ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 693–701

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФЛЮИДА ВНУТРИ БИНОДАЛИ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОГО ВАРИАЦИОННОГО МЕТОДА

© 2023 г. Е. В. Вотяков[a,*], Ю. К. Товбин[b]

[a] *The Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus*

[b] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: karaul@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.
После доработки 18.10.2022 г.
Принята к публикации 25.10.2022 г.

Проведен анализ поведения хода изотермы и молекулярных распределений внутри бинодали в рамках решения модели Изинга полученного на основе кластерного вариационного метода для плоских решеток с координационными числами 3, 4, 6. Получено, что микроскопический подход дает вероятностную интерпретацию макроскопического правила Максвелла и объясняет, как на изотерме возникает секущая между областями сосуществования двух фаз. Внутри бинодали обнаружена область отсутствия решений (область вырождения) и для этой области рассчитаны критические температуры вырождения при которых исчезает нетривиальное решение уравнений. При уменьшении температуры область вырождения внутри бинодали расширяется и сближается с кривой бинодали так что кривая вырождения и бинодаль становятся неразличимы. Численными итерационными расчетами исследована зависимость области отсутствия решения внутри бинодали с увеличением размера кластера. Критическая температура вырождения асимптотически приближается к критической температуре бинодали с увеличением размера кластера. Обсуждаются существующие способы интерпретации метастабильных состояний, а также соответствие новых полученных результатов с ранее известными и полученными в приближениях среднего поля (без учета корреляций) и в квазихимическом (при учете только прямых корреляций), а также с точным результатом теории конденсации Янга–Ли.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, критическая температура, фазовые переходы, молекулярные распределения

DOI: 10.31857/S004445372305028X, **EDN:** HMPVBV

ВВЕДЕНИЕ

Поведение физико-химической системы зависит от межмолекулярного взаимодействия частиц входящих в систему. В отсутствие взаимодействия поведение частиц является идеальным, а при наличии взаимодействия возникают отклонения от идеальности [1–4]. Точность описания роли межмолекулярных взаимодействий в отклонении от идеальности зависит от точности учета корреляции между взаимодействующими молекулами. Эффекты корреляции особенно важны при обсуждении систем с фазовыми переходами, так как фазовые переходы по своей сути обусловлены кооперативными свойствами взаимодействующих молекул [5–9]. Простейшей моделью для описания фазовых переходов неидеальных систем является так называемая модель Изинга [10–15]. Полная энергия данной модели H записывается в виде взаимодействия спина, обладающего магнитным моментом μ, с внешним полем h и спин-спинового взаимодействия J:

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

где σ_f – переменная, описывающая состояние спина вдоль или против внешнего поля h, индекс f нумерует узлы решетки, J – параметр спин-спинового взаимодействия. В модели Изинга учитываются взаимодействия между 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.

В работе [15] был предложен универсальный подход для расчета молекулярных распределений, который позволяет получить точное решение модели Изинга путем систематического улучшения учета корреляций в рамках кластерного вариационного метода (КВМ) [16–23]. Общее КВМ-решение [15] для модели Изинга является

численным и итерационным. В работе [24] выведено алгебраическое решение для КВМ-модели для плоских граней с числом ближайших соседей $z = 3$ (треугольная), 4 (квадратная), 6 (гексагональная решетка) с минимальным базисным кластером. Новая алгебраическая КВМ-модель позволила получить критические температуры фазового перехода типа расслаивания гораздо более точные, чем известные ранее и полученные в приближениях среднего поля (ПСП, без учета корреляций), и квазихимическое (КХП, учет только прямых корреляций).

В данной работе продолжено исследование новых аналитических выражений [24] и показано, что при низких температурах они автоматически приводят к тривиальному решению для молекулярного распределения. Это тривиальное решение также следует из правила рычага основанного на секущей, построенной по правилу Максвелла [1, 13, 14]. До сих пор правило Максвелла вводилось априори из термодинамического рассмотрения, в то время как сама изотерма во всех аналитических моделях (Ван-дер-Ваальса, ПСП, КХП) всегда была непрерывной. В новом решении секущая на изотерме получается при пониженных температурах естественным образом из микроскопического анализа молекулярных распределений, и, таким образом, правило Максвелла получает микроскопическое обоснование.

При численном решении КВМ уравнений секущая проявляется через исчезновение сходимости в системе нелинейных уравнений, и становится невозможным получить нетривиальное решение для молекулярного распределения частиц. Причина исчезновения сходимости в численном алгоритме может скрываться как в несовершенстве численного алгоритма для сложной нелинейной системы большой размерности выведенной из КВМ, так и в принципиальном отсутствии решения. Чтобы это понять, необходимо точное аналитическое доказательство того, что решение отсутствует. Аналитическое доказательство рассматривается в данном сообщении для КВМ-моделей с минимальными замкнутыми кластерами для $z = 3, 4, 6$ с помощью алгебраического решения [24]. Для этих систем получены точные аналитические выражения описывающие области отсутствия нетривиального физического решения внутри бинодалей, т.н. области вырождения.

Области вырождения являются новыми областями термодинамических параметров внутри бинодали, и естественный вопрос как эти области изменяются при увеличении размера кластера, или, иными словами, как влияет точность описания корреляций взаимодействующих частиц на область вырождения. Для кластера 2×2 ($z = 4$) численное итерационное решение [15] совпадает с аналитическим решением [24]. Для больших кластеров $2 \times n$, $3 < n < 8$, области вырождения исследованы численным образом и получена критическая температура вырождения – максимальная температура области вырождения когда исчезает физическое решение в итерационном методе. С увеличением размера кластера $2 \times n$ критическая температура вырождения монотонно асимптотически приближается к критической температуре бинодали. Таким образом, последовательное увеличение точности учета эффектов корреляции приводит к точному результату теории конденсации Янг–Ли [13, 14, 25, 26].

В заключение работы обсуждается соответствие полученных результатов в КВМ с использованием приближенных методов расчета изотерм в приближениях среднего поля (без учета корреляций) и в квазихимическом (при учете только прямых корреляций), и с теорией конденсации Янга–Ли. Также обсуждаются существующие представления о способах интерпретации метастабильных состояний [27].

БИНОДАЛЬ ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

В работе [24] получено точное алгебраическое КВМ-решение в модели Изинга для описания фазовых переходов на плоских гранях с числом ближайших соседей $z = 3, 4, 6$ путем выбора минимального базисного кластера соразмерного элементарной ячейке грани. Полученные решения представляют собой параметрические уравнения (связи) между корреляторами и эффективными независимыми переменными КВМ-модели специфичными для каждой грани, поэтому в полном виде ниже эти уравнения не повторяются. Для цели данной статьи ключевыми являются связи между намагниченностью m и внешним полем h, которые определяют молекулярные распределения и термодинамические функции. Изложение нового материала удобно начать с уравнения, связывающего намагниченность и внешнее поле в следующем виде [24]

$$\gamma^z = \frac{\hat{\theta}_A}{\hat{\theta}_B} = \frac{1+m}{1-m}, \quad \hat{\theta}_i = \theta_i \exp\{-\beta(h - z\varepsilon_{ii}/2)\}, \quad (1)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$ и θ_i – числовая плотность частиц A (или спин вверх) и B (спин вниз), $\theta_f^i = 1/2 + \sigma_f$, для каждого узла f системы, $\theta_A + \theta_B = 1$, в модели Изинга $J = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -\varepsilon_{AB}$.

При $h = 0$ получим из (1) уравнение бинодали

$$m = (\gamma^z - 1)/(\gamma^z + 1). \quad (2)$$

Параметр γ определяется из решения алгебраического уравнения

$$\gamma^z = \frac{av\gamma u + 1}{av/\gamma u + 1}, \quad (3)$$

где $a = \exp[-2\beta J]$, и величины u и v есть новые переменные, через которые решается задача для каждой из структуры. Дальнейшее решение зависит от типа решетки.

Решетка $z = 4$. В уравнение (3) надо подставить значения u, v для $z = 4$ – формулы (7) работы [11] как функции γ. Такая подстановка после алгебраических манипуляций приводят к уравнению, которое факторизуется следующим образом

$$\gamma^z = \frac{av\gamma u + 1}{av/\gamma u + 1} \Leftrightarrow F_1(\gamma)F_2(\gamma)F_3(\gamma) = 0, \quad (4)$$

$$F_1(\gamma) = (1 - \gamma)(\gamma + 1), \quad (5)$$

$$F_2(\gamma) = (a\gamma^2 - a\gamma + a - \gamma)(a\gamma^2 + a\gamma + a - \gamma), \quad (6)$$

$$F_3(\gamma) = (a^3\gamma^2 - 3a^2\gamma^3 - 3a^2\gamma + a\gamma^4 + 5a\gamma^2 + a - \gamma^3 - \gamma). \quad (7)$$

Корни легко находятся из уравнений (5)–(7) приравнивая нулю соответствующие сомножители $F_k(\gamma) = 0$, для $k = 1, 2, 3$. При этом возникают несколько решений. Ниже обсуждаются только физические решения. Решение $F_1(\gamma) = 0$ есть тривиальный центрально-симметричный корень, $\gamma_1 = 1$ и $m = 0$.

Уравнение $F_2(\gamma) = 0$ есть квадратное уравнение с физическим корнем

$$\gamma_2 = ((-3a^2 - 2a + 1)^{1/2} - a + 1)/2a. \quad (8)$$

Чтобы понять смысл этого корня, подставим γ_2 в уравнение для v (это уравнение (7) работы [24]) и получим $v(\gamma_2) = \sim 1/\theta_{AB} = \infty$. Таким образом, γ_2 есть граница существования физического решения внутри бинодали на которой $\theta_{AB} = 0$, и за этой границей находится область тривиального решения $\theta_A = \theta_{AA} = \theta_{AAAA}$, $\theta_B = \theta_{BB} = \theta_{BBBB}$ и все смешанные вероятности AB равны 0. Формально, это тривиальное решение удовлетворяет всем условиям на экстремум числа состояний, и представляет собой границу области определения вероятностей. Физически это решение представляет собой секущую, соединяющую две сосуществующие фазы, на изотерме при $h = 0$.

Чтобы найти корни $F_3(\gamma) = 0$ подставим, согласно [24], $\gamma = \rho + (\rho^2 + 1)^{1/2}$, и после преобразований факторизуем $F_3(\gamma) = 0$ в виде

$$(2\rho(\rho^2 - 1)^{1/2} - 1)(a(a^2 - 6a\rho + 4\rho^2 + 3) - 2\rho) = 0. \quad (9)$$

Второй множитель представляет собой квадратное уравнение относительно ρ, которое легко решить и получить

$$\rho_3 = (3a^2 + (6a^4 - 6a^2 + 1)^{1/2} + 1)/4a, \quad \gamma_3 = \rho_3 + (\rho_3^2 + 1)^{1/2}. \quad (10)$$

Корень γ_3 соответствует бинодали, которая представлена ниже на рисунках.

Решетка $z = 6$. Для решетки $z = 6$ надо подставить формулы (12) работы [24]. Дальнейшие преобразования подобны описанным выше для $z = 4$. Для первого корня получается то же самое тривиальное решение. Другие два корня имеют вид (их смысл сохраняется как указано выше)

$$\gamma_2 = ((1 - 4a^2)^{1/2} + 1)/2a, \quad (11)$$

$$\rho_3 = \frac{1}{12a}\left\{\frac{2^{5/2}(2a^2 + 1)}{D^{1/3}} + 4a^2 + 2^{2/3}D^{1/3} + 2\right\}, \quad (12)$$

$$D = 16a^6 - 57a^4 - 15a^2 + 3\sqrt{3}\times \times ((-96a^8 - 67a^6 + 42a^{42} - 9a^2 - 4)^{1/2}a + 2) = 0, \quad (13)$$

$$\gamma_3 = \rho_3 + (\rho_3^{\,2} + 1)^{1/2}. \quad (14)$$

Решетка $z = 3$. Для решетки $z = 3$ переменной является v и используется замена u на решение $u = r + (r^2 - 1)^{1/2}$ с переменной r из (18) и γ из (16) из работы [24]. Для $z = 3$ уравнение (3) может быть решено алгебраически только для границы существования решения, путем наложения условия $1/v = 0$. Это дает для второго корня

$$\gamma_2 = \left(\frac{-2r^2 - 2(r^2 - 1)^{1/2}r + 1}{-2r^2 + 2(r^2 - 1)^{1/2}r + 1}\right)^{1/2}, \quad r = \frac{1}{4}\left(\left(\frac{4}{a}\right)^{1/2} + 5 - 1\right). \quad (15)$$

Выражение для r следует из ур. (18) [24]. Граница бинодали γ_3 определяется численно, т.к. для нее получаем полином высокого порядка (решение не выражается через радикалы).

ОБЛАСТЬ ПОТЕРИ ФИЗИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ

Новая модель [24] позволила получить аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания. Критическими параметрами являются намагниченность m_c и обратная температура β_c в критической точке. Они определяются выражениями:

$$\left.\frac{dh}{dm}\right|_{\beta_c, m_c} = 0, \quad \left.\frac{d^2h}{dm^2}\right|_{\beta_c, m_c} = 0. \quad (16)$$

Величины критических параметров были исследованы в работе [24] и получено, что новая модель дает отклонения от точных решений в три раза точнее по сравнению с аналогичными величинами в КХП. В ходе этого исследования получаются новые решения на критические температуры, которые по своему смыслу относятся к внутренней области бинодали (эти решения от-

сутствуют как у Кикучи [16–18] и во всех других работах по КВМ [20–23, 28, 29]).

Решетка $z = 4$. Третий корень уравнения (13) из [24] для $z = 4$ отвечает $a_{c,3} = 1/3$, есть критическая температура для исчезновения нетривиального решения (данное решение отвечает плотности фазы θ или $\theta_A = 1/2$, которое присутствует в силу симметрии в расслаивающейся системе в модели Изинга). По физическому смыслу исчезновение данного корня означает нарушение свойств симметрии внутри области бинодали, или начало исчезновения свойств двухфазной системы – появляется область вырожденной фазы. Вырожденная фаза начинает проявлять себя при

$$\beta_g = -(1/2)\ln a_{c,3} = -(1/2)\ln(1/3) = 0.549306, \quad (17)$$

$$\tau_g = \beta_g/\beta_c = 0.750507. \quad (18)$$

Решетка $z = 6$. Вырожденная фаза начинает проявлять себя при значениях параметров

$$\beta_g = -(1/2)\ln(1/2) = 0.346574, \quad (19)$$

$$\tau_g = \beta_g/\beta_c = 0.736966. \quad (20)$$

Отметим, что вырожденные критические значения в единицах τ для $z = 4$, 6 близки.

Решетка $z = 3$. Температура вырождения физического решения получается при $a_g = 1/5$, или

$$\beta_g = -(1/2)\ln a_g = 0.804719, \quad \tau_g = 0.77222. \quad (21)$$

АНАЛИЗ ОБЛАСТИ ВЫРОЖДЕННЫХ РЕШЕНИЙ

На рис. 1 демонстрируется ход изотерм вблизи области вырождения фазы. Здесь представлены три рассматриваемых решетки $z = 3$, 4 и 6. Расчет проведен для всех решеток при фиксированном значении приведенной температуры $\tau = T/T_{cr} = 0.80, 0.75, 0.70$ где значение T_{cr} зависит от числа z (см. [24]).

Для решетки $z = 4$ значение $\tau = 0.75$ близко к величине максимума области внутри бинодали, ниже которой наблюдается отсутствие физических решений для макроскопической изотермы (точное значение равно 0.750507). Для кривой *1* на поле (в) наблюдается традиционная петля типа Максвелла, которая хорошо известна из расчетов в приближениях ПСП и КХП. Кривая *2* на поле (в) близка к τ_g (18) – на ней наблюдается плоский участок в окрестности точки $\theta_A = 1/2$ по плотности. Кривая *3* на поле (в) имеет разрывный вид: плоский участок идет при $h = 0$ от $\theta_A = 0.13$ до $\theta_A = 0.87$, а вне этого плоского участка наблюдаются пик вверх от линии $h = 0$ на участке от нуля до $\theta_A = 0.13$ и пик вниз от линии $h = 0$ от $\theta_A = 0.87$ до единицы. Пунктирная кривая *4* отвечает продолжению кривой 3 в диапазоне плотности от $\theta_A = 0.13$ до $\theta_A = 0.87$, если использовать нефизические решения с отрицательными величинами парной функции θ_{AB}, представленной на поле (г) – это участок пунктирной кривой *4*. Все другие перечисленные кривые *1*, *2* и *3*, на поле (г) находятся при положительных значениях функции θ_{AB}.

Таким образом, при понижении температуры ниже критической точки τ_g (18) молекулярные распределения внутри области бинодали формируют плоские отрезки кривых, которые соответствуют тривиальному решению, где все смешанные вероятности с разными сортами частиц AB равны 0 ($\theta_{AB} = 0$), а все многочастичные вероятности, составленные из одинаковых сортов частиц, равны соответствующей унарной вероятности $\theta_A = \theta_{AA} = \theta_{AAAA}$, $\theta_B = \theta_{BB} = \theta_{BBBB}$. Это тривиальное решение отвечает двухфазной смеси, состоящей из двух макроскопических частей A и B и разделенных границей, вклад которой равен нулю (так как появляются смешанные вероятности с разными сортами частиц AB). Данный участок изотермы представляет собой естественную частичную реализацию правила Максвелла на плоском участке кривой *3*.

Точно такая же ситуация по физическому смыслу реализуется для решетки $z = 3$ на полях (а) и (б). В этом случае кривая *1* соответствует обычной петле по правилу Максвелла, секущая к которой не наносится, чтобы не загромождать рисунок. Для кривой *2* величина $\tau = 0.75$ относится к области отсутствия физических решений и плоский участок занимает центральную область от $\theta_A = 0.21$ до $\theta_A = 0.79$ – для нее отсутствует пунктирная кривая, связывающая эти плотности. Для кривой *3* плоский участок занимает область по плотности от $\theta_A = 0.08$ до $\theta_A = 0.92$, концы которой соединяет пунктирная кривая с номером *4*. Кривой *4* соответствуют отрицательные значения θ_{AB}.

Для решетки $z = 6$ величина $\tau = 0.75$ аналогично, как для решетки $z = 4$, наличию двух обычных петель Максвелла на кривых *1* и *2*, а для кривой *3* область нефизических решений меньше, чем для $z = 4$: она занимает участок от $\theta_A = 0.17$ до $\theta_A = 0.83$.

Таким образом, на всех трех типах решеток реализуется подобное изменение хода изотерм внутри области бинодали. Для каждой из них при своих значениях критических температур появляются области отсутствия физических решений, связанные с отрицательными значениями парной функции θ_{AB}.

Эти новые виды решений при учете непрямых корреляций в аналитической модели КВМ [24] следует сопоставить с традиционными видами изотерм, известными по уравнению Ван-дер-Ваальса, ПСП и КХП [1, 13, 14, 30], которые обладают секущей, соединяющие паровую и жидкостную

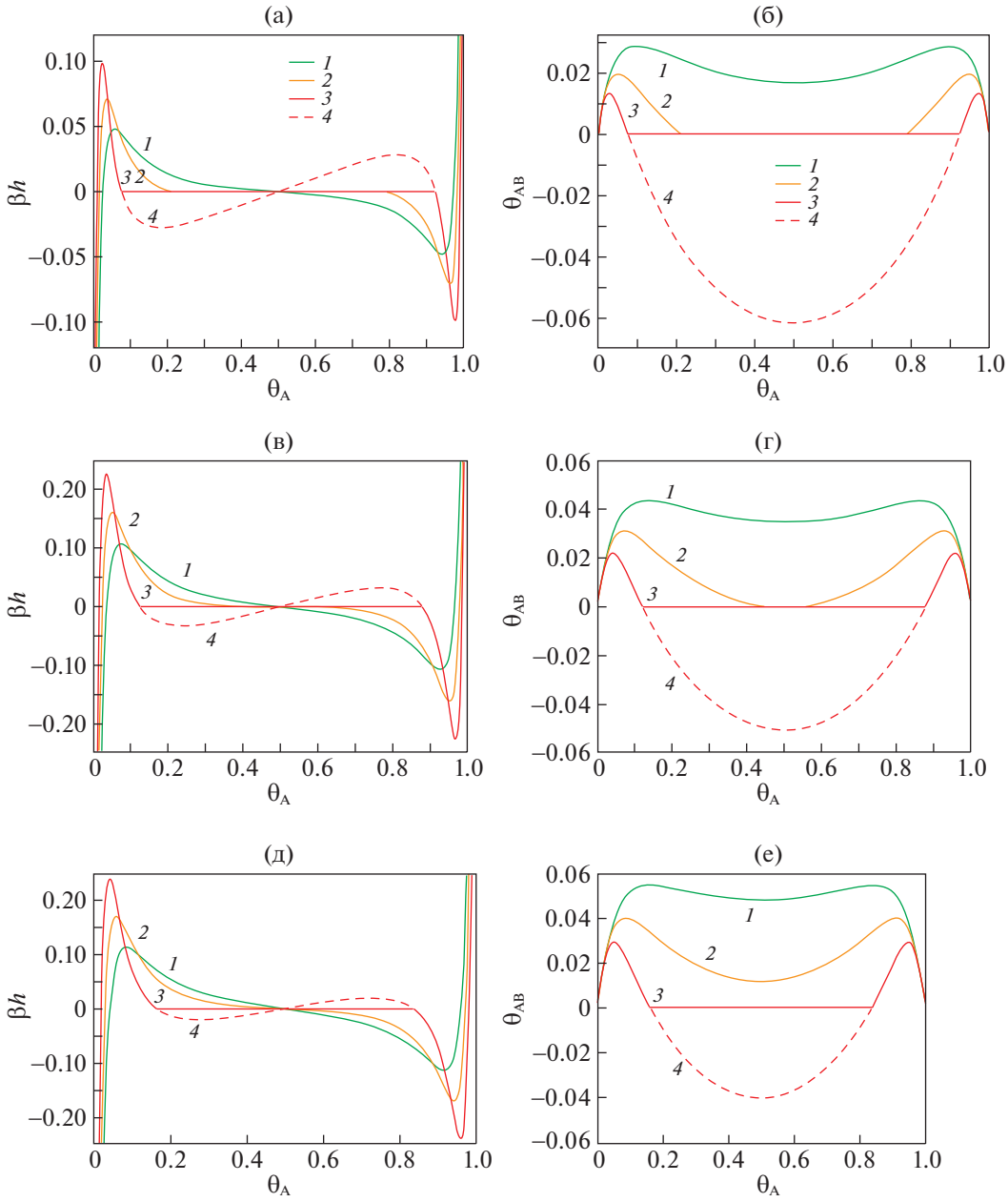

Рис. 1. Демонстрация появления области отсутствия решений (а–е) на изотермах (а, в, д) и на парной функции θ_{AB} (б, г, е) для минимальных кластеров на решетках $z = 3$ (а, б), 4 (в, г) и 6 (д, е) при $\tau = 0.80$ (*1*), 0.75 (*2*), 0.70 (*3* и *4*).

ветви бинодали. Рисунок 1 построен для модели Изинга, в которой рассматривается спонтанная намагниченность при отсутствии внешнего поля $h = 0$. Изотермам в сопоставляемых приближениях квазихимическом и КВМ выше и ниже области появления нефизических решений для $z = 4$ отвечает рис. 2а. Для высоких температур оба приближения дают традиционные петли – кривые *1* и *3* (с непоказанными на рис. 2а секущими, чтобы не затемнять рисунок). Тогда как для низких температур кривая *2* в КХП имеет традиционную петлю, а кривая *4* в КВМ имеет плоский участок изотермы, получающийся из микроскопического решения и без дополнительных построений секущей по правилу Максвелла.

В МРГ это же сравнение имеет другой вид, который показан по рис. 2б. В данном случае кривой бинодали отвечает изменение плотности двух ветвей для пара и жидкости как функции температуры. Двум приближениям соответствуют свои бинодали *5* (КХП) и *6* (КВМ) – ось ординат справа, вместо их вырождения для переменных магнитной задачи в модели Изинга. Ось ординат слева, относящая к величине поля *h* имеет условный

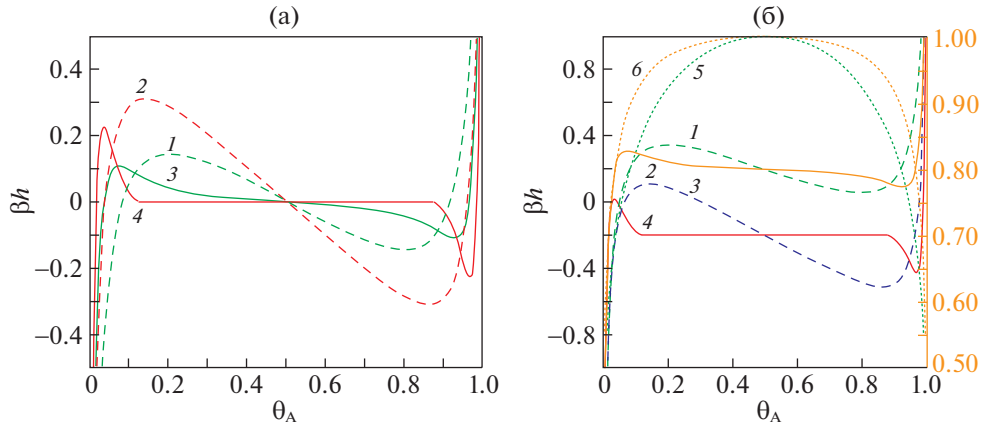

Рис. 2. Сравнение изотерм (а) внутри области бинодали в модели Изинга в КХП (кривые *1* и *2*) и КВМ (кривые *3* и *4*) для высоких $\tau = 0.80$ (*1* и *3*) и низких $\tau = 0.70$ (*2* и *4*) температур. Сравнение тех же изотерм в МРГ(б), $z = 4$.

смысл, соответствующий внешнему давлению в системе. Кривые *1* и *2*, относящие к высоким температурам в МРГ смещены вверх по сравнению с кривыми *3* и *4* для низких температур. В остальном ход изотерм подобен и самый главный результат расчета – появление аналога секущей Максвелла из микроскопического распределения остается неизменным (именно поэтому на всех изотермах отсутствуют секущие, чтобы подчеркнуть появление плоских участков на макроизотермах внутри бинодалей, как результат молекулярного решения, а не термодинамической интерпретации Максвелла).

На рис. 3 показаны кривые бинодали для трех обсуждаемых решеток $z = 3, 4, 6$ вместе с соответствующими границами областей существования физических корней. При уменьшении температуры кривые, ограничивающие область отсутствия

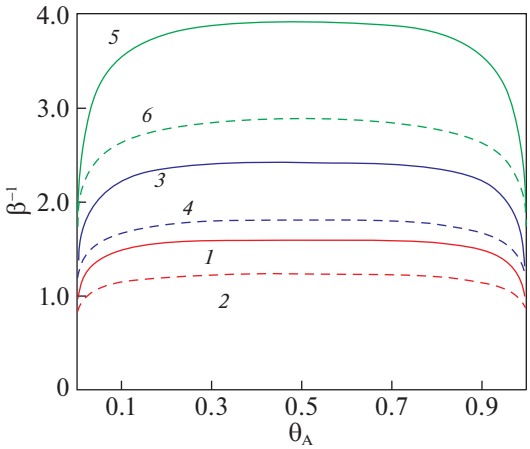

Рис. 3. Кривые бинодали (*1*–*6*); нечетные кривые *1*, *3*, *5* – кривые бинодали для решеток $z = 3, 4, 6$; четные кривые *2*, *4*, *6* – соответствующие кривые областей отсутствия физических решений.

решений, сближаются с бинодалью с касанием, и они становятся неразличимыми.

Построенные на рис. 3 области отсутствия физических решений показывают, что они занимают всю область параметра "плотности" θ_A и ограничены сверху по температуре. Это разбивает всю область параметров внутри бинодали на две части. В области высоких температур реализуются петли типа – Ван-дер-Ваальса, как в менее точных грубых методах ПСП и КХП, а при пониженных температурах система ведет себя согласно теории конденсации Янга–Ли: внутри бинодали отсутствуют физические решения, и пунктирные кривые на рис. 1 не соответствуют реальным равновесным распределениям двухфазных систем. Таким образом, проводимые секущие между сосуществующими фазами при $T = \text{const}$ связывают между собой ветви бинодали при любом значении плотности θ_A только по правилу рычага через плотности сосуществующих пара θ_{vap} и жидкости θ_{liq}. Все остальные построения (термодинамические или молекулярно-статистические) с участием внутренних точек бинодали $\theta_{vap} < \theta_A < \theta_{liq}$ являются некорректными – их изменения не могут быть описаны равновесными алгебраическими или интегральными уравнениями без временного аргумента.

БОЛЬШИЕ КЛАСТЕРЫ

Естественным является вопрос о том, как будут вести себя области нефизических решений для кластеров большего размера. С этой целью использовался общий алгоритм КВМ, описанный в работе [15]. Его расчеты были протестированы с помощью аналитических уравнений работы [24] и данной работы, и для кластера 2×2 была получена полная идентичность результатов. На рис. 4а приведены примеры кривых для областей

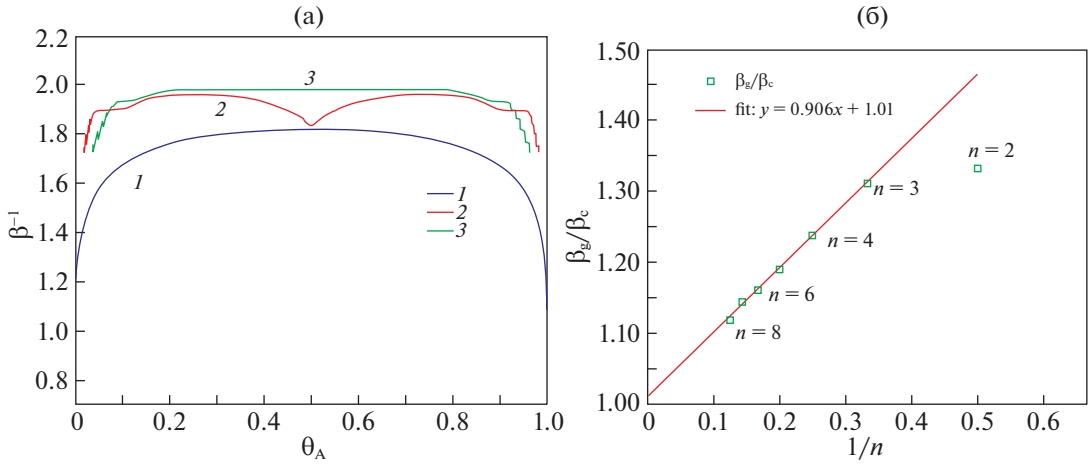

Рис. 4. Области отсутствия физических решений дна решетке $z = 4$ для кластеров $2 \times n$, $n = 2$ (*1*), 5 (*2*) и 6 (*3*) (а). Асимптотическое поведение критических точек отсутствия решений для кластеров разного размера (б).

отсутствия решений на решетке $z = 4$ для больших кластеров $2 \times n$, $n = 5$ и 6, для сравнения также показана область для кластера 2×2 с рис. 3. Видно, что характер кривой, ограничивающей область физических решений является сложным и зависящим от величины n: для четных n имеет максимум в центральной части бинодали, а для нечетных n единая кривая может расщепляется на два купола, максимумы которых расположены симметрично относительно макроплотности $\theta_A = 1/2$. Эти максимумы кривых, ограничивающих область физических решений, отложены на поле 4б (нормированные на критическую температуру для данного размера кластера $2 \times n$), как функции числа n.

Общим для этих кривых является увеличение величины критической температур вырождения решений с ростом размера кластеров. Критические точки, отвечающие максимальной температуре указанных областей, монотонно приближаются с увеличением размера кластера к критической температуре на бинодали. Отклонение предельного отношения значения β_g/β_c от единицы характеризует точность итерационных процедур, использованных для построения β_g численным способом (здесь это величина менее 2%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные новые результаты о сложном внутреннем поведении изотерм внутри области бинодали, ставят вопрос о их соответствии с существующими представлениями о состояниях флюида внутри метастабильной области и о том, как корректно описывать эту область термодинамических параметров.

До настоящего времени все сведения об этой области были основаны на двух взаимоисключающих представлениях. Первым представлением о метастабильных состояниях являются традиционные представления в духе расчетов по уравнениям среднего поля (уравнения Ван-дер-Ваальса, ПСП и КХП). Эти представления получили широкое распространение – см. обзор [27], в котором достаточно полно отражены, как процессы, к которым привлекаются эти представления, так и основы теоретических подходов описания этих процессов.

Вторым представлением о метастабильных состояниях является теория конденсации Янга–Ли [25, 26], которая утверждает, что внутри области бинодали отсутствуют равновесные состояния , так как для любой точки (с ее термодинамическими параметрами) внутри бинодали не существует статистической суммы системы (как самого математического объекта), что исключает какую-либо возможность строить любые равновесные связи, в том числе и уравнения для изотерм, парных функций распределения и т.д. Последнее утверждение не запрещает использование кинетических уравнений для описания процессов, меняющих состояния термодинамических параметров внутри области бинодали. В известном смысле большинство реальных ситуаций для процессов в метастабильной области относится к неравновесным кинетическим процессам [27], однако суть противоречия заключается в том, что эти процессы стараются описывать через равновесные связи для термодинамических параметров внутри бинодали.

Это наглядно видно на схеме из обзора [27], рис. 5, которая дает классификацию областей с разными термодинамическими параметрами внутри бинодали. Область разбита шестью симметрично расположенными областями относительно линии с плотностью $\theta_A = 1/2$, которые от-

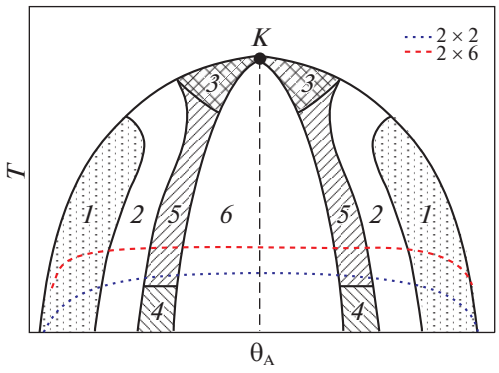

Рис. 5. Соответствие областей отсутствия физических решений (пунктирные кривые) с существующими представлениями об областях метастабильных состояний по [27]. Обозначения, см. текст.

личаются по флуктуационному признаку: критическая область температур с критическими флуктуациями (область 3), псевдокритические гомофазные флуктуации, связанные с близостью границы устойчивости (область 4), и нефлуктуационная область 1. Между этими областями введены переходные области 2 (между нефлуктуационной к флуктуационной) и 5 (от псевдокритической к критической). Шестая область – это область спинодального распада с абсолютной неустойчивостью состояния системы. Напомним, что любой анализ флуктуаций предполагает наличие точки отсчета, в которой обязательно существует статистическая сумма системы, тогда разложения по параметрам дают нужные флуктуации. Если не существует сама точка отсчета, как утверждается в теории Янга–Ли, то нельзя говорить и о флуктуациях.

Результаты расчетов данной работы для кластеров 2 × 2 и 2 × 6 схематически нанесены в виде пунктирных линий (кривые с рис. 4а). Кривые относятся к диапазону температур от $\tau = 0.70$ до 0.80 – они находятся вдали от критической области, к которой только приближается значение τ для $n = 8$ на рис. 4б. Они демонстрируют совершенно иной характер распределения областей для термодинамических параметров внутри бинодали. Ниже пунктирных кривых на рис. 5 отсутствуют физические решения (в том смысле, что все вероятности кластеров любого размера обязательно не отрицательные – отрицательные вероятности запрещены) и эта область простирается вдоль оси абсцисс по всей ширине бинодали. То есть традиционное деление бинодали на нефлуктуационную часть (область *1*) и область с абсолютной неустойчивостью внутри области спинодали (область *6*), не соответствует строгим методам статфизики с учетом непрямых корреляций. Автоматически это перечеркивает и специфику псевдокритической области *4*. Общая природа отсутствия физических решений связана, как указано выше, с исчезновением самого понятия двухфазного состояния, поэтому реализуется общая область без возможности каких-либо конкретных детализаций внутри нее в рамках равновесных связей. Это полностью соответствует результату теории Янга–Ли.

Соответственно этот вывод распространяется на более высокие температуры, согласно кривым для кластеров с размерами от 2 × 6 до 2 × 8 на рис. 4б. В пределе получается четкая тенденция выхода отсутствия возможности использования равновесных связей на полную область бинодали, согласно теории Янга–Ли. Результаты данной работы подтверждают данную теорию, и демонстрируют, что нужно быть осторожными с использованием различных приближенных уравнений, которые могут давать физические решение и оценки для флуктуаций разных параметров в силу грубости этих приближений. На практике всегда используются приближенные решения, поэтому требуется контроль за достоверностью получаемых выводов. В частности, при относительно низких температурах и даже для средних температур практически всегда запрещено использование областей бинодали для модельных разработок с равновесными связями в большинстве подходов в КВМ, и тем более для грубых приближений типа ПСП и КХП. Для них требуется переход на кинетические модели с учетом взаимного влияния компонентов друг на друга [30]. Здесь также возможны вопросы по соответствию между методами расчета локальных состояний и состояний для полной области внутри бинодали, но они до настоящего времени не обсуждались.

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. *Хачарутян 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. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
16. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
17. *Kikuchi R.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
18. *Kikuchi R., Brush S.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
19. *Barker J.A.* // Proc. Royal Soc. London. A. 1953. V. 216. P. 45.
20. *Hijmans J., de Bour J.* // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
21. *Sanchez J.M., de Fontaine D.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. 2926.
22. *Sanchez F., Ducastelle F., Gratias D.* // Physica A. 1984. V. 128. P. 334.
23. 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.
24. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. В печати.
25. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
26. *Lee T.D., Yang C.N.* // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
27. *Бойко В.Г., Могель Х.-Й., Сысоев В.М., Чалый А.В.* // УФН 1991. Т. 161. № 2. С. 77.
28. *Rosengren A., Lapinskas* // Phys. Rev. 1993. V. 47. P. 2643.
29. *Vinograd V.L., Putnis A.* // Physics and Chemistry of Minerals. 1998. V. 26. P. 135.
30. *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, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1991).