $\theta_c = 0.5$ . Это (частично или практически полностью) нивелирует искажение симметрии купола фазовой диаграммы.

#### Корреляторы ФМ + КХП в надкритической области

На рис. 4 представлены изотермы корреляторов парного (рис. 4а) и пятого порядка (рис. 4б) в ФМ + КХП без калибровки при  $K = 4$  и  $Q_g = 0$ , нормированных на аналогичные корреляторы в ФМ,  $\zeta_n = \theta_{(n)}(\text{ФМ} + \text{КХП})/\theta_{(n)}(\text{ФМ})$ , при  $\tau = 2.5$  (1, 5), 2.1 (2, 6), 1.7 (3, 7) и 1.3 (4, 8) для фрагментов  $3 \times 3$  (1–4) и  $4 \times 4$  (5–8).

Согласно рис. 4 корреляторы в ФМ + КХП выше ФМ и с ростом фрагмента они убывают, но это связано исключительно с завышенным координационным числом (к.ч.) для узлов фрагмента по сравнению с  $z$  на число  $K/N_{\text{fr}}$ , которое убывает с ростом размера фрагмента. Значение отношения корреляторов с ростом плотности убывает, достигая значения единицы, т.е. при полном заполнении системы мы получаем общий результат в ФМ + КХП, ФМ и КХП (отношение ФМ и КХП на рис. 1 также достигало значения единицы при высоких плотностях).

Чем выше порядок корреляторов, тем больше разница между ФМ + КХП и ФМ: на рис. 4а для  $\zeta_2$  максимальные значения составляют 1.17, а для

$\zeta_5$  на рис. 4б – 1.5. В пределе разреженного газа все корреляции отсутствуют и все методы дают единицу в точке  $\theta = 0$ . Рисунок 4 показывает, как с ростом порядка корреляторов растет расхождение между ФМ и ФМ + КХП.

Аналогичные кривые с другой нормировкой были представлены на рис. 1, чтобы подчеркнуть отличия точных расчетов от кривых в КХП, а здесь демонстрируются отличия квазиточных величин от точных. Расчеты показывают, что в методе ФМ + КХП концентрационные зависимости всех корреляторов отражаются достаточно точно – отношения их величин находятся вблизи единицы по сравнению с точными значениями.

#### Квазиточные кривые расслаивания для кубической решетки

Предложенный подход к комбинированному использованию ФМ + КХП может быть применен к другим двух- и трехмерным решеткам. На рис. 5а показаны фазовые диаграммы для кубической решетки: точечной линией для КХП (1), пунктирными линиями для ФМ + КХП при  $K = 6$ ,  $Q_g = 0$  (без калибровки (2–4)) и сплошными линиями для ФМ + КХП с калибровкой (5–7) для фрагментов  $2 \times 2 \times 2$  (2, 5),  $2 \times 2 \times 3$  (3, 6) и  $2 \times 3 \times 3$  (4, 7). В КХП (1) в критической точке имеем:  $(\beta\epsilon)_c = 0.812$ ,  $\theta_c = 0.5$ .

Так же, как и в двухмерной системе (кривая 3 на поле 2б), в трехмерной системе с увеличением размера фрагмента величина  $T_c$  уменьшается, и все они находятся ниже точного значения ( $(\beta\epsilon)_c = 0.888$ ): фрагмент  $2 \times 2 \times 2$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.019$ ,  $\theta_c = 0.441$ , фрагмент  $2 \times 2 \times 3$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.054$ ,  $\theta_c = 0.433$ , фрагмент  $2 \times 3 \times 3$  ( $\beta\epsilon)_c = 1.060$ ,  $\theta_c = 0.428$ . Поэтому необходимо использование калибровочных функций.



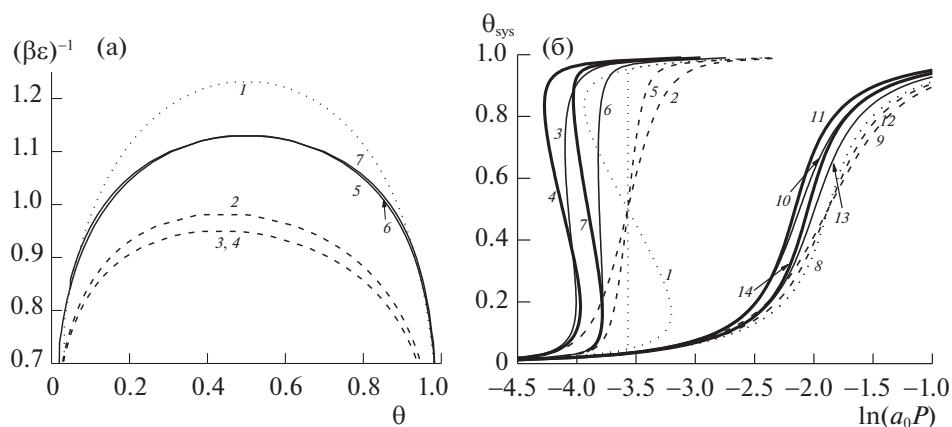


Рис. 5. Фазовые диаграммы (а) и изотермы (б) трехмерной системы.

Кривые 5–7 отвечают калиброванным значениям  $K = 9.12$  и  $Q_g = -0.74$  для  $2 \times 2 \times 2$ ,  $K = 10.60$  и  $Q_g = -0.74$  для  $2 \times 2 \times 3$  и  $K = 11.74$  и  $Q_g = -0.76$  для  $2 \times 3 \times 3$  под точное значение  $(\beta\epsilon)_c = 1.764$  и плотность  $\theta_c = 0.5$ . Здесь с ростом размера фрагмента величина параметра  $K$  увеличивается, отдаляясь от  $K = z = 6$ . Величина  $Q_g$  уменьшается с ростом размера фрагмента.

На рис. 5б показаны изотермы точечными линиями для КХП (1, 8), пунктирными линиями для ФМ (2, 5, 9, 12), тонкими сплошными линиями для ФМ + КХП без калибровки (3, 6, 10, 13) и толстыми сплошными линиями для ФМ + КХП с калибровкой (4, 7, 11, 14) для фрагментов  $2 \times 2 \times 2$  (2–4, 9–11) и  $2 \times 3 \times 3$  (5–7, 12–14) при температуре ниже критики  $\tau = 0.7$  (1–7) и выше 1.3 (8–14).

Рис. 5б демонстрирует, что изотермы КХП (1, 8) и ФМ (2, 5, 9, 12) при заданной температуре имеют общий центр в точке плотности  $\theta = 0.5$  и давления, отвечающего равновесному в КХП при расслаивании. Учет ФМ + КХП (3, 6, 10, 13) уменьшает давление, а учет корреляций (4, 7, 11, 14) еще больше уменьшает давление и уменьшает наклон изотерм в центре к оси плотности. Также давления уменьшаются с ростом фрагмента от  $2 \times 2 \times 2$  (2–4, 9–11) к  $2 \times 3 \times 3$  (5–7, 12–14).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точные значения термодинамических функций играют важную роль для тестирования методов моделирования. Они позволяют определить корректность и точность используемых приближенных подходов, что особенно важно для неидеальных систем. ФМ представляет собой прямой расчет статсуммы малой системы [12–14, 17]. Рассматриваемый фрагмент представляет собой периодический участок макроскопической поверхности. 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. Его внутренняя топография для неоднородных систем может быть произвольной.

Комбинированное использование ФМ и КХП в рамках рассмотренного варианта с формальным использованием узла КХП в качестве калибровочной функции существенно расширяет область точного описания физико-химических свойств в широких диапазонах температур и плотностей. ФМ + КХП позволяет использовать известные точные значения для  $T_{cr}$  [5–9], для нахождения квазиточных функций распределений (унарных, парных и корреляторов более высоко порядка) в нужных диапазонах температур и плотностей, и получения квазиточных значений термодинамических функций. В частности, подход ФМ + КХП расширяет возможности калибровочных функций [15–17], которые ранее строились только на основе информации о величинах  $T_c$ , на совместное использование величины  $T_c$  и точных расчетов в надкритической области.

Возможность калибровки в ФМ + КХП фрагментов практически любого размера на точное значение  $T_c$  дает преимущества такого подхода по сравнению вариационным кластерным методом [20, 21] за счет ускорения расчетов (не менее чем на три порядка) и возможностью рассматривать большие по размеру фрагменты, что особенно важно для неоднородных систем.

Предложенный подход расширяет круг систем, для которых повышается точность расчета: это получение точных значений для фрагментов  $N_{fr} \leq 30$ , возможность описания фазовых переходов до  $N_{fr} \leq 24$ –25, а также возможность замены КХП в прикладных задачах с включением областей фрагментов порядка  $N_{fr} \leq 10$ –16. Данные размеры определяют также размеры разных подсистем более общих задач, в которых возможно

применение нового подхода ФМ + КХП для расчета или тестирования других численных подходов, что позволяет описывать физико-химические свойства многих реальных задач.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fowler R.Y., Guggenheim E.A.* Statistical Thermodynamics. Cambridge: Cambridge Univer. Press, 1939.
2. *Хилл Т.Л.* Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. М.: Изд-во. иностр. лит., 1960. 485 с.
3. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТНЛ, 1956. 510 с.
4. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
5. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
6. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
7. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
8. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.
9. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.
10. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 718.
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.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
13. *Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 75.
14. *Tovbin Yu.K.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 5. P. 1979.
15. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
16. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
17. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
18. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
19. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 870.
20. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
21. 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