

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

### УТОЧНЕНИЕ ЭФФЕКТОВ КОРРЕЛЯЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ В МОДЕЛИ ИЗИНГА

© 2022 г. Е. В. Вотяков<sup>a,\*</sup>, Ю. К. Товбин<sup>b,\*\*</sup><sup>a</sup> The Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, Nicosia 2121, Cyprus<sup>b</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: karaul@gmail.com

\*\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 03.09.2021 г.

Принята к публикации 14.09.2021 г.

Разработана численная методика на базе кластерного вариационного метода (КВМ) для расчета пространственного распределения частиц в решеточной модели Изинга. Решетка аппроксимирована базисным кластером, с увеличением размера которого можно получить точное решение задачи. Выведены универсальные выражения для микроскопического распределения частиц в кластерах любого размера путем разложения кластерных вероятностей через корреляционные факторы, определенные на кластерах меньшей размерности внутри базисного кластера. Для узлов базисного кластера введены новые переменные с целью сохранения структуры взаимосвязей вероятностных корреляторов с кластерами меньшего размера при любых размерах базисного кластера. Показано, что корреляционный фактор отражает многоузельные спиновые корреляции симметричным образом. Установлено, что разложение через корреляционные факторы позволяет обойти традиционные сложности расчетов в КВМ, вызванные необходимостью применения метода неопределенных множителей Лагранжа для кластерных вероятностей. Обсуждено отличие новых спиновых переменных от традиционных переменных в методе КВМ. Эффективность методики продемонстрирована на примере плоской квадратной решетки, для которой известно точное решение Онзагера. Получено, что для кластеров размером 16 узлов отличие критической температуры от точного значения составляет ~2%.

*Ключевые слова:* эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, критическая температура, фазовые переходы, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S004445372203027X

#### ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия отвечают за поведение реальных физико-химических систем и за отклонения их поведения от свойств идеальных систем [1–4]. Притяжение молекул приводит к формированию конденсированных фаз, что усложняет описание в них физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами. Важной характеристикой таких систем служат области существования разных фазовых состояний системы, микроскопические связи между которыми описываются теорией фазовых переходов [5–9].

Простейшая модель для описания фазовых переходов с учетом влияния неидеальности реакционных систем на скорости процессов химических превращений и транспорта молекул – так называемая модель Изинга [10–14]. Полная энергия данной модели  $H$  записывается в виде суммы энергий

взаимодействия спина, обладающего магнитным моментом  $\mu$ , с внешним полем  $h$  и спин-спинового

взаимодействия  $J$ :  $H = -\mu h \sum_f \sigma_f - J \sum_{fg} \sigma_f \sigma_g$ ,

где  $\sigma_f$  – переменная, описывающая состояние спина вдоль или против внешнего поля  $h$ , индекс  $f$  нумерует узлы решетки,  $J$  – параметр спин-спинового взаимодействия. В данной модели учитываются взаимодействия спин-спинового взаимодействия  $J$  между всеми ближайшими соседями  $f$  и  $g$ , которые формируют кооперативное поведение всей системы в целом. При  $J > 0$  спины имеют тенденцию расположиться параллельно, а при  $J < 0$  – антипараллельно.

Задача описания такого рода систем качественно отличается от описания невзаимодействующих молекул за счет взаимного влияния соседей друг на друга, или за счет учета эффектов пространственной корреляции взаимодействующих частиц. Это резко усложняет описание ко-

оперативного поведения всей системы из-за эффектов корреляции в пространственном распределении молекул. Эффекты корреляции приводят к отличному распределению взаимодействующих молекул по сравнению с идеальными системами. Чем точнее учет эффектов корреляции, тем точнее расчет термодинамических функций.

Модель Изинга полностью аналитически разрешима в одномерном случае, частично в нулевом внешнем магнитном поле в двумерном случае, а в трехмерном случае нет аналитических решений [10–14]. На протяжении многих лет главной целью при использовании модели Изинга был поиск приближенных решений и их адаптация к различным задачам физической химии. Это низко- и высокотемпературное разложение в ряды [11–14], матричный метод [10, 13, 14], метод Монте-Карло [15, 16], а также алгебраические приближенные методы. Наиболее известны среди последних — одночастичное приближение среднего поля (ПСП) и более точное парное квазихимическое приближение (КХП). На основе КХП было построено большинство моделей в теории растворов [17–20], неоднородных систем [21] и для учета неидеальности реакционных систем в кинетике [22]. Для задач прогноза термодинамического поведения многих физико-химических систем данное приближение не является достаточно точным.

В 1951 г. был предложен кластерный вариационный метод (КВМ) [23–25] как дальнейшее развитие КХП. Данный метод позволяет работать с кластерами разного размера [26–30]. С ростом размера кластеров улучшается учет эффектов корреляции, но одновременно резко возрастают сложность и время расчета. Каждое приближение КВМ требует своей теоретической разработки, что затрудняет их объединение в общем алгоритме. (Отметим, что аналогичная ситуация имеет место и при использовании разложений в низко- и высокотемпературные ряды.) Поэтому вопрос о повышении точности описания эффектов корреляции связывается с вопросом о возможности построения алгоритмов, обеспечивающих последовательные приближения КВМ однотипными способами расчета. Это позволит выйти на численные методики, обеспечивающие более точный расчет термодинамических функций, чем в КХП.

С этой целью в данной работе предлагается численная методика, основанная на введении новых спиновых переменных в модели Изинга, которая позволяет иметь единственный метод расчета методом КВМ для кластеров разного размера. Новая методика предполагает с ростом размера базисного кластера выход на практически точное решение распределения частиц в данной модели.

## РЕШЕТОЧНАЯ СИСТЕМА

Рассмотрим однородную плоскую квадратную решетку, составленную из  $N$  узлов. Номера узлов обозначим как  $f_1, f_2, \dots, f_N$ . Состояние занятости каждого узла  $f_n, 1 \leq n \leq N$ , описывается вектором состояния  $\sigma_{f_n}^{i_n}$ . В спиновых переменных  $\sigma_{f_n}^{i_n}$  величина  $\sigma_{f_n}^A = 1$ , если в узле  $f$  находится спин вверх, или  $\sigma_{f_n}^B = -1$ , если в нем находится спин вниз. Состояние системы из  $N$  узлов задается вектором из  $N$  величин  $\sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N}$  в виде набора из единиц с разными знаками. Так, для  $N = 6$  вектор одной из конфигураций с четырьмя спинами вверх и двумя спинами вниз может быть представлен в виде  $\{1, 1, -1, 1, 1, -1\}$ . Общее число состояний системы равно  $2^N$ .

Вероятность конкретной конфигурации системы  $\sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N}$  обозначается как

$$\theta(\sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N}) \equiv \langle \sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N} \rangle = \theta_{f_1 f_2 \dots f_N}^{i_1 i_2 \dots i_N}, \quad (1)$$

здесь угловые скобки обозначают среднее значение данной конфигурации размера  $N$  по некоторому множеству событий. Вероятность (1) есть вероятность того, что в узле  $f_1$  находится спин  $i_1$ , в узле  $f_2$  находится спин  $i_2$  и т.д., что в узле  $f_N$  находится спин  $i_N$ .

В общем случае вероятности (1) могут относиться как к равновесным, так и к неравновесным состояниям системы. Для краткости эти вероятности будем называть корреляционными функциями или просто корреляторами размерностью  $N$ .

Если по состояниям спиновых переменных части узлов провести усреднение, то на кластере размера  $N$  можно определить кластеры меньшей размерности  $k < N$ , и для каждого из них можно определить свои корреляторы  $\theta(\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_k}^{i_k}) \equiv \theta(\{\sigma_{f_n}^{i_n}\}_k) \equiv \theta_{f_1 \dots f_k}^{i_1 \dots i_k}$ , характеризующие вероятности реализации на решетке конфигураций  $\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_k}^{i_k}$ .

Введенные вероятности связаны между собой условиями нормировок:

$$\theta_{f_1 f_2 \dots f_{N-1}}^{i_1 i_2 \dots i_{N-1}} = \sum_{i_N} \theta_{f_1 f_2 \dots f_{N-1} f_N}^{i_1 i_2 \dots i_{N-1} i_N}, \quad (2)$$

которые последовательно связывают между собой все корреляторы разных размеров на данном базисном кластере размера  $N$ :  $\sum_{i_1} \theta_{f_1}^{i_1} = 1$ ,  $\sum_{i_2} \theta_{f_1 f_2}^{i_1 i_2} = \theta_{f_1}^{i_1}$  и т.д.

К каждому из узлов базисного кластера  $f_n$  можно прийти из исходного кластера размера  $N$

разными путями путем последовательного усреднения других узлов, точно так же к паре узлов  $f_n f_m$  можно прийти из исходного кластера размера  $N$  своими разными путями, аналогично для тройных корреляторов на узлах  $f_n f_m f_q$ , и т.д. Естественным для однородных решеток в КВМ является условие, что все значения корреляторов с размерностью один ( $\theta_{f_1}^i$ ), два ( $\theta_{f_1 f_2}^{i_1 i_2}$ ), три ( $\theta_{f_1 f_2 f_3}^{i_1 i_2 i_3}$ ) и т.д. не зависят от пути усреднений. Этот принцип формулируется в КВМ как принцип самосогласованного описания вероятностей любого кластера размерностью  $1 \leq k \leq N$ . Данный принцип включает в себя не только фиксацию размера кластера  $k$ , но и его формы.

Если использовать стандартный путь [1, 13, 14] поиска вероятностей разного порядка  $\theta_{f_1}^i, \theta_{f_1 f_2}^{i_1 i_2}, \theta_{f_1 f_2 f_3}^{i_1 i_2 i_3}$  и т.д. через минимизацию свободной энергии системы  $F = F(\{\theta_{f_1}^i, \theta_{f_1 f_2}^{i_1 i_2}, \dots\})$ , где  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$  – список независимых корреляторов, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций, то получаются уравнения Кикучи [23–25]. Уравнения на искомые корреляторы строятся с помощью метода неизвестных множителей Лагранжа [23]. Этот путь приводит к сложным выражениям, и он не удобен для практических расчетов. Чтобы обойти эти технические проблемы в работе [29] было предложено использовать вспомогательные функции, которые резко упрощают способ построения уравнений на искомые корреляторы  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$  с помощью введения “корреляционного фактора”  $\xi(\{f_k\})$ , где символ  $\{f_k\}$  означает множество узлов  $f_1 \dots f_k$ , на которых рассматривает среднее по всем возможным конфигурациям спинов  $\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_k}^{i_k}, 1 \leq k \leq N$ . Здесь под “корреляционным фактором” понимается функция, учитывающая многоузельные спиновые корреляции симметричным образом. Общее выражение для корреляционного фактора  $\xi(\{f_k\})$  записывается в виде [29]:

$$\xi_{f_1 \dots f_k} = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_k} [\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_k}^{i_k}] \theta_{f_1 \dots f_k}^{i_1 \dots i_k}, \quad (3)$$

где на каждом узле проводится усреднение по возможным состояниям спинов.

В простейшем случае  $k = 1$  данная функция (3) представляет собой разность в вероятностях реализаций спинов вверх и вниз:  $\xi_{f_1} = \sum_{i_1} [\sigma_{f_1}^{i_1}] \theta_{f_1}^{i_1} = \sigma_{f_1}^A \theta_{f_1}^A + \sigma_{f_1}^B \theta_{f_1}^B = \theta_{f_1}^A - \theta_{f_1}^B$ , т.е.  $\xi_{f_1} = 0$  при  $\theta_{f_1}^A = \theta_{f_1}^B$ . При  $\theta_{f_1}^A > \theta_{f_1}^B$  величина  $\xi_{f_1}$  положительная, а при  $\theta_{f_1}^A < \theta_{f_1}^B$  – отрицательная. (Этим все корреляционные факторы  $\xi(\{f_k\})$  качественно отличаются от

корреляторов  $\theta_{f_1 \dots f_k}^{i_1 \dots i_k}$ , которые могут быть только положительными.)

Аналогичные свойства корреляционного фактора  $\xi(\{f_k\})$  прослеживаются для любых по размеру кластеров  $k$ . Эти функции ведут себя симметрично относительно величины  $\xi(\{f_k\}) = 0$  (когда отсутствуют корреляции), и позволяют отслеживать склонность системы к корреляциям для отрицательных или положительных спинов.

Линейные связи (3) могут быть обращены относительно КФ, находящихся в правой стороне (3), в виде:

$$\theta_{f_1 \dots f_n}^{i_1 \dots i_n} = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \left\{ \sum_{\{f_1 \dots f_k\}} [\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_k}^{i_k}] \xi_{f_1 \dots f_k} \right\}. \quad (4)$$

В первой сумме по  $k$  проводится суммирование по размеру кластеров до размера  $n$  включительно, во второй сумме переменные суммирования  $f_1 \dots f_k$  принимают все возможные сочетания из  $k$  узлов на решетке. В частности, для  $k = 0$  данное выражение требует доопределения выражения  $\xi_0 = 1$ . Выписанные КФ (3), (4) автоматически удовлетворяют условиям нормировок (2) при всех своих числовых значениях.

### НОВЫЕ СПИНОВЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

Выражения (3) и (4) заменяют множители Лагранжа, но их построение основано на том же порядке вычислений, что и в подходе Кикучи: расчет проводится для априори фиксированного базового кластера, для которого вычисляются все корреляционные факторы. Такая постановка задачи не позволяет сформулировать процедуру последовательного повышения учета эффектов корреляции – для каждого размера кластера необходимо менять способ расчета корреляционных факторов. Напомним, что суть корреляционных факторов заключается во взаимосвязях вероятностных корреляторов для данного кластера с кластерами меньшего размера. Поэтому целесообразно ввести новые переменные, чтобы сохранить структуру этих взаимосвязей при любых размерах базисного кластера.

С этой целью введем новые спиновые переменные  $\hat{\sigma}_{f_1}^{i_1} \hat{\sigma}_{f_2}^{i_2} \dots \hat{\sigma}_{f_N}^{i_N}$  вместо выписанных выше  $\sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N}$  по следующему правилу:

$$\hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} = 1, \quad \text{если узел } f_k \text{ находится внутри кластера меньшего размера,} \quad (5)$$

$$\hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} = \sigma_{f_k}^{i_k}, \quad \text{в противном случае.}$$

Это сохраняет общую связь между кластерами разного размера, находящихся внутри базисного кластера размера  $N$ . В соответствии с этими пра-

вилами переписываются все введенные выше корреляционные факторы. Вместо (3) получается формула

$$\xi_{f_1 \dots f_N} (\hat{\sigma}_{f_1}^{i_1} \hat{\sigma}_{f_2}^{i_2} \dots \hat{\sigma}_{f_N}^{i_N}) = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_k} \left[ \prod_{k=1}^N \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} \right] \theta_{f_1 \dots f_N}^{i_1 \dots i_N}. \quad (6)$$

Обращение системы (6) для базисного кластера дает вместо (4) следующее выражение:

$$\theta_{f_1 \dots f_N}^{i_1 \dots i_N} = \frac{1}{2^N} \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \times \sum_{i_k} \left[ \prod_{k=1}^N \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} \right] \xi_{f_1 \dots f_N} (\hat{\sigma}_{f_1}^{i_1} \hat{\sigma}_{f_2}^{i_2} \dots \hat{\sigma}_{f_N}^{i_N}). \quad (7)$$

Формулы (6) и (7) имеют единую структуру, в которой вместо (5) имеют место связи:

$$\begin{aligned} \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} &= \sigma_{f_k}^{i_k}, \quad \text{если узел } f_k \text{ находится} \\ &\text{внутри кластера меньшего размера,} \\ \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} &= \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k} = 1, \quad \text{в противном случае.} \end{aligned} \quad (8)$$

Поэтому при проведении суммирования по узлу  $f_k$ , находящему вне кластера, вклад от него будет автоматически обнуляться, когда сумма берется по состояниям узлов внутри кластера.

Если ввести обозначения  $\sigma_{f_1}^{i_1} \sigma_{f_2}^{i_2} \dots \sigma_{f_N}^{i_N}$  как  $\sigma_N$ , и  $\hat{\sigma}_{f_1}^{i_1} \hat{\sigma}_{f_2}^{i_2} \dots \hat{\sigma}_{f_N}^{i_N}$  как  $\hat{\sigma}_N$ , то оба типа переменных меняются в одинаковых пределах от 1 до  $2^N$  состояний, поэтому выписанные выше уравнения можно переписать (предполагая использование двоичного кода):

$$\theta_N(\sigma_N) = \frac{1}{2^N} \sum_{\hat{\sigma}_N=1}^{2^N} d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) \xi_N(\hat{\sigma}_N), \quad (9)$$

$$\xi_N(\hat{\sigma}_N) = \sum_{\sigma_N=1}^{2^N} d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) \theta_N(\sigma_N), \quad (10)$$

где  $d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) = \prod_{k=1}^N \sigma_{f_k}^{i_k} \hat{\sigma}_{f_k}^{i_k}$ , т.е. перед использованием этих формул следует выразить в бинарном коде связь между  $\sigma_{f_k}^{i_k}$  и  $\hat{\sigma}_{f_k}^{i_k}$ .

Введенные функции  $d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N)$  обладают следующими двумя свойствами:

$$1) \sum_{\sigma_N} d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) = 0 \quad (\text{для любых } \hat{\sigma}_N)$$

Это условие означает, что состояния  $\sigma_N$  могут быть организованы в симметричные пары с противоположными знаками, что приводит для любых  $\hat{\sigma}_N$  к их сокращению при проведении полного суммирования;

$$2) \frac{1}{2^N} \sum_{\sigma_N} d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) d_N(\sigma_N \hat{\sigma}'_N) = \delta_{\hat{\sigma}_N, \hat{\sigma}'_N} \quad (\text{для любых } \hat{\sigma}_N \text{ и } \hat{\sigma}'_N),$$

где  $\delta_{\hat{\sigma}_N, \hat{\sigma}'_N}$  – символ Кронекера. Второе свойство отражает ортогональность состояний  $\hat{\sigma}_N$  и  $\hat{\sigma}'_N$ . Обозначение  $d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N)$  в виде элементов матрицы  $\mathbf{D}_N$ ,  $D_{\sigma_N \hat{\sigma}_N} = d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N)$ , позволяет переписать соотношения (9) и (10) в виде  $\theta_N = \frac{1}{2^N} \mathbf{D}_N \xi_N$  или

$$\mathbf{D}_N^{-1} \theta_N = \frac{1}{2^N} \xi_N \quad \text{и} \quad \xi_N = \mathbf{D}_N^T \theta_N. \quad \text{Отсюда следует, что}$$

$$\mathbf{D}_N^{-1} = \frac{1}{2^N} \mathbf{D}_N^T \quad \text{или} \quad \mathbf{D}_N^T \mathbf{D}_N = 2^N \mathbf{I}, \quad \text{где } \mathbf{I} \text{ – единичная}$$

матрица. Это означает, что обратная матрица  $\mathbf{D}_N^{-1}$  – транспонирование матрицы  $\mathbf{D}_N^T$  с коэффициентом  $2^N$ , тогда как колонки матрицы  $\mathbf{D}_N$  взаимно ортогональны. Следствие данного факта – любая функция от переменных  $\sigma_N$  может быть разложена в ряд по состояниям  $\hat{\sigma}_N$  на основе ортогональных векторов, взятых в качестве колонок матрицы  $\mathbf{D}_N$ .

В качестве примера рассмотрим разложение функции  $\ln \theta_N$  в виде ряда через функции  $\mathbf{D}_N$  как  $\ln \theta_N = \mathbf{D}_N \eta_N$  или в развернутом виде

$$\ln(\theta_N(\sigma)) = \sum_{\hat{\sigma}_N} d_N(\sigma_N \hat{\sigma}_N) \eta_N(\hat{\sigma}_N),$$

где функции  $\eta_N(\hat{\sigma}_N)$  находятся из обращения этого векторного выражения как

$$\eta_N = \mathbf{D}_N^{-1} \ln(\theta_N) = \frac{1}{2^N} \mathbf{D}_N^T \ln(\theta_N). \quad (11)$$

В частности, эти преобразования позволяют показать, что выражение для энтропии определяемое, как  $S_N = \sum_{\sigma_N} \theta_N(\sigma) \ln(\theta_N(\sigma))$  можно выразить в виде:

$$S_N = \sum_{\hat{\sigma}_N} \xi_N(\hat{\sigma}_N) \eta_N(\hat{\sigma}_N) \equiv (\xi_N \cdot \eta_N). \quad (12)$$

В данном разделе использовался фиксированный кластер размера  $N$ , который может быть любым. Его задания недостаточно, чтобы охарактеризовать базисный кластер, поэтому ниже используются более общие обозначения кластеров.

## КЛАСТЕРНЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

В КВМ задаются максимальные по размеру кластеры  $\gamma$ , в которых учитываются все корреляции. Базисные кластеры отражают топологию решетки настолько точно, насколько это возможно при условии возможности ее численной реализации. Для простых решеток в качестве базисного кластера обычно выбирают один кластер выпук-

лой формы, обеспечивающий трансляцию кластера по всей решетке, в том числе кластер, состоящий из нескольких элементарных ячеек. Конкретное состояние базисного кластера, состоящего из  $n_\gamma$  узлов  $f_1 \dots f_{n_\gamma}$  с состоянием узлов  $\sigma_{f_1}^{i_1} \dots \sigma_{f_{n_\gamma}}^{i_{n_\gamma}}$  имеет вероятность реализации  $\theta_{f_1 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 \dots i_{n_\gamma}}$ .

Если ввести допущение, что базисные кластеры независимым образом распределены по  $M$  узлам макрорешетки, то статистический вес распределения базисных кластеров запишется в виде:

$$\Omega_\gamma = \prod_{\sigma_{f_1}^{i_1}} \dots \prod_{\sigma_{f_{n_\gamma}}^{i_{n_\gamma}}} \frac{M!}{\theta_{f_1 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 \dots i_{n_\gamma}} M!}, \quad (13)$$

или при использовании формулы Стирлинга и нормировки функций  $\theta_{f_1 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 \dots i_{n_\gamma}}$  энтропия базисных кластеров, отнесенная на узел решетки, запишется как

$$S_\gamma = k_B \ln \Omega_\gamma = -M \sum_{\sigma_{f_1}^{i_1}} \dots \sum_{\sigma_{f_{n_\gamma}}^{i_{n_\gamma}}} \theta_{f_1 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 \dots i_{n_\gamma}} \times \\ \times \ln \theta_{f_1 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 \dots i_{n_\gamma}} \equiv -M \sum_{\sigma_\gamma} \theta_\gamma(\sigma_\gamma) \ln \theta_\gamma(\sigma_\gamma). \quad (14)$$

Однако, величина  $\Omega_\gamma$  переоценивает истинное число различных конфигураций в системе, так как базисные кластеры могут перекрываться, образуя подкластеры  $\beta$  (т.е. кластеры меньшего размера), входящие в выражение (14) более одного раза.

Важным понятием КВМ является понятие о подкластере. Выражение (4) показывает, что знание корреляционных факторов малых по размеру кластеров (или подкластеров) позволяет описать большой кластер. Уточним понятие подкластера с новыми спиновыми переменными, включив в него предельные понятия: равенство базисного и максимального по размеру подкластера, а также минимальный подкластер с одним усредненным спином.

Кластер, содержащий  $n$  узлов, всего содержит  $2^n$  подкластеров. Это обусловлено тем, что каждый узел кластера может находиться в двух состояниях: либо по нему проведено усреднение, и этот узел вне подкластера, либо этот узел принадлежит подкластеру, полное число комбинаций равно  $2^n$ . Подкластеры различаются числом узлов (рангом кластера) и способом расположения этих узлов. Среди подкластеров можно выделить типы (классы) подкластеров. Подкластеры одного типа характеризуются одинаковым расположением своих узлов с учетом операций симметрии на базисном кластере ( $f_1 f_2 \dots f_N$ ). Функции  $\xi_{f_1 \dots f_N}$ , принадлежащие одному типу, в состоянии равнове-

сия обязаны быть одинаковыми. Общее число подкластеров одного типа в базисном кластере равно весу подкластера данного типа в указанном кластере.

Классификация подкластеров по типам и подсчет их весов проводится в программе однократно. Эта классификация необходима только для того, чтобы соотнести корреляционные факторы  $\xi_{f_1 \dots f_k}$  на кластерах разного размера. На практике при решении уравнений КВМ классификация кластеров позволяет резко сократить число неизвестных, но одновременно усложняет вид уравнений и их программирование. С другой стороны, введение бинарного кодирования и прямой перебор всех возможных подкластеров, в т.н. распределенной модели, позволяет иметь компактный вид всех формул и простые матричные операции при программировании.

В качестве простейшего примера рассмотрим кластер  $2 \times 2$  на квадратной решетке. Всего в нем содержится 16 подкластеров, и 6 типов подкластеров. В качестве типов различаются (1) подкластеры 0-го ранга, их вес 0; (2) подкластеры 1-го ранга (содержащие 1 узел); всего 4 подкластера 1-го ранга, вес равен 4; (3) подкластер 2-го ранга представляет собой пару узлов на расстоянии ближайших соседей, их общее число равно 4, вес равен 4; (4) подкластеры 2-го ранга для пары узлов на расстоянии вторых соседей, их число равно 2, вес 2; (5) подкластеры 3-го ранга, их общее число равно 4, и (6) подкластеры 4-го ранга, их общее число равно 1.

Аналогично можно составить табл. 1 для кластера  $2 \times 3$ . В таблице о – узел, включенный в подкластер, х – узел по состояниям занятости которого проведено усреднение.

Для кластера  $4 \times 4$  количество типов подкластеров (равное числу искоемых переменных в решении задачи о равновесном распределении частиц) достигает нескольких тысяч, и общее число всех подкластеров равно  $2^4 16 = 65536$ .

Чтобы не переоценивать вклад разных подкластеров, в выражение (14) вводят геометрические коэффициенты  $a_\beta$ ,  $\beta \leq \gamma$  (по построению  $a_\gamma = 1$ ) для всех подкластеров, входящих в  $\gamma$ . С помощью коэффициентов  $a_\beta$  выражения для статсвеса (13) и энтропии (14) формально переписываются как

$$\Omega_\gamma = \prod_{\beta \leq \gamma} [\Omega_\beta]^{a_\beta}, \quad S_\gamma = k_B \sum_{\beta \leq \gamma} \ln a_\beta \Omega_\beta. \quad (15)$$

Коэффициенты  $a_\beta$  зависят от топологии решетки и могут быть отрицательными (если  $\beta$  подкластеры учитываются при перекрывании больших кластеров  $\gamma$  более одного раза), положительными (если  $\beta$  подкластеры учитываются менее одного раза) или нулевыми (если  $\beta$  подкластеры учитываются строго один раз).

**Таблица 1.** Типы и соответствующие веса подкластеров для базисного кластера  $2 \times 3$ 

Тип подкластера	Ранг	Конфигурации	Вес
1	0	xxx	1
2	1	оxx xxx	6
3	2	оxx и оох оxx xxx	7
4	2	оxx хox	4
5	2	охо xxx	2
6	2	оxx ххо	2
7	3	оох оxx	8
8	3	ооо xxx	2
9	3	оох ххо	4
10	3	охо хox	2
11	3	охо ххо	4
12	4	оох оох	2
13	4	охо охо	1
14	4	ххо ооо	4
15	4	оох охо	4
16	4	хox ооо	2
17	4	хoo оох	2
18	5	оох ооо	4
19	5	охо ооо	2
20	6	ооо ооо	1

Полное число подкластеров, находящихся внутри базисного кластера, равно  $2^{n_r}$ , тем не менее, последовательность коэффициентов  $\{a_\beta\}$ ,  $\beta \leq \gamma$ , быстро сходится к нулю. Все неперекрывающиеся подкластеры уже содержатся в базисном кластере и, таким образом, уже учитываются

один раз, поэтому для них  $a_\beta = 0$ ,  $\beta \neq \gamma \cap \gamma$  (здесь символ  $\gamma \cap \gamma$  означает подкластер, получающийся наложением двух базисных кластеров). Коэффициенты  $a_\beta$ ,  $\beta = \gamma \cap \gamma$  для перекрывающихся кластеров определяются последовательно, начиная с наибольшего перекрывающегося подкластера, пока не получатся их нулевые значения.

Коэффициенты  $a_\beta$  находятся из решения следующей системы линейных уравнений, которые записываются для каждого подкластера  $\alpha$ :

$$\sum_{\beta=N \cap N, \beta \geq \alpha} q_\beta^\alpha a_\beta = 1 \quad \text{для любых кластеров} \quad (16)$$

размера  $\alpha = N \cap N$ ,

где  $q_\beta^\alpha$  – число подкластеров  $\alpha$ , содержащихся в кластере  $\beta$ . Система (16) решается следующим образом. Вначале выбирается неизвестный подкластер  $\alpha$ , который получается в результате наложения друг на друга двух базисных кластеров  $\gamma$ . Затем выполняется суммирование по всем уже найденным  $\beta \geq \alpha$  перекрывающимся подкластерам. В результате получается линейное уравнение для неизвестного  $a_\alpha$ , которое находится из этого уравнения. На следующем шаге уравнение (16) записывается для следующего по размеру перекрывающегося  $\alpha$  подкластера и т.д. Этот процесс повторяется до тех пор, пока не получится  $a_\alpha = 0$ .

В качестве конкретного примера рассмотрим квадратную плоскую решетку для базисного кластера  $n \times m$  ( $N = n \times m$ ). Решение начинается с кластера  $n \times m$ , это автоматически приводит к величине  $q_{n \times m}^{n \times m} = 1$  и, соответственно,  $a_{n \times m} = 1$ .

Ближайшие по размеру кластеры  $\alpha = n \times (m - 1)$ . Они соответствуют числам  $q_{n \times m}^{n \times (m-1)} = 2$  и  $q_{n \times (m-1)}^{n \times (m-1)} = 1$ . Это приводит к уравнениям:

$$q_{n \times m}^{n \times (m-1)} a_{n \times m} + q_{n \times (m-1)}^{n \times (m-1)} a_{n \times (m-1)} = 1$$

и  $2 + a_{n \times (m-1)} = 1$ . (17)

Следовательно,  $a_{n \times (m-1)} = -1$ . Аналогично рассмотрим кластер  $\alpha = (n - 1) \times m$ , и точно так же получим  $a_{(n-1) \times m} = -1$ . Следующим будет кластер размера  $\alpha = (n - 1) \times (m - 1)$ . Для него получаются геометрические веса  $q_\beta^\alpha$ :  $q_{n \times m}^{(n-1) \times (m-1)} = 4$ ,  $q_{n \times (m-1)}^{(n-1) \times (m-1)} = 2$ ,  $q_{(n-1) \times m}^{(n-1) \times (m-1)} = 2$  и наконец  $q_{(n-1) \times (m-1)}^{(n-1) \times (m-1)} = 1$ . Собирая эти числа в (17) получим:  $4a_{n \times m} + 2a_{n \times (m-1)} + 2a_{(n-1) \times m} + a_{(n-1) \times (m-1)} = 1$ , откуда получим недостающее значение  $a_{(n-1) \times (m-1)} = 1$ .

Все последующие кластеры значения  $\beta$ , меньшего, чем размер  $\beta < \alpha = (n - 1) \times (m - 1)$  имеют нулевые значения  $a_\beta = 0$ . Соотношения (16) обсуждались в работах [26] и [29], но не были указа-

ны точные коэффициенты  $q_\beta^\alpha$  и  $a_\beta$  для общего случая произвольного размера базисного кластера рассматриваемой квадратной плоской решетки.

Используя уравнение (14), получим явное выражение для энтропии квадратной плоской решетки:

$$S = k_B \ln \frac{\Omega_{n \times (m-1)} \Omega_{(n-1) \times m}}{\Omega_{(n-1) \times (m-1)} \Omega_{n \times m}}. \quad (18)$$

В частном случае  $N = n \times m = 2 \times 2$  формула (18) переходит в формулу Кикучи [23, 24]. С увеличением величин  $n$  и  $m$  увеличивается точность расчета всех термодинамических функций.

### РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Из (14) и (15) получаем выражение для энтропии, отнесенное на один узел решетки

$$S = \sum_{\beta \leq \gamma} a_\beta S_\beta, \quad S_\beta = -k_B \sum_{\sigma \in \beta} \theta_\beta(\sigma) \ln \theta_\beta(\sigma). \quad (19)$$

Как и выше, первая сумма означает суммирование по всем  $\beta$  подкластерам разного размера, включенным в базисный кластер  $\gamma$ , а вторая сумма по состояниям занятости каждого из рассматриваемых  $\beta$  подкластеров. Выражение (19) для корреляторов  $\theta(\sigma)$ , подчиняющихся условиям нормировок с требованием согласования вероятностей всех подкластеров базисного кластера (см. выше). Эти требования автоматически выполняются, если перейти к функциям  $\xi(\hat{\sigma})$ , поэтому состояние равновесия характеризуется таким набором переменных  $\xi(\hat{\sigma})$ , для которых энтропия максимальна.

Равновесные значения  $\xi(\hat{\sigma})$  определяются из условия  $\partial S / \partial \xi(\hat{\sigma}) = 0$ , причем в процессе вариации должны оставаться постоянными сохраняющиеся величины системы. Вид этих величин зависит от типа рассматриваемой системы. Например, в модели адсорбции такими величинами являются число частиц и энергия системы, в модели Изинга — намагниченность и полная энергия, и т.д. В общем случае возможно несколько сохраняющихся величин. Обозначим их через  $Q_k$ , здесь  $k$  — список индексов сохраняющихся величин. Вид модели позволяет также записать  $Q_k(\{\theta(\sigma)\})$  как функцию кластерных корреляторов, что позволяет перейти к функциям  $Q_k(\{\xi(\hat{\sigma})\})$  с новыми переменными. При вариации энтропии в общем случае следует использовать метод множителей Лагранжа относительно новых переменных, чтобы сохранить постоянство сохраняющихся величин. Обозначим этот множитель Лагранжа для сохранения величины  $Q_k$  через  $m_k$  при вариации энтропии и введем коэффициенты

$$b_k(\hat{\sigma}) = \partial S / \partial \xi(\hat{\sigma}). \quad (20)$$

Тогда из вариационного метода с коэффициентами Лагранжа получаем систему уравнений для равновесного распределения:

$$b_k(\hat{\sigma}) = \partial S / \partial \xi(\hat{\sigma}) = \sum_k m_k \partial Q_k / \partial \xi(\hat{\sigma}), \quad (21)$$

где сумма берется по всем сохраняющимся величинам.

В модели Изинга сохраняющиеся величины имеют особо простой вид: намагниченность точно равна  $\xi_1$ , а полная энергия пропорциональна  $\xi_2$ . Сопряженными коэффициентами Лагранжа являются магнитное поле  $m_1 = \beta h_1$  и обратная температура  $\beta = m_2$ . Здесь символ  $\beta$  используется как индекс кластера и входит как сопряженная обратная температура  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . В свою очередь  $\eta_1 = \beta h$  и  $\eta_2 = (z/2)\beta$  представляют собой внешнее магнитное поле  $\beta h$  и обратную температуру  $\beta$ , соответственно, так как эти средние поля сопряжены  $\xi_1 = m$  и  $\xi_2 = J(z/2)^{-1}$ . В модели Изинга все  $\eta(\sigma^{\wedge})$  равны нулю в равновесии, кроме  $\eta_1$  и  $\eta_2$ .

Можно не вовлекать множители Лагранжа в изложение, а проводить вариацию  $S$  по всем  $\xi(\hat{\sigma})$ , кроме  $\xi_0, \xi_1, \xi_2$ . Если ввести производные от энтропии по корреляционным факторам  $\xi_N(\hat{\sigma}_N)$ :

$$\eta_\beta(\hat{\sigma}) = \partial S_\beta / \partial \xi(\hat{\sigma}_\beta) = \sum_{\sigma \in \beta} \frac{\partial \theta_\beta(\sigma_\beta)}{\partial \xi(\hat{\sigma}_\beta)} [\ln \theta_\beta(\sigma_\beta) + 1], \quad (22)$$

которые можно представить, используя условия нормировки (2) для функций  $\theta_\beta(\sigma_\beta)$  и определение (9), в полных (верхняя строчка) и матричных (нижняя) обозначениях как

$$\eta_\beta(\hat{\sigma}) = \frac{1}{2^{n_\beta}} \sum_{\sigma \in \beta} d_\beta(\sigma, \hat{\sigma}) \ln \theta_\beta(\sigma_\beta), \quad (23)$$

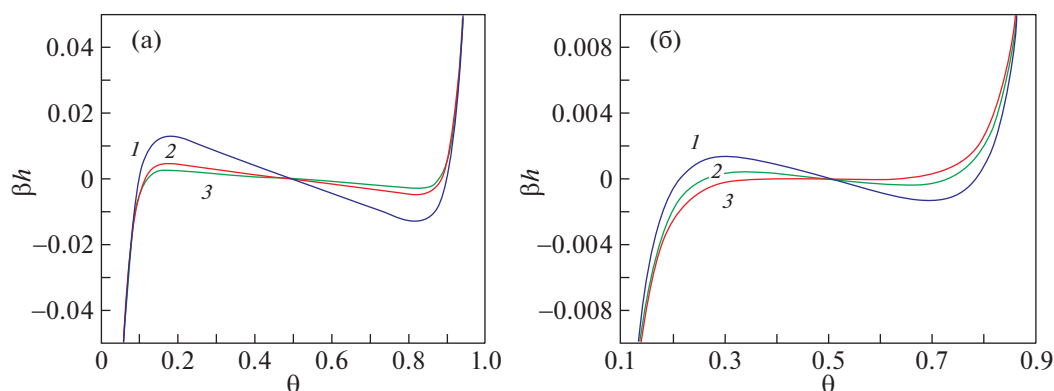
$$\boldsymbol{\eta}_\beta = \frac{1}{2^{n_\beta}} \mathbf{D}_\beta^T \ln \boldsymbol{\theta}_\beta(\sigma_\beta),$$

где  $n_\beta$  — число узлов в кластере размера  $\beta$ , то равновесные распределения будут определяться максимумом энтропии от всех введенных корреляционных факторов (даны три эквивалентные формы записи условия максимума энтропии):

$$\frac{\partial S}{\partial \xi(\hat{\sigma})} = 0 \quad \text{или} \quad \sum_\beta \sum_{\sigma \in \beta} a_\beta \frac{\partial S_\beta}{\partial \xi(\hat{\sigma})} = 0 \quad (24)$$

$$\sum_\beta \sum_{\sigma \in \beta} a_\beta \eta_\beta(\hat{\sigma}) = 0.$$

Последнее выражение должно быть выполнено для каждого переменного кластера с переменными  $\hat{\sigma}$ . Наконец, зная функции  $\xi(\hat{\sigma})$ , согласно (12), получим выражение для равновесной энтропии:



**Рис. 1.** Примеры изотерм в координатах  $\beta h$ – $\theta$  для разных температур и разных базисных кластеров КВМ; (а):  $\beta\epsilon = 0.45$ ,  $2 \times 2$  (1),  $2 \times 3$  (2),  $2 \times 4$  (3); (б):  $\beta\epsilon = 0.43$ ,  $2 \times 2$  (1),  $3 \times 3$  (2),  $4 \times 4$  (3).

$$S = k_B \sum_{\beta \in N} a_{\beta} (\xi_{\beta} \cdot \eta_{\beta}). \quad (25)$$

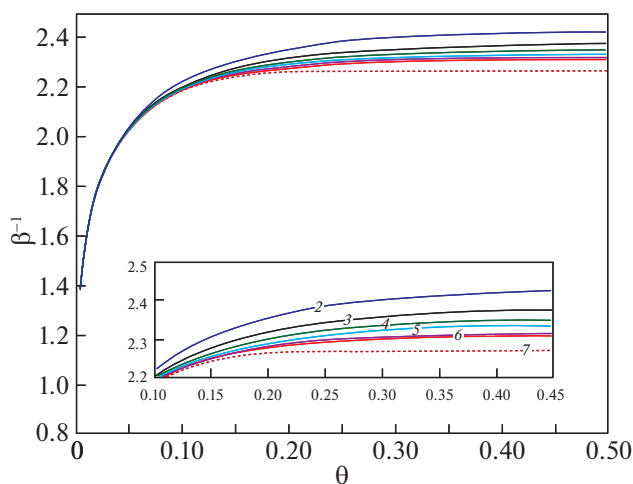
Общее число переменных в уравнениях (24) равно числу разных величин  $\xi(\hat{\sigma})$ , кроме  $\xi_0, \xi_1, \xi_2$ . Таким образом, методика решения выглядит следующим образом. На начальном этапе фиксируются входные параметры  $\xi_1$  и  $\xi_2$  и делается предположение о прочих начальных значениях  $\xi(\hat{\sigma})$ . Далее решается нелинейная система (24), в ходе итераций величины  $\xi_1$  и  $\xi_2$  сохраняются постоянными, а остальные величины  $\xi(\hat{\sigma})$  меняются согласно итерационной процедуре алгоритма. После обновления  $\xi(\hat{\sigma})$  на каждой итерации пересчитываются все кластерные функции  $\eta_{\beta}(\hat{\sigma})$  согласно (23), пока не будет выполнено условие равновесия (24). При достижении равновесия

определяются равновесные значения  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , соответствующие фиксированным на входе величинам  $\xi_1$  и  $\xi_2$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а показаны типовые изотермы, рассчитанные в разных приближениях при температуре ниже критической. Все изотермы обладают характерными изгибами: амплитуда изгиба тем больше, чем более грубое приближение (т.е. его критическая температура больше отличается от точного решения). На рис. 1б показаны изотермы около критической температуры: на кривых 1 и 2 виден фазовый переход, но его нет на кривой 3, которая более точно описывает поведение системы.

На рис. 2 показаны кривые расслоения в нулевом магнитном поле для разных приближений. С ростом размера кластера кривые приближаются к кривой 1, отвечающей точному решению (точечная линия).



**Рис. 2.** Кривые расслоения фаз в координатах  $\beta^{-1}$ – $\theta$  для разных базисных кластеров КВМ: точное решение (1),  $2 \times 2$  (2),  $2 \times 3$  (3),  $2 \times 4$  (4),  $2 \times 5$  (5),  $2 \times 7$  (6),  $2 \times 8$  (7).

В табл. 2 приведены значения критического безразмерного параметра  $(\beta\epsilon)_c$  для плоской квадратной решетки при разных размерах базисного кластера. Использовано определение величины параметра  $(\beta\epsilon)_c$ , деленное на число  $z = 4$  (для удобства сравнения с точным результатом), которое отличается от традиционного определения в МРГ [1, 13, 14, 21]:  $(\beta\epsilon)_c = 4/z$  в ПСП и  $(\beta\epsilon)_c = 2 \ln(z/(z-2))$  в КХП.

Кластер  $2 \times 0$  представляет собой расчет в ПСП, в котором отсутствуют эффекты корреляции (величина  $N$  относится к числу узлов, формирующих корреляции). Для ПСП значение  $(\beta\epsilon)_c = 1/z$ . Кластер  $2 \times 1$  относится к КХП со значением  $(\beta\epsilon)_c = 1/2 \ln(z/(z-2))$ . Кластер  $2 \times \infty$  относится к точному решению Онзагера с величиной  $(\beta\epsilon)_c =$



**Таблица 2.** Значения безразмерного параметра  $(\beta\epsilon)_c$  для разных базисных кластеров ( $N$  – число узлов в кластере) и степень его отклонения от точного значения

Базисный кластер	$N$	$(\beta\epsilon)_c$	$(\beta\epsilon)_c/(\beta\epsilon)_{c,\text{exact}}$	$[1 - (\beta\epsilon)_c/(\beta\epsilon)_{c,\text{exact}}] \times 100\%$
$2 \times 0$	0	0.2500	0.5673	43.27
$2 \times 1$	2	0.3466	0.7865	21.35
$2 \times 2$	4	0.4122	0.9353	6.47
$2 \times 3$	6	0.4209	0.9551	5.49
$2 \times 4$	8	0.4258	0.9662	3.38
$2 \times 5$	10	0.4284	0.9721	2.79
$2 \times 6$	12	0.4305	0.9769	2.31
$2 \times 7$	14	0.4318	0.9798	2.02
$2 \times 8$	16	0.4328	0.9821	1.79
$2 \times \infty$	$\infty$	0.4407	1.0	0
$3 \times 3$	9	0.4261	0.9669	3.31
$3 \times 4$	12	0.4292	0.9739	2.61
$3 \times 5$	15	0.4311	0.9782	2.18
$4 \times 4$	16	0.4313	0.9787	2.13

$= 1/2 \ln(1 + \sqrt{2})$ . Остальные величины  $(\beta\epsilon)_c$  для разных кластеров получены в данной работе.

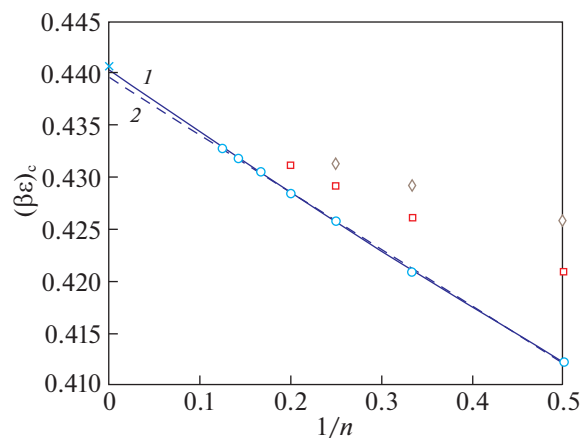
Более наглядно сравнивать разные приближения через отношения или разности  $(\beta\epsilon)_c$  по сравнению  $(\beta\epsilon)_{c,\text{exact}} = 0.4407$ . Данные табл. 2 показывают, что учет даже простейшего квадратного кластера  $2 \times 2$  вместо изолированной пары в КХП существенно увеличивает  $(\beta\epsilon)_c$  и приближает к точному значению. Дальнейшие увеличения размера кластера приводят к относительно медленному изменению величины  $(\beta\epsilon)_c$ , тогда как время решения задачи резко возрастает пропорционально  $2^N$ . Обращает на себя внимание, что при равном числе узлов  $N = 16$ , система  $2 \times 8$  ближе к точному решению, чем система  $4 \times 4$ . Аналогично и для кластера  $N = 12$  величина  $(\beta\epsilon)_c$  для кластера  $2 \times 6$  равна 0.4305, что точнее, чем для кластера кластер  $3 \times 4$  (0.4292). В то же время для кластера  $2 \times 6$  значение 0.4305 незначительно отличается от полученного для кластера  $3 \times 5$  (0.4311), хотя число узлов в последнем увеличено на три. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

В целом, увеличение размера кластера до  $N = 16$  приводит к приближениям для  $(\beta\epsilon)_c$  порядка 2% по сравнению с точным значением. Поэтому можно утверждать, что при дальнейшем увеличении  $N$  можно сделать вывод о получении практически точного решения задачи Изинга в нулевом магнитном поле.

На рис. 3 точками представлены результаты расчета новым методом безразмерного параметра  $(\beta\epsilon)_c$  как функции размера базисного кластера  $2 \times n$ ,  $3 \times n$  и  $4 \times n$ . Точное решение показано крестиком на оси ординат. Результат Онзагера получен мат-

ричным методом, который формально отвечает кластеру  $2 \times \infty$ , относящемуся к макросистеме. Матричный метод также используется при работе с конечным числом узлов  $n$  в кластерах  $2 \times n$ . С конечными числами членов высоко- и низкотемпературных рядов традиционно работают в статфизике [11–14]. Для перехода к асимптотическому поведению рядов требуются способы экстраполяции результатов, полученных для конечного числа узлов или членов ряда.

Наибольшее значение среди них приобрели Паде-аппроксимации, которые позволяют по первым членам ряда предсказать его асимптоти-



**Рис. 3.** Зависимости критического значения  $(\beta\epsilon)_c$  от размера базисного кластера  $2 \times n$  (кружки),  $3 \times n$  (квадраты) и  $4 \times n$  (ромбы); 1 – линейная аппроксимация, 2 – квадратичная аппроксимация кривой для кластеров  $2 \times n$ .

ческое значение [6]. В данной работе этот прием используется по аналогии к конечным значениям, полученным для кластеров  $2 \times n$  в КВМ (рис. 3). В построениях Паде-аппроксимаций используются степенные функции. Здесь показано, как рассчитанные точки (о) в координатах  $(\beta\epsilon)_c - 1/n$  аппроксимируются линейной ( $y = -0.05517x + 0.4396$  (1)), где  $y = (\beta\epsilon)_c$ ,  $x = 1/n$  и квадратичной ( $y = 0.01015x^2 - 0.06147x + 0.4404$  (2)) кривыми. Для  $n \rightarrow \infty$  линейная аппроксимация приводит к значению  $y_0 = y(x \rightarrow 0) = 0.4396$ , а квадратичная — к значению  $y_0 = 0.4404$ , приближенному к точному значению. Однако кубическая аппроксимация резко ухудшает предельные значения  $y_0 = y(x \rightarrow 0)$ , что демонстрирует необходимость осторожного использования разных скейлинговых аппроксимаций [6, 8, 9].

## ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория фазовых переходов имеет ключевое значение в гетерогенных системах. Процессы формирования фаз определяют их состояния, которые обусловлены взаимным притяжением взаимодействующих компонентов. Проведенное сопоставление показывает, что сам факт притяжения компонентов, хотя и демонстрирует появление фазы при понижении температуры, но такая оценка слишком груба для количественного описания системы. Повышение точности описания фазовых переходов непосредственным образом связано с повышением точности учета эффектов корреляции в пространственном распределении компонентов. Такая задача многих взаимодействующих тел имеет точное решение лишь в исключительных случаях. Один из них — модель Изинга. Для нее впервые было получено точное решение задачи, что является уникальным результатом в теории конденсированного состояния. На ее примере было показано качественное отличие данных, полученных в приближениях, учитывающих эффекты корреляции, от результатов при их пренебрежении в ПСП, когда критическая температура отличается от точного значения в  $\sim 2$  раза. Даже учет только прямых корреляций в КХП существенно уточняет расчет термодинамических функций.

Дальнейшие уточнения за счет учета непрямых корреляций позволяют существенно продвинуться к точному решению. Однако на этом пути серьезной проблемой становятся технические сложности построений уравнений равновесного распределения частиц, которые описываются с помощью кластерных вероятностей. Число таких вероятностей резко увеличивается с ростом размера кластера в КВМ, что ограничивает возможность его использования для анализа существующих приближений по сравнению с точными решениями, так как для каждого вида кластерных

вероятностей необходимо строить свою систему уравнений.

В данной работе сформулирован подход, позволяющий дать общий алгоритм решения такого рода задач с помощью замены переменных при последовательном переходе от кластерных вероятностей к корреляционным факторам для всех подкластеров меньшего размера. Этот путь позволил с помощью единственного алгоритма (и одной программы) получить все 11 кривых расщепления от кластера  $N = 4$  до кластеров  $N = 16$ . Предложенные в статье метод и алгоритм уточнения эффектов корреляции могут быть применены к решеточным структурам разного типа. Например, для случая простой кубической решетки, ненулевыми коэффициентами  $a_\beta$  в формулах (15), (16) при выборе базисного кластера  $n \rightarrow m \times p$  оказываются только подкластеры, отличающиеся на один ряд:  $a_{n \times m \times p} = a_{(n-1) \times (m-1) \times p} = a_{(n-1) \times m \times (p-1)} = a_{n \times (m-1) \times (p-1)} = 1$ , при четном числе раз изменений рядов на “-1” в индексах подкластеров, и  $a_{(n-1) \times (m-1) \times (p-1)} = a_{n \times m \times (p-1)} = a_{n \times (m-1) \times p} = a_{(n-1) \times m \times p} = -1$ , при нечетном числе раз изменений рядов на “-1” в индексах подкластеров. При этом формула (18) переписывается как

$$S = k_B \times \ln \frac{\Omega_{(n-1) \times (m-1) \times (p-1)} \Omega_{n \times m \times (p-1)} \Omega_{n \times (m-1) \times p} \Omega_{(n-1) \times m \times p}}{\Omega_{n \times m \times p} \Omega_{(n-1) \times (m-1) \times p} \Omega_{(n-1) \times m \times (p-1)} \Omega_{n \times (m-1) \times (p-1)}} \quad (18a)$$

Возможность исследования характера стремления КВМ к точному значению имеет перспективы для включения в модель взаимодействующих компонентов более сложных типов потенциалов: дальнедействующие парные и многочастичные потенциалы. Сегодня влияние этих факторов в кооперативных системах практически до конца не исследовано. Также до конца не выяснены возможности использования КВМ для многосортных систем. Очевидно, что с ростом числа компонентов максимально возможные для расчетов размерности кластеров будут уменьшаться. Но найденные решения для бинарной и тройных систем помогут при оценке точности используемых приближений для большего числа компонентов в квазибинарных и квазитройных системах за счет варьирования молекулярных параметров. Практически полностью не исследовался до настоящего дня вопрос об использовании КВМ в микронеродных системах.

Наконец, наличие корреляторов более высокого порядка от тройного до размера базисного кластера позволит оценить используемые приближения при расчете скоростей элементарных стадий адсорбции, десорбции, миграции на плоской решетке и простейших химических превращений. Таких оценок до настоящего дня также нет.

В целом, наличие практически точных значений термодинамических функций, выражаемых через кластерные вероятности, позволяет развивать более точные методы моделирования и повышает точность предсказания изучаемых характеристик конденсированных систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
2. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
3. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
7. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
10. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
11. Domb C. // Proc. Roy. Soc. 1949. V. A196. P. 36.
12. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
13. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
14. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
15. Nicolson D., Parsonage N.G. Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
16. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.
17. 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.
18. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526–1632.
19. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
20. Смирнова Н.А. Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
21. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
22. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
23. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
24. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
25. Kikuchi R., Brush S.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
26. Barker J.A. // Proc. Royal Soc. London. A. 1953. V. 216. P. 45.
27. Hijmans J., de Bour J. // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
28. Sanchez J.M., de Fontaine D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. 2926.
29. Sanchez F., Ducastelle F., Gratias D. // Physica A. 1984. V. 128. P. 334.
30. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Ed. by J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez. New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.