

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА И ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПАРОВИДКОСТНЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Необходимость учета колебательных движений молекул в связанных состояниях системы пар–жидкость для расчета термодинамических функций (ТФ) системы ставит вопрос о возможности их выделения из общего коллективного кинетического вклада и о способах их описания. В работе использована молекулярно-кинетическая теория на базе кластерного подхода (КП) в модели решеточного газа (МРГ). Известное для разреженного пара представление о существовании физически связанных групп частиц флюида, формирующих ассоциаты, расширено на весь диапазон плотностей паровидкостной системы. Предложена ассоциативная модель флюида, отражающая области существования разреженного и плотного флюида, разные типы движений молекул, а также эффекты ангармонических колебаний атомов в связанных состояниях. Колебания частиц, начиная от изолированного димера до плотной фазы, рассчитаны в квазидименной модели, отражающей средние локальные частоты колебаний. В плотных флюидах представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Парные потенциалы взаимодействия молекул под влиянием ангармонизма колебаний в связанных ассоциатах перенормируются в многочастичные потенциалы. Обсуждена проблема расчета ТФ с помощью метода корреляционных функций, активно используемого в теории жидкости и в КП для МРГ. Суть проблемы состоит в двух возможностях расчета свободной энергии: по молекулярным функциям распределений и по термодинамическим связям. Для строгого расчета ТФ сформулирован подход за счет использования модельных свободных энергий. Новый подход вводит в теорию жидкости статсумму и обеспечивает самосогласованность описания равновесия и кинетики.

Ключевые слова: связанные состояния молекул, межмолекулярные колебания, жидкость, инертный газ, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, интегральные уравнения, теория жидкости, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453721090302

Колебательные движения традиционно рассматриваются при обсуждении термодинамики разреженных газов [1, 2] и в твердых телах [3–5]. Методы решений уравнений для определения частот гармонических колебаний одинаковы как для изолированных молекул, так и для твердого тела, рассматриваемого как большая многоатомная молекула. Но уже для простейшего разупорядоченного бинарного сплава симметрия пропадает, и решение задачи сталкивается с большими вычислительными сложностями [6]. Промежуточные плотности отвечают наличию в системе неидеального газа и жидкости, а также дефектному твердому телу.

В паровой фазе молекулы по мере увеличения плотности формируют связанные между собой димеры, тримеры, и т.д. разные ассоциаты (или кластеры), вплоть до малых капель или аэрозолей. В жидкой фазе все частицы находятся в свя-

занном состоянии, и колебания – один из видов их теплового движения [7]. Состояние пара традиционно описывают вириальными уравнениями, которые никак не связаны с колебаниями молекул в силу формального способа построения членов вириального разложения как чисто математического приема построения статсумм [8–10]. То же самое относится к работам по теории жидкого состояния на базе интегральных уравнений (ИУ) [11–16]. В более ранних работах обсуждалась необходимость учета в неидеальных газах присутствия реальных физических групп молекул (ассоциатов) с их внутренними свойствами [17–20], различные аспекты этой проблемы обсуждаются и в настоящее время [21].

В модели решеточного газа (МРГ), которая активно используется для описания объемных разупорядоченных систем (адсорбционных, абсорбционных, твердых и жидких растворов и т.д.),

традиционно считается [20, 22–29], что внутренние колебательные движения отделяются от конфигурационных состояний частиц системы. При таком допущении все *межмолекулярные* колебания автоматически исключаются из рассмотрения. Мотивацией для такого разделения служит различие указанных частот, как правило, на порядок и больше. В работе [30] впервые поставлен вопрос о необходимости явного учета влияния межмолекулярных колебаний на конфигурационные состояния частиц смеси, что изменило вид уравнений в кластерном подходе (КП) на равновесное распределение компонентов смеси. Уравнения [30] формально учитывают статсуммы всех внутренних движений молекул однофазной системы. В данной работе предложена ассоциативная модель флюида, в которой конкретизируются модели внутренних движений с помощью представления о существовании физически связанных групп частиц флюида во всем диапазоне плотностей парожидкостной системы.

Новая модель отражает существование разреженной и плотной фаз, разные типы движений молекул, а также эффекты ангармонических колебаний частиц в связанных состояниях (отсутствующие в других теориях флюидов). Для систем с низкой плотностью новый подход позволяет учесть связанные состояния между реальными молекулами с образованием ассоциатов по аналогии с ассоциатами в растворах (но здесь растворителем служит вакуум), а для плотных жидкостей представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Модель позволяет рассчитать частоты их колебаний, которые отсутствуют в теории ИУ [11–16] (хотя в ряде книг [12, 15] указывается на неявный учет колебаний в этих теориях). Отметим, что эффекты ангармонизма колебаний могут играть важную роль в термодинамической устойчивости фаз.

Вопрос о роли вкладов межмолекулярных колебаний молекул в термодинамические функции парожидкостных смесей до настоящего времени не имеет удовлетворительного решения для большинства систем [31]. Во многом это связано с тем, что для расчета молекулярных распределений в ИУ используется метод корреляционных функций (КФ), который обходит этап построения статсумм для их расчета. Получающиеся молекулярные распределения не связаны напрямую с построением статсуммы и, следовательно, со свободной энергией F . Поэтому возникают вопросы о соответствиях между точностями расчета молекулярных распределений и термодинамических функций (ТФ), и о том, как они связаны с учетом эффектов корреляции в пространственном распределении молекул. Возможность различий в расчетах ТФ была отмечена в [12], но до настоящего времени нет обсуждения и решений этой проблемы вследствие сложности использования ИУ.

Дуализм МРГ позволяет использовать оба метода (статсумм и КФ). В данной работе использован метод КФ для МРГ в версии КП, что позволило рассмотреть указанную проблему в более широкой постановке вопроса, чем в работе [12]. Неоднозначность расчета свободной энергии продемонстрирована на примере квазихимического приближения (КХП), учитывающего только прямые корреляции. Для строгого расчета ТФ сформулирован подход с использованием модельных свободных энергий. Новый подход вводит в теорию жидкости статсумму и обеспечивает самосогласованность описания равновесия и кинетики.

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА

Основные положения

Притяжение молекул пара приводит к образованию связанных групп димеров, тримеров и т.д. вплоть до расслаивания фаз, в зависимости от температуры и давления. В связанных ансамблях молекул (это – ассоциаты и сама жидкая фаза) через колебания с разными амплитудами смещений реализуется их тепловое движение. Формально все эти перечисленные состояния отражаются традиционным гамильтонианом [8–14, 20]:

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i и m_i – импульс и масса i -й частицы, $1 \leq i \leq N$, N – число частиц системы, ε_{ij} – энергия парного взаимодействия частиц с координатами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j .

Построение уравнений для неидеального газа проводится путем интегрирования по импульсам всех частиц и отделения конфигурационного интеграла $Q_N(\text{con})$, что в итоге, приводит к следующей записи статистической суммы системы Q_N :

$$Q_N = \langle \exp[-\beta H(\{p, r\})] \rangle = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{Q_N(\text{conf})}{N!}, \quad (2)$$

$$Q_N(\text{con}) = \int_V \cdots \int_V dr_1 \cdots dr_N \exp \left(-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right), \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, $\beta = (kT)^{-1}$, k – постоянная Больцмана; множитель $(2\pi m k T / h^2)^{3/2}$ в степени числа частиц N представляет собой результат интегрирования по импульсам каждой поступательно движущейся частицы в объеме системы V , при заданной температуре T ; фигурные скобки $\{\dots\}$ означают полную совокупность величин. После отделения импульса конфигурационный интеграл $Q_N(\text{con})$ не может содержать колебания, так как они описываются тем же исход-

ным гамильтонианом (1) при разложении смещений в окрестности положений равновесия частиц. Аналогично для жидкости при построении цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) априори проводится усреднение по всем импульсам системы [11–16]. Поэтому для учета связанности частиц необходимо перегруппировать слагаемые гамильтониана, чтобы внутренние связи в ассоциатах были учтены явным образом. Данный факт имеет значение для учета числа степеней свободы частиц, находящихся в системе. Молекулы пара участвуют в трех типах движения (поступательном, вращательном и колебательном), и каждое из них вносит свой вклад в термодинамические функции. По времени релаксации эти типы движений также отличаются. Это легко заметно для газа: характерное время составляет 10^{-13} – 10^{-12} с для колебательного движения и 10^{-10} – 10^{-9} с – для поступательного движения. Для жидкости характерное время колебательного движения сохраняется, а для поступательного движения оно увеличивается на 3–5 порядков.

Будем рассматривать ассоциаты, находящиеся в газовой и жидкой фазах. Ассоциаты газовой фазы A_n , где n – число исходных мономеров A , характеризуются своими размерами и формой. Каждый ассоциат рассматривается как независимый сорт частиц общей смеси [32], имеющий свои степени свободы, зависящие от числа n . Малые ассоциаты имеют поступательную степень свободы центра масс, вращательную степень свободы ассоциата и остальные $3n - 6$ степеней свободы являются колебательными (для линейных ассоциатов число степеней свободы равно $3n - 5$, но кроме $n = 2$ и 3 они не будут устойчивыми). Ассоциаты в жидкой фазе рассматриваются с позиции инверсии фаз, и малые ассоциаты вакансий V_n формируют аналогичные типы конфигурации. Сами вакансии не имеют ни массы, ни момента инерции, ни колебаний. Они участвуют во внутренних локальных конфигурациях частиц A плотной фазы, которая может меняться в широких пределах, поэтому колебательные движения мономеров A реализуются в ассоциатах на разных пространственных шкалах. Для жидкости естественно не учитывать поступательное и вращательное движения фазы как целого.

Статсуммы, относящиеся к изолированным частицам, хорошо известны [13, 33–35]. Движения ассоциатов как целого описываются уравнениями свободного движения и вращения и задаются своими молекулярными параметрами: массой и моментом инерции. Увеличение размера ассоциата меняет массу и момент инерции. Колебательные движения внутри ассоциата зависят от энергии межчастичного взаимодействия, связанной с мгновенными распределениями соседей, и которые формируют локальные механические

модули через вторые производные от потенциальной функции. Теория колебательного движения также изложена в работах [1–4], поэтому ниже остановимся только на вопросах связи колебаний с локальными конфигурациями компонентов смеси ($A + V$).

Уточним отличие данной схемы от традиционной модели ассоциированных растворов [32], активно используемой в термодинамике для смесей с произвольным числом компонентов во всех фазах. В [32] рассматриваются системы с многоатомными молекулами, для которых важна взаимная ориентация, и которые имеют большую энергию связи, чем взаимодействия с другими молекулами смеси или их функциональными группами. Образование ассоциата меняет характер вращений и колебаний по сравнению с исходными мономерами. Ниже рассматриваются только сферически-симметричные молекулы (типа метана) или атомы инертного газа, в которых отсутствуют эффекты, связанные с разными ориентациями молекул. Тогда наиболее четко проявляются обсуждаемые свойства димеров, тримеров и n -меров, формирующихся из одинаковых мономеров (атомов или молекул). Эти межмолекулярные колебания мономеров – внутримолекулярные колебания ассоциата, как в паре, так и в объемной фазе. (В системах [32] частоты внутримолекулярных колебаний до одного-двух порядков больше частот межмолекулярных колебаний.)

Каждый ассоциат имеет статистическую сумму, состоящую из статсумм отдельных движений $Q = Q_{\text{tran}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}}$ (поступательного, вращательного и колебательного), которая зависит от фазы, содержащей ассоциат. Для большей наглядности изложения упростим систему – будем смотреть взаимодействия ближайших соседей $R_{\text{lat}} = 1$, и ограничимся типами ассоциатов для некоторого мономера и его z ближайших соседей, где z – число соседних молекул первой координационной сферы (к.с.), т.е. до ассоциата размера $(1 + z)$. Соответственно полное число импульсов в (1) распределяется на импульсы движения центров масс разных ассоциатов, импульсы вращений относительно центров масс каждого ассоциата и на импульсы колебательного движения внутри каждого ассоциата.

Гамильтониан ассоциативной модели флюида

Исходный гамильтониан (1) для парожидкостной системы разбивается на группы ассоциатов разного размера:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} H_n + H_{\text{phase}}, \\
 H_n &= \sum_{1 \leq i \leq n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \epsilon(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\
 &= H_{\text{tran}}(n) + H_{\text{rot}}(n) + H_{\text{vib}}(n) + H_{\text{lat}}(n),
 \end{aligned} \quad (4)$$

здесь H_n – гамильтониан ассоциата размера (n – число частиц мономера), H_{phase} – гамильтониан жидкой фазы; n_{max} – максимальный размер ассоциата ($n_{\text{max}} = 1 + z$), учитываемых в дискретном виде. Слагаемые $H_{\text{tran}}(n)$, $H_{\text{rot}}(n)$, $H_{\text{vib}}(n)$ представляют собой соответственно вклады поступательного, вращательного и колебательного движений ассоциата n ; $H_{\text{lat}}(n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \epsilon_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – решеточный вклад в полную энергию ассоциата K , состоящий из межчастичных потенциалов, нижний символ 0 означает, что рассматривается только основное состояние системы при $T = 0$ К. Отдельные вклады равны: $H_{\text{tran}}(n) = \mathbf{P}_n/2M_n$, \mathbf{P}_n и M_n – импульс и масса кластера n , $H_{\text{rot}}(n) = (1/2)\sum_{\delta} I_{\delta}\Omega_{\delta}^2$, I_{δ} – главный момент инерции, $\delta = x, y, z$; Ω_{δ} – компонента δ угловой скорости; $H_{\text{vib}}(n)$ – классический гамильтониан колебательного движения ассоциата K , состоящий из членов кинетической и потенциальной энергии частиц.

Обозначим через N – полное число частиц мономеров в системе, на него проводится нормировка всех ассоциатов и плотности частиц системы с учетом баланса

$$N = N_{\text{ass}} + N_{\text{phase}},$$

$$N_{\text{ass}} = \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} N_n, \tag{5}$$

где N_n – число ассоциатов размера n , N_{ass} – число дискретно рассматриваемых ассоциатов, N_{phase} – число частиц в жидкой фазе, которая объединяет любые иные ассоциаты с размером $n > n_{\text{max}}$. Общая доля ассоциатов в системе N_{ass} может меняться от нуля до единицы.

В газовой фазе изолированные частицы совершают поступательное и вращательные движения, зависящие от массы и формы ассоциата. Расчет статсумм таких движений проводится по известным стандартным формулам [13, 33–35]. Выполняя интегрирование по импульсам для всех частиц системы (1) получим

$$Q_N = \langle \exp[-\beta H(\{p, r\})] \rangle = \prod_{n=1}^{n_{\text{max}}} Q_{N_n} Q_{\text{phase}} =$$

$$= \prod_{n=1}^{n_{\text{max}}} \langle \exp[-\beta H_n(\{p, r\})] \rangle Q_{\text{phase}},$$

$$Q_{N_n} = \langle \exp[-\beta H_n(\{p, r\})] \rangle =$$

$$= \left(\frac{2\pi m_n k T}{h^2} \right)^{3N_n/2} \frac{Q_n(\text{con})}{n!},$$

$$Q_n(\text{con}) = \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_n \exp(-\beta H_{\text{int}}(n)),$$

где Q_{N_n} – статсумма ассоциата N_n , $Q_{\text{phase}} = \langle \exp(-\beta H_{\text{phase}}) \rangle$ – статсумма жидкой фазы.

Усреднение в (6) по импульсу проводится отдельно для разных степеней свободы изолированных ассоциатов и по колебательным движениям связанных частиц. Вместо одной величины $(2\pi m k T/h^2)^{3/2}$ в полной статсумме системы (2) при усреднении по импульсу любой частицы получается спектр различных вкладов поступательных движений ассоциатов, зависящих от их масс $(2\pi m_n k T/h^2)^{3/2}$, где m_n – масса ассоциата n , и вращательных степеней свободы $\pi^{1/2} \prod_{\delta} (8\pi^2 I_{n\delta} k T/h^2)^{1/2}$, зависящих от массы и момента инерции ассоциата. Для колебательных движений внутри ассоциата n импульсы порождают спектр частот $\{v\}$, а усреднение по ним приводит к формированию функции распределений частот в ассоциате $g(v, n)$. Для нахождения спектра частот $\omega = 2\pi\nu$ требуется решение уравнений движения Ньютона при разложении смещений в (1) в окрестности положений равновесия частиц [1–5]. В общем случае для системы из N_n частиц решение динамической задачи на определение частот гармонических колебаний дает $3N_n$ разных частот, $1 \leq j \leq 3N_n$, которые приводят к статистической сумме колебательных движений Q_{N_n}

$$Q_{N_n} = \exp(-\beta E_{\text{pot}}(n)) \times$$

$$\times \prod_{j=1}^{3N_n} \exp(-\beta h\nu_j(n)/2) / [1 - \exp(-\beta h\nu_j(n))], \tag{7}$$

где $E_{\text{pot}}(n)$ – потенциальная энергия ассоциата, отвечающая состоянию равновесия. Для плотной фазы все выражения, характеризующие колебательные движения, выписываются аналогично с заменой величины N_n на N_{phase} .

В работе [30] показано, что для дискретной модели усреднение по импульсам приводит к появлению статсумм движений молекул внутри ячеек f вместо импульсных слагаемых в выражении (4):

$$H_f^i(\alpha) = \prod_g v_f^i(r_f^i | \alpha) \gamma_g^j(r_g^j) \gamma_f^j(r_f^j),$$

$$v_f^i(r_f^i | \alpha) = -\beta^{-1} \ln[a_f^i(r_f^i | \alpha) P_i], \tag{8}$$

где $a_f^i(r_f^i | \alpha) = Q_f^i(r_i | \alpha) b / Q_i^0$ – локальная константа удерживания (это – константа Генри для задач адсорбции и абсорбции при дополнительном учете потенциала ад- или абсорбента) частицы i в ячейке f . Здесь учтено, что μ_i – химический потенциал молекулы i , связанный с $\mu_i = \mu_i^0 + \beta^{-1} \ln[\beta P_i / Q_i^0]$ парциальным давлением P_i недиссоциирующей молекулы i , μ_i^0 – точка отсче-

та для химического потенциала: $\mu_i^0 = 0$ для свободной частицы в газовой фазе или $\mu_i^0 = \varepsilon_i$ для адсорбированного состояния; Q_i^0 – статсумма частицы в газе. Выражения (8) отражают зависимость внутренних состояний частицы i от конкретного типа расположения всех соседей α . Изменение состояния занятости любого из соседних узлов α меняет потенциал, в котором движется центральная частица i , и соответственно меняются ее три типа эффективных движений [30]:

$$Q_f^i(r_i|\alpha) = Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{тран}} Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{рот}} Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{виб}}. \quad (9)$$

Выражение (8) позволяет применить КП [29], чтобы построить уравнения на ФР, через которые строится вся термодинамика. Прежде чем построить эти уравнения для ассоциативной модели, рассмотрим статсуммы молекул в исследуемой системе.

Статсуммы внутренних движений

Модель трансляций для ассоциатов. Свободные трансляционные движения молекул реализуются в газовой фазе, такой же тип движения в поле соседей переносится на движение молекул в жидкости. Поступательное движение характеризуется статсуммой $Q_r(k, \sigma)$, отражающей тепловое движение молекул флюида [36–38] (символ α заменяется (k, σ) , где k – число соседних мономеров, σ – номер неприводимой конфигурации для k соседей [13, 22]). Главное отличие новой модели заключается в учете возможности переноса ассоциата (или группы мономеров) как целого. В этом случае после интегрирования по импульсам ассоциатов размера $K = (1 + k)$ появляется коэффициент $(2\pi(1+k)mkT/h^2)^{3N_K/2}$. Для газа это – очевидный результат, но формально та же схема трансляции может реализоваться и в жидкости в виде так называемой коллективной диффузии. Для такого переноса необходимо соответствующее разрежение среды, вероятность которого резко уменьшается с ростом плотности, и чтобы контролировать размер ассоциата, необходимо ввести вакансионное окаймление кластера, которое заключается во введении вакансий вокруг всего кластера, чтобы гарантировать его полную изолированность от других частиц системы. Возможности такого пути были продемонстрированы в работе [39], в которой рассчитывались вероятности образования вакансионного окаймления вокруг кластеров малого размера. Аналогичные схемы могут быть использованы и для схемы коллективной диффузии без вакансионного окаймления, но с учетом минимального объема разрежения, необходимого для прохождения ассоциата.

Второй вопрос в расчете $Q_{\text{тр}}(k, \sigma)$ – знание доступного (или, наоборот, исключенного) объема, в котором может двигаться центр масс ассоциата. Этот объем вводится как доля объема ячейки, не блокируемая соседними частицами в зависимости от конфигурации соседей (k, σ) . Данный вопрос подробно изложен в работах [36, 40]. Соседи блокируют часть объема ячейки, поэтому вместо полного объема ячейки $v_0 = V/M$, где V – объем системы, M – число ячеек, для движения центра масс остается меньшая часть $v(\theta) (< v_0)$, зависящая от плотности θ системы. Было принято допущение о возможности использования геометрической модели на базе схемы пирамид, окружающей связи, для оценки зависимости $v(\theta)$ как функции локальных конфигураций (k, σ) и их объемов $v(k, \sigma)$. В геометрической модели принимается, что соседи находятся в центрах своих ячеек. В зависимости от способа расположений соседей средняя величина $v(\theta)$ выражается как $v(\theta) = \sum_{k, \sigma} b(k, \sigma)v(k, \sigma)\Lambda_A(k, \sigma)$, где $b(k, \sigma)$ и $\Lambda_A(k, \sigma)$ – весовой фактор и вероятность появления конфигурации (k, σ) . В геометрической модели величина $v(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации соседей, т.е. статсумма трансляционного движения ассоциата $Q_{\text{тран}}(v(k, \sigma))$ является многочастичным параметром модели МРГ [36, 40].

Обсуждаемая модель оперирует только локальными распределениями соседних молекул, и для корректного отражения свойства фазы необходимо ввести дополнительный ее признак. Это достигается путем введения корректирующей функции, связывающей локальную плотность с величиной доступного/исключенного объема, или признака фазы. Данная корректирующая функция должна отражать свободное перемещение ассоциатов в газовой фазе (условно для $k < z/2$) и уменьшение вероятности трансляции в плотной жидкости (при $k \geq z/2$) с постепенным переходом в геометрическую модель [40]. Также корректирующая функция может быть сформулирована как переход от вакансионного окаймления к окаймлению из частиц мономера, формирующего фазу. Отметим, что введение признака фазы присутствует во всех двухфазных теориях [12].

Модель колебаний – квазидимерная модель. Чтобы обойти многочисленные сложности расчета частот в разупорядоченных системах была предложена оценка для расчета средней частоты колебаний в рамках так называемой квазидимерной модели, отражающая влияние температуры и локального расположения соседей [36, 41–43]. Эта модель обобщает модель Ми для жидкой фазы [33] (которая в свою очередь служит аналогом модели Эйнштейна для твердого тела [3–5]) на случай произвольных плотностей вплоть до пара.

Модель представляет собой эффективный димер, у которого первая частица представляет собой центральную частицу ассоциата, а вторая частица – всю первую координационную сферу (к.с.) со своими массами m_A , расположенными в неприводимой конфигурации (k, σ) . Из узлов к.с. выделена частица А, которая представляет собой димер, реализующийся при малых плотностях, когда $k = 1$ (для изолированного центра при $k = 0$ колебания отсутствуют). Остальные частицы к.с. по мере роста плотности $1 \leq k \leq z - 1$ играют роль фактора, изменяющего эффективную массу димера. Случай $k = z$ формально отвечает твердому бездефектному телу. Квазидимерная модель отражает локальное колебание центральной частицы в поле фиксированных соседей.

Пусть рассматривается кластер с одной центральной молекулой и его к.с. Полную совокупность конфигураций соседей будем характеризовать числами частиц соседей k и их конфигурации σ . Приведенная масса эффективного димера определяется [42] как

$$(\mu_f^A(k, \sigma))^{-1} = (m_f^A)^{-1} + [m_{g(1)}^A + \sum_{\alpha^*} m_g^A(k, \sigma)]^{-1}, \quad (10)$$

где нижние индексы указывают на положение соседей g в к.с. центрального узла f ; символ α^* означает, что указанный ближайший узел $g(1)$ исключен из полного перечня соседних конфигураций (k, σ) , он относится к димеру, соответствующему $k_A = 1$.

Соответственно с изменением эффективной массы димера меняется его механический модуль деформации для конфигурации $W_f^A(k, \sigma)$, составленный из вкладов от взаимодействий со всеми соседними частицами

$$W_f^A(k, \sigma) = W_{fg(1)}^{AA} + \sum_{\alpha^*} W_{fg}^{AA}(k, \sigma), \quad (11)$$

где каждое из слагаемых представляет собой вторую производную от соответствующей потенциальной энергии функции Ми $(n - m)$ [33] как

$$W_{fg}^{AA} = \frac{4\epsilon_{ij}}{r_{fg}^2} [D_{fg}^{AA(n)} - D_{fg}^{AA(m)}],$$

$$D_{fg}^{AA(n)} = \{n[(n + 2)\psi_{fg}^{\sigma 2} - 1]\}(\sigma_{AA}/\lambda_{fg}^{AA})^n. \quad (12)$$

$$\psi_{fg}^{\sigma 2} = [\psi_{fg}^{\sigma}]^2 = 1/3.$$

Аналогичные выражения отвечают параметру m вместо n .

Частота колебаний $v_f^i(k, \sigma)$ в квазидимерной модели равна

$$v_f^A(k, \sigma) = \frac{1}{2\pi} (W_f^A(k, \sigma)/(d(\theta)\mu_f^A(k, \sigma))^{1/2}, \quad (13)$$

где функция $d(\theta) = 1 + 2t_{AA}(\theta)$ представляет собой корректировочную функцию, описывающую пе-

реход от димера к объемной фазе в выражении для частоты колебаний, $t_{AA}(\theta)$ – условная вероятность нахождения частицы А рядом с другой частицей А. При использовании КХП она в первом приближении может быть заменена на $d(\theta) = 1 + 2k_A/z$.

Через частоту $v_f^i(k, \sigma)$, усредненную по осям, рассчитывается величина статсуммы колебательного движения

$$Q_A^{\text{vib}}(k, \sigma) = (2 \text{sh}[\beta h v_f^i(k, \sigma)/2])^{-\phi_f^i}, \quad (14)$$

где функция ϕ_f^i характеризует число колебательных степеней свободы молекулы i в узле f [44]. В простейшем случае оно зависит от числа соседних молекул как $\phi_f^A = 1 + 2(n_f^A - 1)/(z - 1)$. По построению $Q_{\text{vib}}(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации z соседей для каждой центральной частицы в группе связанных мономеров.

Квазидимерная модель дает простейшую возможность иметь аналитическое выражение для частоты в зависимости от плотности, длины параметра решетки и температуры системы.

Влияние колебаний на латеральные взаимодействия

Колебательные движения постоянно меняют относительные расстояния между двумя частицами А–А, и это в среднем приводит к изменению латерального взаимодействия. Явная зависимость частоты колебаний от длины параметра решетки позволяет учесть эффекты ангармонизма [45–47]. В этом случае используются эффективные механические модули, которые относятся к текущему расстоянию между атомами при данной температуре, но которые формально сохраняют квадратичную зависимость от относительного смещения частиц. При понижении температуры данная процедура приводит к переходу к обычным гармоническим колебаниям. Переходя к одномерному относительному смещению пары частиц в узлах f и g и вводя веса относительных смещений (функция $S(\xi_f^A)$) для каждого кластера (k, σ) , будем иметь [48]

$$\tilde{\epsilon}_{fg}^{AA}(k, \sigma) =$$

$$= \int_{\lambda_{fkg}^{AA}-b}^{\lambda_{fkg}^{AA}+b^+} \epsilon_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) \varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) r_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) S(\xi_{fkg}^{AA}) \times \quad (15)$$

$$\times d\xi_{fkg}^{AA} / \int_{\lambda_{fkg}^{AA}-b}^{\lambda_{fkg}^{AA}+b^+} \varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) r_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) S(\xi_{fkg}^{AA}) d\xi_{fkg}^{AA},$$

где $\varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) = \exp\left[-\frac{1}{4}\beta W_{fg}^A(k, \sigma)(\xi_{fkg}^{AA} - \lambda_{fkg}^{AA})\right]$ – смещения колеблющегося центра внутри ячейки

f_k (нижний символ указывает на число соседей), функция $t_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA})$ – условная парная корреляционная ФР нахождения двух частиц АА рядом на расстоянии $\xi_{f_{kg}}^{AA}$, выраженная в континуальном КХП [29]: $t_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 2\theta_g^A \varphi_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})$, где $\varphi_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = [\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) + b_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})]^{-1}$, $\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 1 + x(\xi_{f_{kg}}^{AA})[1 - \theta_f^A - \theta_g^A]$, $x(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = \exp(-\beta\varepsilon(\xi_{f_{kg}}^{AA})) - 1$, $b_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = [\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})^2 + 4x(\xi_{f_{kg}}^{AA})\theta_f^A\theta_g^A]$. Колебательные смещения идут относительно текущего положения локального центра масс молекулы $\lambda_{f_{kg}}^{AA}$.

Функция $W_{f_k}^A(k, \sigma)$ для каждого кластера (k_A, σ) представляет собой механический модуль в квазидимерной модели колебаний. Весовая функция колебательных смещений в объеме трехмерной ячейки имеет вид: $S(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 2\pi\xi_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA} - \lambda_{f_{kg}})$, где $\lambda_{f_{kg}} = \lambda_{f_{kg}}^{AA} - [(\lambda_{f_{kg}}^{AA})^2 + b^2 - (\xi_{f_{kg}}^{AA})^2]/(2\lambda_{f_{kg}}^{AA})$. Нормировка функции $S(\xi_{f_{kg}}^{AA})$ проводится на объем фигуры, образованной двумя полусферами с радиусами b_- и b^+ , нижнее значение $b_- \sim 0.2\lambda_{f_{kg}}$. Величина $b^+ \sim 0.5\lambda_{f_{kg}}$ для жидкости [48] (для твердого тела $b_- = b^+ = 0.1\lambda_{f_{kg}}$).

Уравнение (15) показывает, что для каждого кластера (k_A, σ) имеется своя частота колебаний $\nu_f^i(k_A, \sigma)$, и исходный потенциал Ми или Леннард-Джонса (Л-Д) по-разному перенормируется внутри своего кластера. По этой причине в данном разделе внизу символа центрального узла f_k находится индекс числа соседей k . Указанное влияние колебаний на энергию взаимодействия частиц АА меняет локальное среднее расстояние между частицами АА $\lambda_{f_{kg}}^{AA}$ и локальную длину постоянной мягкой решетки $\lambda_{f_{kg}}$ вследствие эффектов ангармонизма. Этот эффект одинаково важен как для малых плотностей, так и для больших, особенно по мере увеличения температуры. Перенормированная величина $\tilde{\varepsilon}_{f_g}^{AA}(k, \sigma)$ входит во все выражения на унарные и парные ФР, и во все термодинамические функции вместо исходной величины $\varepsilon_{f_g}^{AA}$, формируя единый итерационный процесс поиска как функций унарных и парных ФР, указанных выше, так и параметров $\lambda_{f_{kg}}$. Таким образом, ассоциативная модель флюида при учете влияния колебаний на энергетические взаимодействия приводит к тому, что энергии латерального взаимодействия имеют эффективный многочастичный характер. Истинная энергия парного взаимодействия значительно больше, и

она ослабляется за счет влияния ангармонических колебаний.

Уравнения МРГ для ассоциативной модели флюида

Ограничиваясь учетом парного взаимодействия между ближайшими соседями бинарной системы, и дословно повторяя текст [29, 30], получим следующие уравнения, связывающие между собой корреляторы первого типа, отличающиеся сортом центральной частицы $i = A$ и $i = B$, и имеющие одинаковое число узлов координационной сферы, занятых частицами А, обозначенных через $n = n_{AA}$, и конфигурации соседей, будем описывать символом σ (т.е. функции $\alpha \equiv n, \sigma$, функции определены в (8)):

$$\begin{aligned} \theta_{[n, \sigma]}^B &= M_{n, \sigma}^{AB} \theta_{[n, \sigma]}^A, \\ M_{n, \sigma}^{AB} &= \exp[\beta(v_A(n, \sigma) - v_B(n, \sigma) + E_B(n, \sigma) - E_A(n, \sigma))], \end{aligned} \quad (16)$$

где $E_i(n, \sigma)$ – энергия взаимодействия центральной частицы i со своими соседними частицами А в конфигурации $\alpha \equiv n, \sigma$. Здесь допускается использование любого типа потенциальной функции взаимодействия в соответствии с влиянием ангармонизма на перенормировку потенциальных взаимодействий (15): вместо исходного парного потенциала имеем многочастичный энергетический параметр. Если $E_i(n, \sigma) = \varepsilon_{iA}n + \varepsilon_{iV}(z - n)$, то это случай парного потенциала взаимодействия [29, 30]. При $E_i(n, \sigma) = n\varepsilon_{iA}(n, \sigma) + (z - n)\varepsilon_{iB}(n, \sigma)$ имеем случай многочастичного потенциала с энергетическими характеристиками, полученными квантово-химическими методами.

На основе уравнений (16) с использованием принципа включения–исключения корреляторов разной размерности можно получить уравнения на корреляторы второго типа (они характеризуют вероятности выделенных групп частиц без информации об оставшихся частицах, по узлам которых проведено усреднение по состояниям их занятости), через которые выражаются термодинамические средние системы:

$$\begin{aligned} \theta_{n, \sigma}^B &= \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k, \sigma}^{AB} \theta_{[n+k, \sigma]}^A = \\ &= \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k, \sigma}^{AB} \times \\ &\times \sum_{r=0}^{z-n-k} \sum_{\sigma(n+k+r)} b_{\sigma(n+k+r)}^{\sigma(n+k)} (-1)^r \theta_{n+k+r, \sigma}^A. \end{aligned} \quad (17)$$

Величины $b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)}$ элементарно подсчитываются по виду “неприводимых” конфигураций [29, 30] и полностью аналогичны хорошо известным неприводимым диаграммам Майера для неидеаль-

ных газов [9, 13]. Задавая разные варианты расцеплений функций $\theta_{n+k+r,\sigma}^A$, находящихся в правых частях (17), получим замкнутые системы уравнений на локальные распределения частиц.

Важная особенность уравнений (17) – все локальные конфигурации выражаются через разность величин $v_A(n, \sigma) - v_B(n, \sigma)$, формирующих выражение для химического потенциала молекул μ_A в случае рассматриваемой парожидкостной системы, когда компонент В отвечает вакансиям ($i = V$) с нулевыми энергетическими параметрами взаимодействия и отсутствием внутренних движений, т.е. узел занят частицами А или V (свободен).

Приведем для конкретности выражения для системы уравнений (17) в простейшем случае учета прямых корреляций в КХП. В КХП символ σ не играет роли, и все числа соседей k равновероятны: $\sum_{\sigma(k)} b_{\sigma(k)}^{\sigma(0)} = C_z^k$, где $C_z^k = z!/(k!(z-k)!)$ – число сочетаний из z по k . Тогда уравнение на локальные заполнения узлов (или изотермы) запишутся как

$$\beta P_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \sum_{k=0}^z \sum_{\sigma(k)} b_{\sigma(k)}^{\sigma(0)} \frac{\Lambda_A(k, \sigma) E_A(k, \sigma)}{Q_A(k, \sigma)}, \quad (18)$$

$E_A(k, \sigma) = [E_{AA}(k, \sigma)]^{k_{AA}(\sigma)} [E_{AV}(k, \sigma)]^{z-k_{AA}(\sigma)}$, где P_A – парциальное давление молекул А в термостате, Q_A^0 – статсумма частиц А в идеальном газе термостата. Множители $E_{Aj}(k, \sigma) = \exp(-\beta \epsilon_{Aj}(k, \sigma))$ отражают присутствие соседей j в конфигурационном интеграле, в поле которых реализуются внутренние движения центральной частицы А; $\epsilon_{Aj}(k, \sigma)$ – эффективный многочастичный потенциал взаимодействия центральной частицы А для кластера (k, σ) со своими соседями j , энергии взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю $\epsilon_{iV} = \epsilon_{VV} = 0$. Функция $\Lambda_A(k, \sigma)$ представляет собой условную кластерную функцию распределения порядка $(1+z)$: $\Lambda_A(k, \sigma) = \theta_A(k, \sigma) / \theta_A$, в КХП имеем $\theta_A(k, \sigma) = \theta_A [t_{AA}(k, \sigma)]^k [t_{AV}(k, \sigma)]^{z-k}$ [22], где $t_{ij}(k, \sigma) = \theta_{ij}(k, \sigma) / \theta_i$, $\theta_{ij}(k, \sigma)$ – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j в конфигурации (k, σ) ; условия нормировки на унарные и парные ФР: $\sum_{j=A}^V \theta_{ij}(k, \sigma) = \theta_i$ и $\theta_A + \theta_V = 1$.

Уравнения на парные ФР имеют вид

$$(\beta P_A / Q_A^0) \theta_{VA} = \theta_A \sum_{k=0}^{z-1} \sum_{\sigma(1+k)} b_{\sigma(1+k)}^{\sigma(1)} \times \frac{[t_{f_{k+1}g}^{AA}(k+1, \sigma) \exp(-\beta \epsilon_{f_{k+1}g}^{AA}(k+1, \sigma))]^{k+1} [1 - t_{f_{k+1}g}^{AA}(k+1, \sigma)]^{z-1-k}}{\tilde{Q}_A(k+1, \sigma)}. \quad (19)$$

Для частиц А выделены все типы движений: $Q_A(k, \sigma) = Q_A^{tr}(k, \sigma) Q_A^{rot}(k, \sigma) Q_A^{vib}(k, \sigma)$, поэтому статистические суммы отдельных вкладов должны соответствовать средним значениям чисел степеней свободы $b_A^{type}(k, \sigma)$ для каждого из типов движения (индекс *type* указывает на тип движения) так, что $b_A^{tr}(k, \sigma) + b_A^{rot}(k, \sigma) + b_A^{vib}(k, \sigma) = 3$.

Формулы (18) и (19) явно отражают влияние внутренних степеней свободы всех типов движения ассоциата на уравнения равновесного распределения частиц А при любых плотностях. В них следует конкретизировать вид статсумм в разных фазах и явным образом выделить фазу, в которой находится данный ассоциат.

Мягкая решетка

Классическая постановка МРГ [13, 20, 22] оперирует с фиксированным размером решеточной структуры λ , что отвечает условию постоянства параметра парного потенциала взаимодействия

$\epsilon = \epsilon_{AA}(\lambda)$. Учет изменения λ необходим при расчете механических свойств твердых тел [27, 49–51]. В этом случае используется так называемая средневзвешенная решетка, когда величина λ представляется как средний параметр $\lambda = \sum_{ij} \lambda_{ij} \theta_{ij}$ (где θ_{ij} – парная ФР, и λ_{ij} – расстояние между компонентами i и j). Если $\lambda_{ij} = (\lambda_{ii} + \lambda_{jj})/2$, то $\lambda = \sum_{i=1}^s \lambda_{ii} \theta_i$. Аналогичные подходы использовались и для парожидкостных систем [52, 53] как с условием $\lambda = \lambda_{AA}$ и со средневзвешенной величиной λ , когда для однокомпонентной системы необходимо доопределение значения λ_{VV} для вакансий при малых плотностях $\theta \rightarrow 0$. Обычно считается $\lambda_{VV}(\theta_A = 0) = 2^{1/6} \sigma_{AA}$, где σ_{AA} – параметр твердой сферы частицы А. Этот подход позволяет рассматривать парожидкостные системы в разнообразных сложных пористых системах [44].

Для поиска локального значения параметра решетки λ твердого тела привлекается термоди-

намическое условие $P = -\partial F / \partial V_{T,N}$ [3–5]. Однако для парожидкостных систем в МРГ данного условия недостаточно. Разбиение объема системы V на элементарные ячейки $v = V/M$, делает все унарные и парные ФР зависящими от способа разбиения объема с шагом λ , т.е. построенная выше система уравнений (8)–(15) содержит в качестве параметров модели размер ячеек $v_0 = \gamma_s \lambda^3$, γ_s – фактор формы. Использование дискретных ячеек в МРГ приводит к необходимости определений условий на размер ячеек λ .

С этой целью следует минимизировать энергию Гельмгольца системы F так, чтобы удовлетворялось условие механического равновесия системы. Для этого необходимо привлечение другого независимого определения давления. В работе [54] показано, что в качестве такого дополнительного определения давления может быть механическое определение давления по теореме вириала P_{vir} или по уравнению Гиббса – Дюгема P_{G-D} .

Уравнение Гиббса–Дюгема есть независимая связь между давлением P_{G-D} и химическим потенциалом [55, 56]. Оно не зависит от конкретных молекулярных моделей и может быть использовано для нахождения параметра λ , если приравнять $P_{vir} = P_{G-D}$, точно так же, как $P_{ther} = P_{G-D}$. Выражение для давления по уравнению Гиббса–Дюгема P_{G-D} или давления “расширения”, которое играет в объемной фазе роль уравнения состояния [36, 57, 58], имеет вид: $Md(P_{G-D}v_0) = SdT + N_A d\mu_A(conf)$, где $\mu_A(conf)$ – конфигурационная часть химического потенциала мономерных частиц A , v_0 – объем ячейки, или в интегральной форме записи при $T = const$ ($P \equiv P_A$):

$$P_{G-D} = \int_0^\theta (\theta/v_0) d\mu_A(con), \quad (20)$$

где $\mu_A(conf)$ – конфигурационная часть химического потенциала мономерных частиц A в термостате.

Теорема вириала при аддитивной схеме учета влияния трансляций и колебаний, в соответствии с (9) и (19), формально запишется в виде

$$P_{virial} = \frac{\theta_f}{v_f^0} kT_f \sum_{k=0}^z \Lambda(k) \varphi_k(\theta) - \frac{\theta_A}{6v_f^0} \sum_{k=0}^z k \Lambda(k) r_{f_k h}^{AA} \frac{\partial \varepsilon_{fh}^{AA}(r_{f_k h}^{AA} | k, \sigma)}{\partial r_{f_k h}^{AA}}. \quad (21)$$

Первое слагаемое отражает поступательное движение всех ассоциатов, $\varphi_k(\theta) = v(\theta)/v_0 \leq 1$. Колебания внутри ассоциатов перенормируют латеральные взаимодействия по формуле (15). Теорема вириала [11, 13] обычно применяется с единой шкалой временных усреднений по смещениям

частиц во внешних полях и внутренних межчастичных взаимодействиях. Здесь учитывается разномасштабность шкал для описания распределения частиц в ходе трансляций и колебаний [59]. Возможные уточнения (21) требуют отдельного рассмотрения.

ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С УЧЕТОМ КОЛЕБАНИЙ

Исходная постановка МРГ связана с учетом парного потенциала взаимодействия и условием отделимости статсумм компонентов от конфигурационных состояний смеси [20, 22–27]. Ассоциативная модель флюида отражает поступательное, вращательное и колебательное движения частиц в плотной фазе, а также влияние колебаний на межчастичное взаимодействие. Эти факторы приводят к появлению многочастичных молекулярных параметров в МРГ. Уравнения модели получены на основе применения КП [22, 60], которое является методом КФ в МРГ. Молекулярные распределения из КП, как и все другие уравнения статфизики, полученные методом КФ, не связаны напрямую с расчетом свободной энергии F или со статсуммой системы Q ($F = -kT \ln Q$). Из изложенного возникают две проблемы расчета ТФ, связанные: 1) с необходимостью учета многочастичных эффектов, и 2) с расчетом свободной энергии F с помощью молекулярных распределений в КП.

Многочастичные эффекты

Для первой проблемы есть общее правило работы в статфизике с многочастичными корреляторами: если в системе появляются корреляторы более высокого порядка, чем использованные для замыкания цепочки уравнений БГКИ в континуальном описании или их аналоги в дискретном описании распределения частиц, то для них необходимо построение новых уравнений, описывающих их равновесное или кинетическое состояние. Соответственно при наличии многочастичных потенциалов, которые порождают корреляторы высокой размерности по сравнению с традиционными парными потенциалами, также требуется введение новых корреляторов более высокой размерности. Это положение приводит к следующему выводу: многочастичные параметры МРГ требуют применения методов, обеспечивающих учет корреляции порядка k , не меньшего, чем порядок n – многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае возможно расхождение при описании ТФ разными методами, и необходим контроль за использованием метода КФ с размерностями $k < n$, или нужно обосновать корректность их применения.

Таким образом, в ассоциативной модели должен использоваться принцип расширения размерностей независимых корреляторов, через которые должны выражаться вероятности конфигураций кластера в КП. Анализ последовательности приближений с улучшением учета эффектов корреляции при аппроксимации вероятностей конфигураций кластера нерасцепленными корреляторами размерности $k \geq 2$ позволит найти значение k^* для оптимального варианта расчета ТФ. На каждом этапе проверки способа замыкания уравнений для молекулярных распределений в КП естественно использовать термодинамическую связь между свободной энергией и химпотенциалом, через корреляторы, входящие в выражение для химического потенциала $\mu(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots)$ из системы уравнений (17), где $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$ – список независимых корреляторов, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций. Тогда $F = F(\{\theta_f^i, \theta_{fg}^{ij}, \dots, \lambda_{fg}^{ij}\})$, и этот путь является прямым для расчета ТФ при использовании КФ, так как химпотенциал – базовое понятие полного равновесия (состоящего из трех частных равновесий) системы [32, 37, 55, 56].

При учете ангармонизма межмолекулярных колебаний в связанных ассоциатах во всех фазах порядок n для $R_{\text{lat}} = 1$ достигает $(1 + z)$. Для объема $d = 3, z = 12$ это дает минимальную размерность коррелятора, равную 13. Для реализации таких расчетов можно привлекать вариационный кластерный метод (ВКМ) [61–66], а также комбинированный метод: фрагментный метод (ФМ) [36, 67] – прямой расчет статсумм малых кластеров, дополненный нерасцепленными корреляторами размерности $k \geq 2$ при его замыкании. (Простейший случай $k = 2$ для комбинированного метода ФМ + КХП рассмотрен в работах [67, 68].) Высокая размерность корреляторов создает проблемы с возможностью расчета ТФ в реальных системах многофазных системах, так как обсуждаемые размерности относятся к однородной объемной фазе.

Неоднозначность расчета F

Вторая проблема расчета ТФ связана с неоднозначностью расчета свободной энергии (энтропии) через молекулярные распределения в методе КФ, обходящем прямой расчет статсумм. Он связывает между собой вероятности реализации групп, состоящих из разного числа частиц K . Исключение этапа построения статсумм делает этот метод более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи, и он активно используется как в континуальном (для ИУ), так и в дискретном (для МРГ) описаниях пространственного распределения частиц. С его помощью развита вся современная теория жидкого состояния на базе ИУ [11–16]. Метод КФ по найденным моле-

кулярным распределениям позволяет рассчитать внутреннюю энергию U и давление по механическому определению на основе теоремы вириала P_{vir} . Для расчета энтропии S и свободной энергии $F (F = U - TS)$ по молекулярным распределениям необходимы дополнительные связи, которые могут быть либо термодинамическими, либо на основе молекулярных распределений [12].

Первый путь расчета энтропии S связан с расчетом внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{\text{vir}}$ через парную функцию распределения (ФР) $g(r)$ при условии того, что известна зависимость этой ФР от температуры: $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}kT + \frac{2\pi N}{v} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr$ или $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{k}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^3 dr$, (здесь $\epsilon(r)$ – потенциал типа Ми или Л-Д), из которых энтропия может быть подсчитана путем интегрирования одного из известных термодинамических соотношений: $T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ или $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$.

Второй путь основан на том, что энтропия может быть получена через молекулярные распределения лишь только через самую старшую коррелятивную функцию θ_N , относящуюся ко всей системе из N частиц [12]: $S = S_0 - k \langle \ln \theta_N \rangle$, где S_0 – энтропия идеального газа, а угловые скобки – усреднение по распределению Гиббса. Данное выражение формально отражает все корреляции в системе. Но на практике всегда приходится иметь дело с конкретным приближением. В простейшем случае однородного объема имеем следующий вклад только от парных корреляций [12]:

$$S = S_0 - \frac{2\pi k}{v} N \int_0^\infty g(r) \ln g(r) r^2 dr.$$

Расчет F может быть также выполнен через внутреннюю энергию (как обратная операция к получению величины U из $F: U = -T^2(\partial(F/T)/\partial T)_{V,N}$), либо через S , так как $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$. Причем расчет S также возможен двумя путями: через термодинамические связи между U или P с энтропией S , либо напрямую через парную ФР. (При этом U также выражается через парную ФР.) В силу приближенности получаемых решений на молекулярные распределения конечные значения ТФ по двум способам могут быть разными. Это вопрос практически не обсуждался в литературе вследствие сложности решений ИУ на молекулярные распределения.

В МРГ молекулярные распределения находят много проще, и данная проблема проявляется более отчетливо. Для дискретных распределений также был введен метод КФ, который допускает использование при любых плотностях: малые

плотности (аналог разреженного газа) и средние и высокие плотности (аналог жидкости). Этот метод был введен в работах [69–72]. В МРГ было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты в объемной фазе в приближении среднего поля (ПСП) и КХП. Одновременно было продемонстрировано, что метод КФ позволяет получить новые приближения, которые отсутствуют в методе статсумм. Связь метода КФ с прямым расчетом статсуммы для произвольно неоднородных решеток и с сильным латеральным взаимодействием частиц была показана в работе [73]. Позже с помощью КП были построены расширения МРГ с эффективными параметрами МРГ: для многочастичных потенциалов [22, 74], для учета исключенного объема [40], и для эффективных энергий латеральных взаимодействий при температурной зависимости параметра латерального взаимодействия [75].

Неоднозначность расчета свободной энергии/энтропии присуща не только для парной ФР, но и всем другим приближениям с более точными эффектами корреляции. Следует отметить, что термодинамические связи всегда подразумевают точные значения всех функций, тогда как в расчетах используются приближенные значения молекулярных ФР и соответственно ТФ, получаемых напрямую на первом этапе расчета ТФ. Вопрос, при каких условиях оба пути эквивалентны для расчета F , а когда отличаются и насколько, не разбирались ранее в теории ИУ. (Предполагается, что использование только $g_2(r)$ аналогично использованию уравнений термодинамики для суперпозиционного приближения в ИУ [12]. Для МРГ доказано, что КХП эквивалентно в методах статсумм и КФ для однородных [69–72] и неоднородных [73] систем.) Обсуждаемые модификации МРГ не исследовались ранее на однозначность расчета F .

Термодинамические связи позволяют рассчитать F через любые версии молекулярного описания системы в объемной фазе, но этого недостаточно для описания границ раздела фаз. Поверхностное натяжение (ПН) определяется через избыточную свободную энергию, но для нее термодинамика не дает своих связей, так как это уже неоднородная система. Все существующие теории ПН [76, 77] всегда оперируют только с молекулярными ФР, поэтому они необходимы и для расчета ТФ в многофазных системах. Точно также остается открытым вопрос о связи ТФ с неравновесными состояниями. Этот аспект необходим для обеспечения самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий.

Модельная свободная энергия

Чтобы обойти указанные проблемы, воспользуемся априорным построением выражения для свободной энергии через корреляторы системы.

В этом случае исключаются сложные комбинаторные множители для статсуммы и допускаются деформационные смещения, что позволяет совместить разные микроскопические переменные состояний системы. Наиболее известный аналогичный подход – так называемый “неравновесный потенциал” Ландау [78–81]. Свободная энергия F_{mod} для разных модельных потенциалов строится в ПСП в полном пренебрежении эффектами корреляции ($\partial F_{\text{mod}}/\partial N_i = 0$). Этот подход стал основой феноменологической теории фазовых переходов в кристаллах второго рода и фазовых переходов первого рода, близких ко второму [82, 83]. В работах данного направления учитываются деформационные смещения, но нет явного учета колебаний. Другой известный пример такого подхода – вариационный принцип Боголюбова [11], который активно использовался в теории ангармонических кристаллов [47]. Однако в работах [11, 47, 78–83] этот принцип использовался только для ПСП, в котором отсутствуют какие-либо эффекты корреляции (т.е. предполагается использование унарных корреляторов). Кроме того, использование унарных корреляторов не обеспечивает самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий кинетических процессов [22, 84, 85], поэтому предлагаемое введение модельной свободной энергии – не просто расширение использованного ранее подхода, оно налагает новые условия на построения выражения F_{mod} , что позволит решить сформулированные выше проблемы.

Принципы построения F_{mod} должны удовлетворять не только условиям равновесия, но и неравновесным состояниям системы. Это связано с тем, что выражения для потенциального вклада внутренней энергии $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ и энтропии S_{mod} через корреляторы (или через КФ) не зависят от описания системы. Поэтому кинетический вклад $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ внутренней энергии должен удовлетворять принципу самосогласованности описания состояний системы, который можно учесть в методе КФ, но не методе статсумм. Тогда выражение для F_{mod} будет одинаковым не только для состояния равновесия, но и для неравновесных состояний, и его использование дает более общий подход к описанию свойств системы.

Выражение для F_{mod} формально запишется как $F_{\text{mod}} = U_{\text{mod}} - TS_{\text{mod}}$, где U_{mod} – модельная свободная энергия, S_{mod} – модельная энтропия, здесь $U_{\text{mod}} = U_{\text{mod}}^{\text{pot}} + U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ состоит из потенциального и кинетического вклада. Слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ предполагает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, а слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ строится на основе КП, обеспечивающего ука-

занное выше условие самосогласованности. Кроме того, КП ориентирован на микросистемы, и с ним удобней работать в локальных корреляторах, вводя веса для микрообластей.

Частные производные от F_{mod} , определяющие химпотенциал и давление, становятся применимыми в условиях, близких к равновесию, если они удовлетворяют кинетическим уравнениям, которые при выполнении принципа самосогласованности переходят в уравнения для равновесия. При этом естественно выполняются также и все равновесные соотношения для термодинамических функций. Поэтому в случае F_{mod} оба пути расчета должны автоматически совпадать, так как построение химпотенциала и давления осуществляются из единого выражения для свободной энергии, как в естественных термодинамических переменных. Такого совпадения нет при произвольных молекулярных параметрах в методе КФ, хотя в частных ситуациях они могут совпадать, как это имеет место, например, для обычного КХП. Указанные свойства построенных выражений для F_{mod} важны для описания трехагрегатных состояний в объемах и на их границах раздела фаз, так как, как правило, твердое тело находится в замороженном состоянии (или в состоянии частичной релаксации), и в его поле (неравновесного потенциала) находятся равновесные между собой пар и жидкость.

Для реализации предложенной концепции удобна дискретная основа МРГ, позволяющая ввести статсумму флюида (что фактически реализовано в ассоциативной модели) и аппроксимировать ее с помощью совместного использования методик ВКМ и КП, чтобы обеспечить повышение точности учета эффектов корреляции и самосогласованности описания равновесия и кинетики. Свойство самосогласованности связано с основой метода КП, оперирующего полным спектром локальных конфигураций частиц [22, 60], участвующих в кинетике элементарных стадий [22, 84, 85], поэтому равновесное состояние возникает как результат равенства скоростей стадий в прямом и обратном направлениях.

Этот путь отличается от традиционного способа введения независимых корреляторов разной размерности в ВКМ только тем, что в нем рассматриваются другие типы кластеров по размеру и по форме, по сравнению с КП (кластер в КП состоит из одного или двух центральных узлов и всех их соседей). Таким образом, при работе с нерасцепленными корреляторами порядка k ($2 \leq k \leq z$) в ВКМ достаточно ориентироваться на кластеры из КП. Это обеспечит учет одновременного влияния всех соседей на элементарный акт, протекающий на центральных узлах. Такое построение приводит к эквивалентности выражений для ТФ как в равновесии, так и при выходе в неравно-

весные состояния, точно так же, как и для уравнений в КХП при расчете равновесных и неравновесных состояний [37].

Комбинированное использование методик ВКМ и КП совмещает в себе методы статсумм и КФ, что позволяет перейти на расчет ТФ через химический потенциал (в ИУ расчет химпотенциала – сложная процедура, которая редко используется), и это напрямую связывает анализ фазовых переходов с потерей термодинамической устойчивости фаз для трех видов агрегатных переходов, так как реальные твердые тела вблизи областей фазовых переходов обладают разупорядоченностью и ангармонизмом.

Свободная энергия F для модели ассоциатов в КХП

В заключение обсудим изменение структуры выражения для свободной энергии при введении F_{mod} для КХП. В исходном КХП выражение для свободной энергии (нормированное на один узел системы) имеет вид [73]

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}, \quad (22)$$

где величина $v_i = -kT \ln Q_i$ есть одночастичный вклад компонента i (включая вакансии V) в свободную энергию; Q_A – статсуммы частицы A на узле решеточной системы, для вакансии $Q_V = 1$, $\hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij})$. Здесь $\sum_{i=A}^V N_i = M$, $\sum_{i,j=A}^V N_{ij} = zM/2$, M – число узлов системы (или $\theta_i = N_i/M$, $\theta_A + \theta_V = 1$, и $\theta_{ij} = zM/(1 + \Delta_{ij})$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, θ_{ij} – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j , $\sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i$). Минимизация выражения (22) по числу частиц N_i и по числу пар N_{ij} : $\partial F / \partial N_i = 0$ и $\partial F / \partial N_{ij} = 0$ приводит к упрощению уравнений (18) и (19):

$$\beta P_A Q_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} S_A^z, \quad (23)$$

$$S_A = t_{AV} + t_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$\beta P_A Q_A \theta_{BA} / Q_A^0 = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) S_A^{z-1}. \quad (24)$$

Формула (24) может быть также записана в виде: $\theta_{AA} \theta_{VV} = \theta_{AV} \theta_{VA} \exp(\beta \epsilon_{AA})$. В случае малого влияния многочастичных параметров МРГ выражения (23), (24) меняются, но формула (22) дает по-

лезные оценки величины F с новыми молекулярными распределениями.

В общем случае ассоциативной модели флюида многочастичные параметры могут быть немалыми, тогда требуются более точные выражения для F . КП не дает явного выражения для энтропии в ассоциативной модели флюида, и приходится использовать либо исходное выражение для S , либо модификации F и S , либо термодинамические связи, поэтому для нее существует множественность вариантов расчета F по ФР.

В качестве модельной свободной энергии в КХП естественно выбрать следующее выражение, которое представляет собой усредненные по кластерным ФР вклады из выражения (22):

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i(ef) + kT \ln \theta_i) + \frac{kT}{2} \sum_{j=A}^V \times \right. \\ \left. \times \sum_k \langle [\theta_{ij}(k) \ln(\hat{\theta}_{ij}(k)) - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \rangle \right\}, \quad (25)$$

где первое слагаемое описывает $v_i(ef) = \sum_k v_i(k) C_z^k \Lambda_i(k)$, $v_i(k) = -kT \ln(Q_i(k))$ — эффективный кинетический вклад частицы i в свободную энергию. Слагаемое $kT \ln \theta_i$ описывает одночастичный вклад S_1 в энтропию ($S = S_1 + S_2$). Здесь опущен признак фазы и учтено, что в КХП нет зависимости от типа конфигурации σ при фиксированном числе соседей k . Выражения для внутренних поступательных и колебательных движений построены выше, выражения для вращательного движения ассоциата выписываются аналогично как для поступательного движения с учетом специфики их описания для плотных фаз [36]. Во втором слагаемом символ среднего $\langle \dots \rangle$ относится к парным вкладам с усреднением по $\Lambda_i(k)$ для потенциальной энергии E_{lat} (так как $\hat{\theta}_{ij}(k) = \theta_{ij}(k) \exp(-\beta \epsilon_{ij}(k))$) и энтропии S_2 , $E_{\text{lat}} = \theta_f^A \sum_k k \epsilon_{AA}(k) \Lambda_f^i(k)$, и $S_2 = S_2^{\text{cor}} - S_2^{\text{cha}}$, где первый член S_2^{cor} относится к коррелированному распределению частиц в выражении для энтропии, а второй — к хаотическому S_2^{cha} , которые записываются как

$$S_2 = \frac{kT}{2} \sum_k \sum_{i=A}^V \theta_f^i \{ \Theta_f^i \Lambda_f^i(k) - \Theta_f^{i*} \Lambda_f^{i*}(k) \}, \quad (26)$$

со следующими множителями для коррелированного распределения частиц:

$$\Theta_f^i = k_{iA} \ln(\theta_{iA}(k)) + k_{iV} \ln(\theta_{iV}(k)), \quad (27a) \\ \Lambda_f^i(k) = C_z^k [\theta_{fg}^{iA}(k)]^k [\theta_{fg}^{iV}(k)]^{z-k},$$

и их хаотического распределения

$$\Theta_f^{i*} = k_{iA} \ln(\theta_{iA}) + k_{iV} \ln(\theta_{iAV}), \quad (27b) \\ \Lambda_f^{i*}(k) = C_z^k [\theta_g^A(k)]^k [\theta_g^V(k)]^{z-k},$$

В данном случае минимизация (25) по унарным и парным ФР: $\partial F_{\text{mod}}/\partial N_i = 0$ и $\partial F_{\text{mod}}/\partial N_{ij} = 0$ приводит к уравнениям на унарные и парные ФР, отличным от уравнений (18) и (19). Отличие связано с дополнительной зависимостью слагаемых в правых частях уравнений (18) и (19) от функций $B_{1,k} = \partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_A$ и $B_{2,k} = \partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_{AA}$, соответственно, для унарных и парных корреляторов, а также для термодинамического давления $P = -\partial F_{\text{mod}}/\partial V_{T,N}$. Этот вариант теории приводит к взаимосвязи между кластерами разного типа по сравнению с их изолированными вкладками в формулах (18), (19).

Термодинамические связи

Так как выражение для энтропии в (22) через локальные унарные и парные ФР для каждого из кластеров, выделенных локальными частотами колебаний центральных частиц, не соответствует в КХП по точности учета эффектов корреляции многочастичной природе параметров модели (хотя уравнения [30] обеспечивают их учет), то необходимо искать способ расчета F через молекулярные ФР за счет повышения точности учета эффектов корреляции, либо использовать термодинамические связи свободной энергии с химическим потенциалом $F = F(\mu)$ или с внутренней энергией $F = F(U)$. В частности, для $F = F(\mu)$ имеем (как обратную процедуру от дифференциальной связи $\mu = \partial F/\partial N_{|T,V}$) выражение в виде

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF = \\ = F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta_{|v}} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v_{|\theta}} dv \right) = \quad (28) \\ = F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv,$$

где первый член необходим в силу произвольности точки отсчета ТФ, символ C означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла; символом P обозначено P_{G-D} — давление из уравнения Гиббса—Дюгема $dP_{G-D} = \theta_A d\mu/v$ (20). Это дает возможность расчета ТФ через химпотенциал (основное понятие полного равновесия системы), а сам химпотенциал находится из уравнений КП на молекулярные ФР (18) и (19). При использовании F_{mod} базовой становится производная $\mu_{\text{mod}} = \partial F_{\text{mod}}/\partial N_{|T,V}$, которая меняет уравнения

на химический потенциал в зависимости от вида F_{mod} , например, по формулам (25)–(27).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенная ассоциативная модель расширяет возможности молекулярного моделирования парожидкостных систем по трем направлениям.

1. Введение моделей внутренних движений вносит делокализацию в МРГ и обеспечивает выход из чисто дискретного описания в континуальное за счет размывания положения центра масс молекул в центрах ячеек. Дискретная основа МРГ при этом сохраняется за счет появления многочастичных параметров модели (Q_{tr} , Q_{vib} и $\tilde{\epsilon}_{\text{AA}}(k, \sigma)$), что обеспечивает для жидкого состояния использование статсумм. Этим новый подход качественно отличается от ИУ, в которых отражается только поступательное движение частиц системы, причем исключена возможность использования метода статсумм. Новый подход учитывает: 1) связанные состояния групп молекул в системе пар–жидкость с их колебаниями и ангармонизмом, 2) баланс степеней свободы, участвующих в разных движениях, и 3) взаимное влияние разных движений друг на друга. Появилась возможность повысить точность описания жидкости в термодинамическом плане, а не только в плане чисто молекулярных распределений, а также возможность оценивать колебательные частоты чистых веществ и спектры растворителей, отсутствовавшие раньше в принципе (была возможность описания частот только для компонентов смесей с сильными ассоциативными связями [32]). Эффекты ангармонизма важны для анализа устойчивости всех фаз. Этот фактор никогда не обсуждался в моделях для критической области системы пар–жидкость.

2. КФ были одновременно введены для равновесия и неравновесия в работе Боголюбова [11], что автоматически ставит вопрос о самосогласовании уравнений, описывающих неравновесные состояния в ходе процесса перехода к равновесию. Проблема самосогласованного описания для плотных фаз не анализировалась вследствие сложности расчетов в ИУ – это было реализовано только в МРГ [22, 36, 37]. Модели внутренних движений необходимо тестировать на самосогласованность описания скоростей элементарных стадий и равновесия. В МРГ есть результат об одинаковой функциональной зависимости для F , U , S и т.д. через унарные и парные ФР в КХП в равновесном и неравновесных состояниях, который должен сохраняться и при выходе из КХП в более точные аппроксимации: в этом отношении введение концепции модельной свободной энергии и сформулированные принципы ее построения позволяют обобщить требование на одинако-

вые функциональные зависимости для ТФ в равновесном и неравновесных состояниях на более точные коррелированные распределения молекул.

3. Уточнение расчетов ТФ требует добавления новых уравнений на новые нерасцепленные корреляторы в обоих методах (статсумм и КФ) по сравнению с парными ФР в КХП. Согласование между собой ВКМ (метод статсумм) и КП (метод КФ) в виде модельной свободной энергии необходимо для того, чтобы иметь корректные способы расчета F или S . Многочастичные параметры ассоциативной модели флюида (Q_{tr} , Q_{vib} , $\tilde{\epsilon}_{\text{AA}}(k, \sigma)$) требуют применения методов, обеспечивающих учет корреляции порядка k не меньше, чем порядок n этих параметров МРГ. Поэтому необходим поиск оптимальных версий подходов для расчета S и F . В качестве возможных методов численного исследования целесообразно использовать ВКМ и фрагментный метод (ФМ) [36] (в случае вне фазовых превращений), либо комбинированный ФМ + КХП [67, 68] в случае расчета кривых расщепления. Аналогичная проблема расчета ТФ разными методами существует и для ИУ, но она не обсуждалась из-за сложности решения ИУ (хотя о двух путях расчета ТФ указано в теории жидкого состояния [12]). Рассмотренное различие расчета ТФ между ИУ и МРГ ставит аналогичный вопрос и для стохастических методов МК и МД. Они оперируют только молекулярными распределениями, и вопрос о точности расчета F , S , μ и ПН по разным путям использования термодинамических связей никогда не обсуждался.

Таким образом, развитая теория отражает основные физические факторы реального флюида (от слабо неидеального пара до жидкости), в отличие от традиционной чисто “потенциальной” версии теорий неидеального газа и жидкости, учитывающих только трансляционные смещения молекул в полях потенциалов соседей. Проблема расчета ТФ флюида решается совместным использованием в виде модельной свободной энергии с повышением точности учета эффектов корреляции при сохранении условия самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий, что позволяет выйти на реальные системы так же, как и при использовании КХП. Напомним, что уже учет вторых соседей в объемной фазе делает этот путь проблемным при существующей вычислительной технике (для $R_{\text{lat}} > 1$ это еще более сложная задача для корреляторов размерности $(1 + \sum_{r=1}^{R_{\text{lat}}} z_r)$). Поэтому здесь возникает проблема оценки минимального размера, достаточного для расчета свободной энергии с требуемой точностью, и должны быть разработаны дополнительные критерии по точности для корректного расчета ТФ.

Изложенный подход отражает основные идеи, которые требуют своего уточнения для введенных корректирующих функций или функции фазы. Это область пара (от разреженного для плотного) соответствует традиционной области изучения неидеальных газов и аэрозолей с их функциями распределения кластеров по размерам. В данной работе эта область упрощена, чтобы выделить фактор связанности молекул и их колебаний, эта область также упрощена и в квазидимерной модели колебаний. В перспективе она может быть уточнена с помощью существующих методов колебательной динамики, т.е. при снятии ограничения на фиксацию положений соседей. Аналогичное уточнение возможно и для плотной фазы, хотя это ведет к потере наглядности. (То же самое относится и к учету степеней свободы в статсумах поступательного и вращательного движений.) В перспективе можно обсуждать и взаимное влияние внутренних и межмолекулярных колебаний в ассоциированных растворах.

Важное достоинство новой модели — возможность учета влияния межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний, так как изменение постоянной решетки меняет как глубину потенциальной ямы, так и ее кривизну в окрестности минимума. Эта информация необходима для расчета концентрационных зависимостей скоростей элементарных реакций в жидких фазах.

В заключение следует отметить, что сформулированный подход может быть обобщен на смесь разных по размеру компонентов. Статистика становится более громоздкой [36], но изложенные принципы построения моделей остаются без изменения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
3. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с. (*G. Leibfried Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle / Handbuch der Physik. Band. VII. T. 2. Springer-Verlag, Berlin. 1955.*)
4. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Жирифалько Л. Статистическая теория твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с. (*L.A. Girifalco Statistical Physics of Materials/ Jonh Wiley and Sons, New York – London – Sidney – Toronto. 1973.*)
6. Дин П. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, М.; Л.: Наука, 1945.
8. Ursell H.D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
9. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
10. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
11. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
12. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
13. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.
14. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.*)
15. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
16. Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
17. Frenkel J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 200.
18. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 324, 927.
19. Hill T.L. // Ibid. 1955. V. 23. P. 617.
20. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
21. Лушников А.А., Загайнов В.А., Любовцева Ю.С. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 501.
22. 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.)
23. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939.)
24. Guggenheim E.A. Mixtures: The Theory of The Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
25. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957.)

26. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
27. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
28. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
29. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
30. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
31. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1266.
32. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с. (Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Logmans Green and Co. London, New York, Toronto 1954.)
33. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961.)
34. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. (Kubo R., Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1965.)
35. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
36. *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.)
37. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018.)
38. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1446.
39. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Васюткин Н.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 500.
40. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Там же. 1999. Т.73. № 2. С. 304.
41. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
42. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
43. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
44. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
45. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 231 с.
46. *Плакида Н.М.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
47. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
48. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 2. С. 351.
49. *Аптекарь И.Л., Финкельштейн Б.Н.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 8. С. 900.
50. *Орлов А.Н.* // Там же. 1951. Т. 21. №. 10. С. 1081.
51. *Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
52. *Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 37. № 3. P. 631.
53. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
54. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
55. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
56. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
57. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 105.
58. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
59. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
60. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
61. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
62. 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. 420 p.
63. *Hijmans J., de Bour J.* // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
64. *Хониг Дж.* // Межфазная граница газ–твердо тело. М.: Мир, 1970. С. 316. (The Gas–Solid Interface /Ed. E. A. Flood. // MARCEL DEKKER, INC., NEW YORK 1967. V. 1.)
65. *Mohri T., Morita T., Kiyokane N, Ishii N.* // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2009. V. 30. № 5. P. 553.
66. *Yamada Y., Mohri T.* // Materials Transactions. 2016. V. 57. № 4. P. 481.
67. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. В печати.
68. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 6. В печати.
69. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193, 999.
70. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
71. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 стр.
72. *Федянин В.К.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
73. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1395.
74. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2711.
75. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
76. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
77. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
78. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 97.
79. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 123.
80. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 128.
81. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 234.
82. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука. 1982. 304 с.
83. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
84. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
85. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.