ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 763–772

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.77

ПРОСТАЯ ВЫСОКОТОЧНАЯ АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА КВАДРАТНЫХ, ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ И ТРЕУГОЛЬНЫХ ПЛОСКИХ ГРАНЯХ

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

[a] *The Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 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 30.09.2022 г.
После доработки 30.09.2022 г.
Принята к публикации 03.10.2022 г.

Предложена простая высокоточная алгебраическая модель для описания фазовых переходов на плоских гранях квадратной, гексагональной и треугольной структур. Модель выведена из кластерного вариационного метода в рамках модели Изинга и выражена в аналитической форме за счет выбора базисного кластера замкнутой формы минимального размера для каждой из структур граней с числом ближайших соседей z = 3 (треугольная), 4 (квадратная), 6 (гексагональная). Установлено,что новая модель обеспечивает в 3 раза более точные по сравнению с предыдущими аналитическими выражениями уравнения для молекулярных распределений частиц в модели Изинга; аналитические уравнения модели позволяют проводить прямые расчеты молекулярных распределений (ранее для получения результатов такой же точности использовались только итерационные численные методы). Продемонстрировано влияние уточнений учета эффектов корреляции в новой модели по сравнению с традиционными приближениями среднего поля и квазихимическом (КХП) при расчете изотерм, парных и кластерных функций распределений. Получены аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания.

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

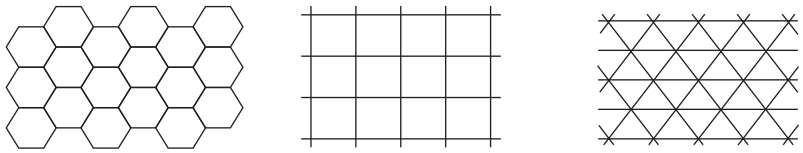
DOI: 10.31857/S0044453723060298, **EDN:** KDDUZX

1. ВВЕДЕНИЕ

В плотных газах и жидкости важную роль играют кооперативные эффекты, обусловленные межмолекулярным взаимодействием, которые во многом определяют их физико-химическое поведение [1–4]. Одна из важнейших характеристик конденсированных систем – фазовые диаграммы. 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 [10–15], в которой описывается дискретное распределение частиц бинарной системы на решеточной структуре. 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 данной модели учитывается влияние 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.

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 адап-



(а) $z = 3$ (б) $z = 4$ (в) $z = 6$

Рис. 1. Плоские решетки граней с разным числом ближайших соседей.

тация к различным задачам физической химии. Это низко- и высокотемпературное разложения в ряды [11–14], матричный метод [10, 13, 14], метод Монте-Карло [16, 17], а также алгебраические приближенные методы. Наиболее известны среди них – одночастичное приближение среднего поля (ПСП) и более точное парное квазихимическое приближение (КХП).

Задача описания конденсированных 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 кооперативного 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 точней учет эффектов корреляции, тем точнее расчет термодинамических функций.

Для последовательного учета эффектов корреляции был предложен кластерный вариационный метод (КВМ) [18–20] как дальнейшее развитие КХП. Данный метод позволяет работать с кластерами разного размера [21–25]. Решетка аппроксимируется базисным кластером, с увеличением размера которого можно получить точное решение задачи. Увеличение размера кластеров улучшает учет эффектов корреляции, но одновременно резко возрастает сложность и время расчета. С целью унификации расчетов в работе [15] были построены 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.

В данной работе на базе уравнений [15] построены алгебраические уравнения, допускающие аналитические решения, когда в качестве базисного выбран наименьший возможный замкнутый кластер для систем $d = 2$ с числом ближайших соседей $z = 3, 4, 6$. Эти решения значительно точнее, чем приближения ПСП и КХП, и выражаются простыми параметрическими формулами. Суть такого улучшения описания связана с выбором в качестве базисного простейшего замкнутого кластера (элементарной ячейки), отражающего симметрию решетки. После проведения стандартного вывода уравнения КВМ для результирующей сложной системы можно выписать ее формальное решение путем факторизации базисного кластера через новые эффективные парные переменные. Решение равновесной КВМ-системы путем факторизации базисных кластеров и последующее определение парных переменных представляет собой техническую новизну этого сообщения. Напомним, что хорошо известные ПСП и КХП формально могут рассматриваться как первые члены ряда кластеров в КВМ, если в ПСП в качестве базисного кластера выбран отдельный узел решетки, а в КХП – пара узлов. Другими словами, когда указывают, что КВМ относится к классу моделей среднего поля, то в общем случае поле создается кластерами, а не отдельными узлами как в классической интерпретации модели среднего поля.

Новое аналитическое приближение используется для расчета критической температуры $T_{\text{крит}}$ расслаивания и для демонстрации роли корреляций при сравнении с ПСП и КХП при расчетах изотерм, парных и кластерных функций распределений (ФР) на плоских треугольной ($z = 3$), квадратной ($z = 4$) и гексагональной ($z = 6$) решетках.

2. КВМ ДЛЯ ПЛОСКИХ РЕШЕТОК

Простейшие замкнутые кластеры на разных гранях плоских поверхностей: шестиугольник для $z = 3$, квадрат для $z = 4$ и треугольник для $z = 6$ (см. рис. 1).

Если принять простейший замкнутый кластер как базисный *u* допустить что базисные кластеры распределены случайно с учетом взаимных перекрытий, то в рамках КВМ полное число состояний Ω на перечисленных решетках можно выразить как

$$\Omega(z) = \frac{\{\text{pair}\}^{z/n}}{\{\text{cluster}\}^{z/n_{\text{cluster}}}\{\text{single}\}}, \qquad (1)$$

где введены следующие обозначения: выражение {single} означает произведение всех вероятностей конфигураций на отдельном узле, входящем в ба-

зисный кластер, {pair} – на каждой паре узлов базисного кластера, {cluster} – произведение вероятностей всего кластера (кластер = гексагональный, квадратный и треугольный). Величина n_{cluster} указывает на число пар узлов, окаймляющих базисный кластер: $n_{\text{cluster}} = 3$ (triangle), 4 (square), 6 (hexagon). Для унификации записи используется $n = 2$. Формула (1) объединяет ранее использовавшиеся при проведении анализа численными алгоритмами формы записи в работах [18, 26, 27] для числа состояний системы Ω в КВМ. Ранее точного алгебраического решения для замкнутых базисных кластеров не было.

Структура выражения (1) указывает на возможность общего для трех решеточных структур подхода по расчету многочастичных конфигураций кластеров, основанного на использовании величины n_{cluster}. Прямое построение выражений для квадратной решетки, приведенное в Приложении, показывает возможность выделения парных корреляторов x_{ij} (где нижние индексы ij указывают на номера соседних узлов кластера) в качестве естественных новых переменных для преобразования выражений для кластерных корреляторов в следующем виде (аналогичные преобразования имеют место для других двух решеток):

$$\begin{gathered}\theta_{ijklmn} = Zx_{ij}x_{jk}x_{kl}x_{lm}x_{mn}x_{ni} \quad (z=3),\\ \theta_{ijkl} = Zx_{ij}x_{jk}x_{kl}x_{li} \quad (z=4),\\ \theta_{ijk} = Zx_{ij}x_{jk}x_{ki} \quad (z=6).\end{gathered} \tag{2}$$

Здесь введены эффективные парные переменные x_{ij}, через которые можно записать вклады всех ребер рассматриваемых базисных кластеров, Z – константа. Для однородной решетки все пары узлов решетки эквивалентны между собой, поэтому в данной записи также можно считать, что нижние индексы относятся к сортам частиц, находящихся в этих узлах.

Данное выделение парных корреляторов отражает основу факторизации выражения корреляторов более высокой размерности, которая позволяет получить аналитические решения. Математическая запись выражений для корреляторов высокой размерности связана со следующей заменой переменных x_{ij} через парные и унарные корреляторы:

$$\begin{gathered}x_{ij}^2 = \hat{\theta}_{ij}/\left(\hat{\theta}_i\hat{\theta}_j\right)^{1/z}, \quad \hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij}\exp\left(-\beta\varepsilon_{ij}\right),\\ \hat{\theta}_i = \theta_i\exp\left[-\beta(h - z\varepsilon_{ii}/2)\right],\end{gathered} \tag{3}$$

где h – внешнее поле, $\beta = (kT)^{-1}$, θ_{ij} – парная вероятность нахождения частиц i и j на соседних узлах ребра, ε_{ij} – энергетический параметр взаимодействия частиц ij на соседних узлах [15, 18, 26, 27].

Парные вероятности записываются по определению через кластерные вероятности с помощью нормировочных связей:

$$\begin{gathered}\theta_{ij} = \sum_{k,l,m,n}\theta_{ijklmn} = Z\sum_{k,l,m,n}x_{ij}x_{jk}x_{kl}x_{lm}x_{mn}x_{ni} \quad (z=3),\\ \theta_{ij} = \sum_{k,l}\theta_{ijkl} = Z\sum_{k,l}x_{ij}x_{jk}x_{kl}x_{li} \quad (z=4),\\ \theta_{ij} = \sum_{k}\theta_{ijk} = Z\sum_{k}x_{ij}x_{jk}x_{ki} \quad (z=6).\end{gathered} \tag{4}$$

В результате получается алгебраическая система уравнений на парные вероятности. Дальнейший ход решения зависит от структуры решетки, определяющей степень входящих в нее переменных.

2.1. Квадратная решетка

Уравнения (4) приводит к следующим связям:

$$\begin{gathered}\theta_{AA} = Z[x_{AA}^4 + 2(x_{AA}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2],\\ \theta_{BB} = Z[x_{BB}^4 + 2(x_{BB}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2],\\ \theta_{AB} = Z[x_{AB}^4 + (x_{AA}x_{AB})^2 +\\ + (x_{BB}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2].\end{gathered} \tag{5}$$

Дальнейшие преобразования в (5) идут в три этапа: 1) выразим слева функции θ_{ij} для парной вероятности через функции x_{ij} по формуле (3), 2) справа вынесем за скобки функции x_{AB}, и 3) введем новые переменные $u = x_{AA}/x_{BB}$ и $v = x_{AA}x_{BB}/(x_{AB})^2$, а также параметр $\gamma = \left(\hat{\theta}_A/\hat{\theta}_B\right)^{1/z}$. После алгебраических упрощений система уравнений (5) перепишется в виде двух уравнений на две переменные u и v:

$$\begin{gathered}\exp(-\beta\varepsilon_{AB})[1 + vu + v/u + v] =\\ = \exp(-\beta\varepsilon_{AA})[uv + 2 + 1/u]/\gamma,\\ \exp(-\beta\varepsilon_{AB})[1 + vu + v/u + v] =\\ = \exp(-\beta\varepsilon_{BB})\gamma[v/u + 2 + u].\end{gathered} \tag{6}$$

Данная система из двух уравнений относительно двух переменных u, v с параметрами γ и ε_{ij} имеет одинаковые левые части, и формально представляет собой одну связь между переменными u и v, если бы эти переменные не были неявно параметрически связаны с величиной γ. Для учета этой параметрической связи будем решать систему (6) следующим образом. Заметим, что каждое уравнение линейно по v, значит, каждое уравнение легко решить относительно v и получить $v = f_1(u,\gamma)$ и $v = f_2(u,\gamma)$ (индексы 1, 2 указывают на номер уравнения системы (6)). Далее приравнивая $f_1(u,\gamma) = f_2(u,\gamma)$, получаем единственное уравнение относительно u с параметром γ, которое легко решается. Обратная подстановка найденного u в

$f_1(u,\gamma)$ или $f_2(u,\gamma)$ дает окончательное решение для v через величины $\rho = \gamma + \gamma^{-1}$ и $a = \exp[-2\beta J]$, где J – энергетический параметр взаимодействия соседних спинов в модели Изинга: $J = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -\varepsilon_{AB}$.

В данном случае из уравнений (6) следует аналитическое решение относительно переменных u и v:

$$u = \frac{1 - a/\gamma}{1 - a\gamma}, \quad v = \frac{3 + a^2 - 2a\rho}{a^2 - (a\rho - 1)^2}. \tag{7}$$

На конечном этапе преобразований выразим полученные переменные через исходные парные вероятности $(av)(\gamma u) = \theta_{AA}/\theta_{AB}$, $av/(\gamma u) = \theta_{BB}/\theta_{AB}$. Тогда используя нормировочные связи на парные вероятности $\theta_{AA} + 2\theta_{AB} + \theta_{BB} = 1$, получим конечные выражения:

$$\begin{gathered}\theta_{AA} = (av)(\gamma u)/W, \quad \theta_{BB} = (av)/(\gamma u)/W, \\ \theta_{AB} = 1/W, \quad W = 2 + (av)(\gamma u) + (av)/(\gamma u).\end{gathered} \tag{8}$$

Унарные вероятности находятся из условий нормировок:

$$\begin{aligned}\theta_A &= \theta_{AA} + \theta_{AB} = [(av)(\gamma u) + 1]/W, \\ \theta_B &= \theta_{BB} + \theta_{AB} = [(av)/(\gamma u) + 1]/W.\end{aligned} \tag{9}$$

Таким образом, имея решение, построенное выше, можно параметрически записать любую термодинамическую функцию как зависящую от γ при фиксированном значении величины a. Тогда изотерма дается как пара значений, которые должны быть подсчитаны при одинаковых значениях (γ, a) (унарные и парные вероятности уже определены).

Средняя намагниченность и внешнее поле системы выражаются как $m = \theta_A - \theta_B$ и $\exp(2\beta h) = \theta_A/\left(\theta_B\gamma^z\right)$. Поэтому изотерма рассчитывается следующим образом: при фиксированной температуре β известно $a = \exp[-2\beta J]$, далее задается диапазон для γ от a до $1/a$, и для каждого γ из этого диапазона сначала рассчитываются величины u и v по уравнениям (7), а затем (m, h) через величины u и v. В итоге получается полная кривая намагниченности $-1 \le m \le 1$. Аналогичным образом могут быть рассчитаны через параметрические производные любые термодинамические функции.

2.2. Треугольная решетка

В этом случае уравнения (4) приводят к следующим связям:

$$\begin{aligned}\theta_{AA} &= Z\left[x_{AA}^3 + x_{AA}x_{AB}^2\right], \\ \theta_{BB} &= Z\left[x_{BB}^3 + x_{BB}x_{AB}^2\right], \\ \theta_{AB} &= Z\left[x_{AA}x_{AB}^2 + x_{BB}x_{AB}^2\right].\end{aligned} \tag{10}$$

Далее выполняем те же самые преобразования с такими же двумя переменными u, v и параметром γ. После аналогичных алгебраических преобразований получаем аналог системы уравнений (6) в виде:

$$\begin{gathered}\exp(-2\beta\varepsilon_{AB})[vu + 2v + v/u] = \\ = \exp(-2\beta\varepsilon_{AA})[uv + 2 + 1/(uv)]/\gamma^2, \\ \exp(-2\beta\varepsilon_{AB})[vu + 2v + v/u] = \\ = \exp(-\beta\varepsilon_{BB})\gamma^2[v/u + 2 + u/v],\end{gathered} \tag{11}$$

как и выше, левые части уравнения совпадают и следует рассматривать параметрические решения, которые для модели Изинга имеют вид:

$$u = \frac{1 - a/\gamma}{1 - a\gamma}, \quad v = 1/(a\rho - 1) \tag{12}$$

при тех же самых величинах a и ρ, определенных выше для $z = 4$. Отметим, что функции u для обеих решеток выражаются через параметры модели одинаковым образом, тогда как функции v различаются. Дальнейшие преобразования и анализ решений для решеток $z = 4$ и 6 совпадают.

2.3. Гексагональная решетка

В данной геометрии решетки с $z = 3$ выполнение аналогичных процедур для базисного гексагонального кластера связано с выполнением суммирования по четырем индексам (2). Этот случай самый сложный – он приводит к полиномиальным уравнениям шестой степени.

После сокращения на x_{ij}^2 степень уравнений сокращается до четвертой, и после замены переменных x_{ij} на новые переменные u, v мы приходим к следующей системе уравнений на новые переменные:

$$\begin{aligned}\exp(-\beta\varepsilon_{AB})\,s_{AB} &= \exp(-\beta\varepsilon_{AA})\,s_{AA}/\gamma, \\ \exp(-\beta\varepsilon_{AB})\,s_{AB} &= \exp(-\beta\varepsilon_{BB})\,\gamma s_{BB},\end{aligned} \tag{13}$$

где введены сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned}s_{AA} &= v^2u^2 + v\left(4u + 3 + 1/u^2 + 2/u\right) + 3 + 2/u, \\ s_{BB} &= v^2/u^2 + v\left(4u/u + 3 + u^2 + 2u\right) + 3 + 2u, \\ s_{AB} &= v^2\left(u^2 + 1/u^2 + u + 1/u + 1\right) + \\ &\quad + 3v\left(u + 1/u\right) + 4v + 1.\end{aligned} \tag{14}$$

К сожалению, далее явно разрешить выписанную выше систему для $z = 3$ относительно переменных u и v как в случае $z = 4$, 6 невозможно. Теперь для решения и анализа используется другой метод (этот метод также можно применить для $z = 4$, 6, но в итоге, получаются заметно более громоздкие формулы, чем полученные выше в разделах 2.1 и 2.2).

Отметим, выражение для s_{AA} переходит в выражения для s_{BB} при замене u на $1/u$. Поэтому выражения $(s_{AA} + s_{BB})$ и $(s_{AA} - s_{BB})$ должны зависеть от $(u + 1/u)$ и $(u - 1/u)$. Действительно, введем новую переменную r ($r = (u + 1/u)/2$, так что $u = r \pm \sqrt{r^2 - 1}$) и запишем функции $f(r,v)$, $g(r,v)$ и $h(r,v)$ следующим образом:

$$f(r,v) = (s_{AA} + s_{BB})/2 =$$
$$= -(-3 + v)(1 + v) + 2r^2v(1 + v) + r(2 + 6v),$$
$$g(r,v) = (s_{AA} - s_{BB})/2 = \quad (15)$$
$$= \pm 2\sqrt{-1 + r^2}(-1 + v)(1 + rv),$$
$$h(r,v) = s_{AB} = 1 + v(4 - v + 2r(3 + v + 2rv)).$$

Это позволяет выразить $s_{AA} = f(r,v) + g(r,v)$ и $s_{BB} = f(r,v) - g(r,v)$, что приводит к измененному аналогу для параметров:

$$\gamma^2 = s_{AA}/s_{BB} =$$
$$= [f(r,v) + g(r,v)]/[f(r,v) - g(r,v)], \quad (16)$$
$$a^2 = s_{AA}s_{BB}/s_{AB}^2 = \left[f(r,v)^2 - g^2(r,v)\right]/h(r,v)^2.$$

Первое уравнение (16) при известных r, v используется для расчета γ, а второе уравнение содержит в себе неявную зависимость $r(v)$ при фиксированном a. В явном виде второе уравнение можно выразить после ряда алгебраических манипуляций в виде следующей дробно-рациональной функции четвертой степени:

$$\left[\left(2\left\{\frac{rv + 1}{v - 1}\right\} + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{5}{4}\right]^2 - \left[\frac{v - 1}{a^2 v}\right] = 0. \quad (17)$$

Решая это уравнение относительно r получаем (выписан только физический корень)

$$r = \frac{1}{4v}\left[2(v - 1)\sqrt{\frac{5}{4} + \sqrt{\frac{v - 1}{a^2 v - 1}} - (v + 3)}\right]. \quad (18)$$

Для решетки $z = 3$ независимой параметрической переменной является v, через которую в явном виде можно выразить r, далее найти u и γ, а для расчета изотермы потом можно действовать так же, как в пунктах 2.1 и 2.2 для $z = 4$ и $z = 6$. Заметим, что до сих пор для КВМ решения $z = 3$ решетки использовались только численные алгоритмы [26, 27].

3. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Критическими параметрами являются намагниченность m_c и обратная температура β_c в критической точке. Они определяются выражениями:

$$\frac{dh}{dm_{|\beta_c,m_c}} = 0, \quad \frac{d^2h}{dm^2_{|\beta_c,m_c}} = 0. \quad (19)$$

Здесь и ниже, в формулах слева использовано следующее обозначение для взятия производной по некоторой величине (в формуле (18) это m) при условии ее фиксации в конкретном значении m_c, означающее сначала выполнение операции дифференцирования по данной величине, а затем подстановка в полученную производную конкретного значения m_c. Справа в таких формулах выписывается результат такой подстановки.

В силу симметрии в критической точке $m_c = 0$, (а также $\gamma_c = 1$, $u_c = 1$), и остается только первое уравнение. Все функции зависят параметрически от переменной γ, поэтому имеем $\frac{dh}{dm_{|\beta_c,m_c}} = \frac{dh/d\gamma}{dm/d\gamma_{|\beta_c,m_c}}$, или первое условие означает $dh/d\gamma_{|\beta_c,m_c} = 0$.

Используя определения данные выше для намагниченности и внешнего поля и их связь с концентрациями частиц A и B в виде $\theta_A = (1 + m)/2$ и $\theta_B = (1 - m)/2$, перепишем определение для внешнего поля как $\exp(2\beta h) = \theta_A/\left(\theta_B\gamma^z\right)$ в виде $\beta h = \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{z}\ln\gamma + \ln\frac{1 + m}{1 - m}\right]$, и рассчитаем нужную производную

$$\frac{dh}{d\gamma_{|\beta_c,m_c}} = \frac{1}{2}\left[-\frac{1}{z\gamma_c} + \frac{1 + m_c}{1 - m_c}\frac{d}{d\gamma}\left(\frac{1 + m}{1 - m}\right)_{|\beta_c,m_c}\right], \quad (20)$$

и тогда из равенства $dh/d\gamma_{|\beta_c,m_c} = 0$ найдем конечное условие для критической температуры воспользовавшись условиями $m_c = 0$, $\gamma_c = 1$, выражаемое как

$$\frac{dh}{dm_{|\beta_c,m_c}} = \frac{z}{2}. \quad (21)$$

Уравнение (21) удобно потому, что $m = \theta_A - \theta_B = \theta_{AA} - \theta_{BB}$, а в нашем решении θ_{AA}, θ_{BB} зависят от u, v, которые в свою очередь зависят от γ, поэтому можно провести прямые вычисления. В частности,

$$\frac{dm}{d\gamma_{|\gamma_c}} = \left\{\left(\frac{\partial m}{\partial\gamma}\right)_{u,v} + \left(\frac{\partial m}{\partial u}\right)_{\gamma,v}\left(\frac{\partial u}{\partial\gamma}\right) + \left(\frac{\partial m}{\partial v}\right)_{\gamma,v}\left(\frac{\partial v}{\partial\gamma}\right)\right\}_{u=1,\gamma=1} = \left\{\frac{av}{1 + av}\left[1 + \frac{\partial u}{\partial\gamma}\right]\right\}_{u=1,\gamma=1}. \quad (22)$$

В выражении (22) учтено, что $\frac{dm}{d\gamma_{|u=1,v}} = \left(\frac{\partial m}{\partial u}\right)_{|v,\gamma=1}$ и $\frac{dm}{dv_{|u,\gamma=1}} = 0$.

3.1. Критические параметры для $z = 4$

Для вычисления β_c в новом приближении используем уравнение (7). После дифференцирова-

Таблица 1. Значения критической температуры T_{crit} в различных приближениях

Структура	$z = 3$	$z = 4$	$z = 6$
ПСП	0.133333	0.250000	0.166667
КХП	0.549306	0.346574	0.202733
КВМ	0.621426 [*]	0.412258 [18, *]	0.255411 [18, *]
Точное значение	0.658479 [29]	0.440687 [29]	0.27645 [29]

* Данная работа.

ния и многочисленных упрощений вследствие $\gamma_c = 1$, имеем, согласно выражениям (20) и (21), кубическое уравнение:

$$\frac{(3a-1)\left(a^2-5a+2\right)}{(a-1)\left(a^2-6a+1\right)} = 0. \qquad (23)$$

Из этого уравнения получаем три корня $a_c = \left\{\frac{1}{2}\left(5+\sqrt{17}\right), \frac{1}{2}\left(5-\sqrt{17}\right), \frac{1}{3}\right\}$, где первый корень $a_{c,1}$ соответствует началу антиферромагнитного перехода (упорядочивания), второй корень $a_{c,2}$ – искомый корень для перехода расслаивания (он совпадает с решением Кикучи [18]), третий корень $a_{c,3}$ (отсутствует у Кикучи и во всех последующих работах) есть критическая температура для исчезновения нетривиального решения и начала вырожденной фазы (подробнее, о сути третьего корня, см. [28]).

3.2. Критические параметры для z = 6

После аналогичных преобразований на основе выражения (12) получим три корня на критические параметры для $z = 6$:

$$a_c = \left\{\frac{3}{5}, \frac{1}{2}\right\}, \quad \beta_c = -\frac{1}{2}\ln\frac{3}{5} = 0.255413. \qquad (24)$$

Критическое значение совпадает с полученным Кикучи [18] (Кикучи привел числовое значение без вывода явного выражения на a_c или β_c).

3.3. Критические параметры для z = 3

Для $z = 3$ независимым параметром является v, а не γ, и поэтому расчет более сложный, чем для $z = 4$ и 6. Сначала необходимо определить v и $\partial u/\partial\gamma$ в точке $\gamma = \gamma_c = 1$ для всех значений a. С этой целью используются функции s_{AA}, s_{BB}, s_{AB} и их производные в точке $\gamma = 1$, $u = 1$ из раздела 2.3. Из уравнения $a(s_{AA}/s_{AB})\big|_{u=1} = 1$ находим

$$v\big|_{\gamma=1} = \left\{\frac{5-5a+2\sqrt{D}}{5a-1}, \frac{5-5a-2\sqrt{D}}{5a-1}\right\}, \qquad (25)$$
$$D = 5a^2 - 6a + 5.$$

Физическим является первый корень. Чтобы найти производную $\partial u/\partial\gamma$, необходимо составить систему уравнений: $s_{AA} = a\gamma s_{AB}$ и $s_{BB} = a\gamma^{-1}s_{AB}$ и продифференцировать ее, что дает линейную систему уравнений на $\partial s_{ij}/\partial u$ и $\partial s_{ij}/\partial v$. В точке $\gamma = 1$, $u = 1$ получим следующее решение:

$$\partial u/\partial\gamma_{|\gamma=1} = \frac{5av^2+10av+a}{2\left(v^2-1\right)}, \quad \partial v/\partial\gamma_{|\gamma=1} = 0. \qquad (26)$$

Далее, используя выражения (22), имеем

$$\frac{av}{(1+av)}\left[1+\partial u/\partial\gamma\right] = \frac{z}{2}. \qquad (27)$$

В результате с учетом (26) приходим к уравнению

$$\frac{av\left(5av^2+2v^2+10av+a-2\right)}{2(1+av)\left(v^2-1\right)} = \frac{z}{2}, \qquad (28)$$

которое надо подставить в найденное выше выражение для переменной v (25).

После подстановки получается сложное полиномиальное уравнение с квадратными радикалами, которое имеет следующее решение для критической температуры:

$$a_c = E + \frac{14}{5} - \frac{1}{2}\sqrt{-\frac{8D}{15} + \frac{12792}{125E} + \frac{3224}{75} + \frac{256}{15D}},$$
$$D = \left(-143+27\sqrt{73}\right)^{1/3},$$
$$E = \frac{1}{5}\sqrt{\frac{10D}{3} + \frac{403}{3} - \frac{320}{3D}},$$
$$\beta_c = -\frac{1}{2}\ln a_c = 0.621426.$$

Критические значения температуры представлены в табл. 1. Для наглядности в ней также приведены критические значения температуры в ПСП и КХП, и точные значения для трех рассматриваемых поверхностных структур. Все величины β_c отнесены на одну связь решетки с числом z соседей.

Критические значения в КХП отличаются от точного значения на 16.6% ($z = 3$), 21% ($z = 4$), 26% ($z = 6$), тогда как в КВМ критические значения отличаются от точного значения на 5.6% ($z = 3$), 6.4% ($z = 3$), 7% ($z = 6$), что не менее чем в 3 раза лучше соответствует точному решению. (ПСП дает значительно меньшую точность.)

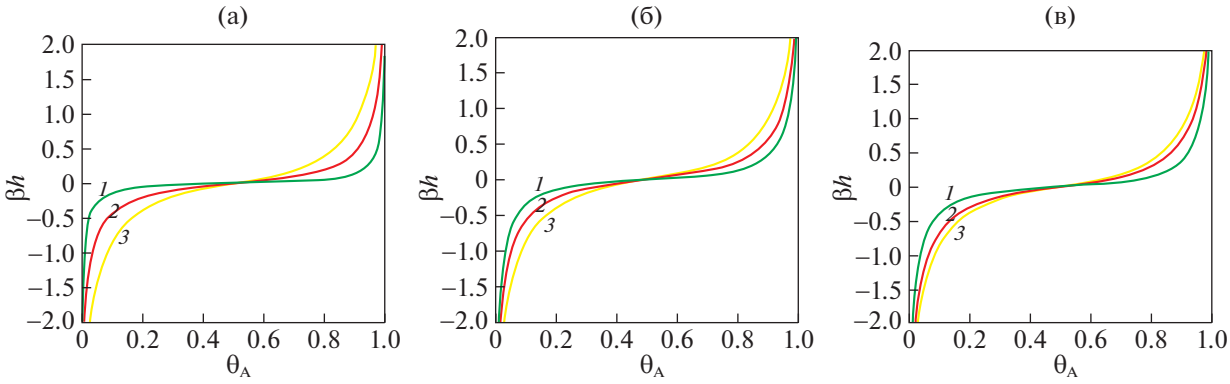


Рис. 2. Изотермы в трех приближениях: КВМ (*1*), КХП (*2*) и ПСП (*3*) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

4. ЭФФЕКТЫ КОРРЕЛЯЦИИ

Для расчета термодинамических функций используются результаты молекулярных распределений, характеризуемые при фиксированных значениях температуры и внешнего поля величинами унарной, парной и кластерными ФР.

Для демонстрации роли эффектов корреляции при расчете указанных функций были проведены сравнения рассматриваемых методов расчета: КВМ (1), КХП (2) и ПСП (3), приведенные на рис. 2 для фиксированной температуры $\tau = T/T_{crit} = 1.2$, величины T_{crit} для каждого из приближений указаны в табл. 1. Данная температура относится к сверхкритической области термодинамических параметров, отвечающей однородному распределению молекул по пространству. В то же время эти параметры достаточно близко расположены по отношению к критической точке, и в них заметна роль межчастичных взаимодействий по отношению к характеристикам для идеального газа, которому соответствует ПСП.

Увеличение роли корреляции между взаимодействующими частицами увеличивает их взаимное притяжение. Это уменьшает угол наклона изотермы вблизи критической плотности $\theta = 1/2$. Увеличение числа соседей ($z = 6$) делает этот наклон более заметным по сравнению с кривыми для гексагональной решетки ($z = 3$). Кривые для $z = 4$ занимают промежуточное положение.

На рис. 3 показаны функции корреляции для парных функций распределений, определяемых как $\xi = \theta_{AA}/\theta_A\theta_A$. Для ПСП функция $\xi = 1$ для любых плотностей. Для фиксированной структуры кривая *1* в КВМ проходит выше, чем кривая *2* в КХП, так как более точно учитываются эффекты корреляции. Для структур с $z = 3$ и 4 кривые *1* и *2* монотонно убывают с ростом плотности. Для структуры $z = 6$ функция корреляции проходит через максимум при малых плотностях. Этот максимум отражает, что в правильном треугольном кластере неявно учитывается присутствие третьей частицы, находящейся на том же расстоянии, что и первые две. (Указанный эффект может быть проверен на кластере большего размера, что планируется сделать в дальнейшем.)

В целом, влияние функции корреляции больше на кластерах меньшего размера – оно составляет ~8 для $z = 3$, ~4 для $z = 4$, и ~2 для $z = 6$.

Кластерные корреляционные функции на рис. 4 определены как отношение между нормированными парными функциями корреляции вдоль периметра минимального размера базисного кластера. Для $z = 3$ и 6 число функций корреляций составляет соответственно 6 и 3, т.е. с ростом числа соседей минимальный размер базисного кластера уменьшается, что уменьшает кластерную корреляционную функцию. На полях видны очень сильные изменения в эффектах корреляции для разных решеток – скачок на порядок от $z = 6$ до $z = 4$ и еще больше для $z = 3$ (на четыре порядка). На всех кривых рис. 4 ПСП дает тождественную единицу, с уменьшением z резко возрастает отличие между КХП и КВМ. Отметим также важное различие между эффектами корреляции, приходящимися на пару, для изолированной пары и для пары в замкнутой конфигурации периметра кластера. Максимальные отличия реализуются для $z = 3$: это значение ~11 для кластерной вероятности и 8 для изолированной пары, т.е. эффекты непрямых корреляций в многочастичных кластерах увеличиваются с ростом их размера по сравнению с изолированными вкладами от прямых корреляций.

Приведенные примеры показывают, насколько сильно меняются характеристики системы, описываемые унарной, парной и кластерными ФР, за счет увеличения точности учета эффектов корреляции. Это проявляется как при расчете термодинамических характеристик (выше за счет отличий между КХП и КВМ получено улучшение точности оценки критической температуры рас-

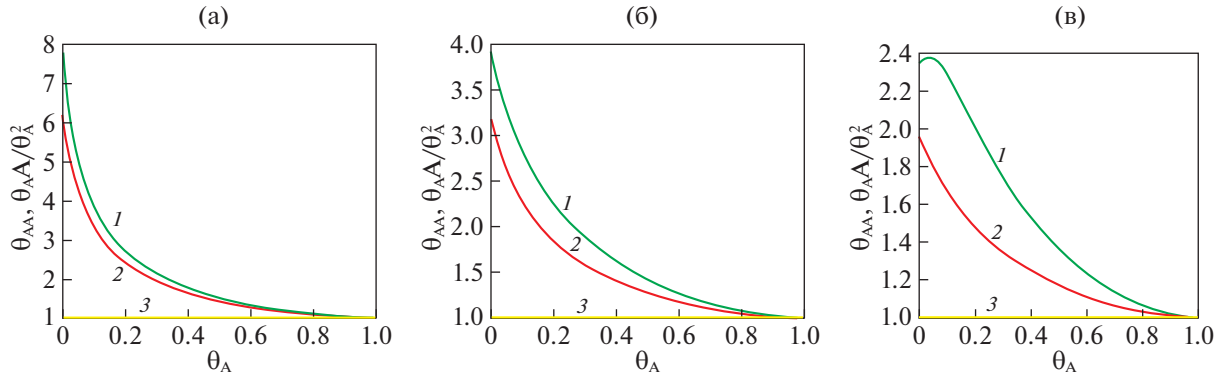


Рис. 3. Нормированные парные вероятности, рассчитанные в трех приближениях КВМ (*1*), КХП (*2*) и ПСП (*3*) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

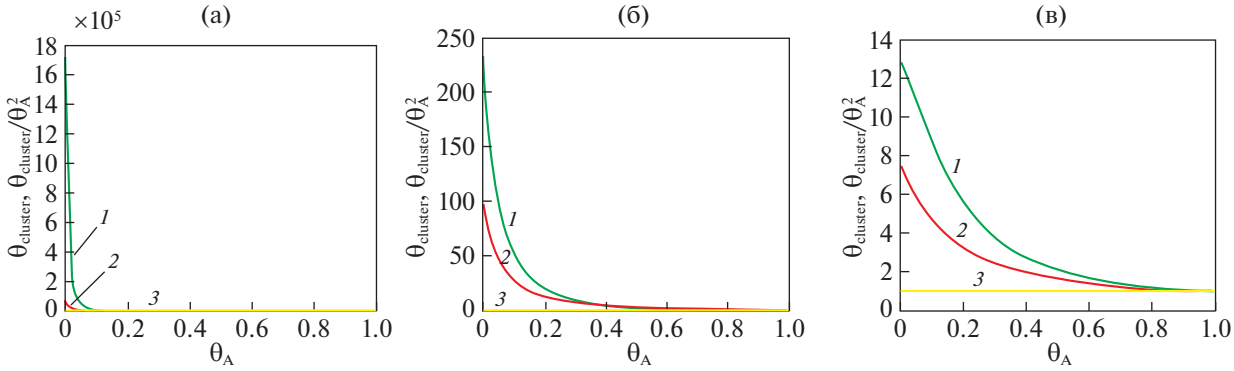


Рис. 4. Нормированные кластерные вероятности рассчитанные в трех приближениях: КВМ (*1*), КХП (*2*) и ПСП (*3*) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

слаивания в ~3 раза), так и при расчете кинетических процессов, в которых кластерные функции распределения играют существенную роль [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении фазовых переходов традиционно много внимания уделяется вопросам точности расчета эффектов корреляции. Практически все расчеты проводятся приближенными методами, и их сравнительные оценки зависят от двух факторов: размерности кластеров, внутри которых учитываются корреляции, и способа расчета равновесных вероятностей разных кластеров. Как правило, расчет связан с итерационным решением систем уравнений, для которых важна процедура отладки и выхода на нужные физические корни. Ситуация резко упрощается, если есть возможность простого алгебраического расчета молекулярных распределений с сохранением непрямых корреляций. Традиционно алгебраические решения были получены только для простейших ПСП и КХП. В данной работе описан путь получения аналитических решений с сохранением непрямых корреляций для минимальных базисных кластеров в КВМ на плоских гранях квадратной, гексагональной и треугольной структур. В частности, полученные аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания сокращают отклонение от точных решений в 3 раза по сравнению с КХП при учтете только прямых корреляций.

Повышение точности расчета позволяет обеспечить контроль за численными итерационными процедурами решений систем нелинейных уравнений при описании фазовых переходов, а также позволяет анализировать эффекты корреляции при расчете термодинамических функций и скоростей реакций как в однофазных системах (как это продемонстрировано в разделе 4), так и в многофазных системах, так как полученные решения обеспечивают расчет кривых расслаивания парожидкостных систем (см. также [28]).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим квадратный замкнутый кластер на решетке $d = 2$, $z = 4$. Всего он имеет $2^4 = 16$

разных конфигураций, отличающихся заселенностями узлов: частиц A (спин вверх, $\sigma = 1$) или B (спин вниз, $\sigma = -1$). Для наглядности обозначений конфигураций будем использовать следующую запись: $\begin{bmatrix} i & j \\ k & l \end{bmatrix}$. Тогда вероятность нахождения частиц *ijkl* в узлах квадрата будем обозначать как θ_{kl}^{ij}. Для вероятностей тройных конфигураций имеют место нормировочные связи: $\theta_{ko}^{ij} = \sum_l \theta_{kl}^{ij}$, $\theta_{ol}^{ij} = \sum_k \theta_{kl}^{ij}$ и т.д., при перестановке (смене) номера узла, по которому проводится усреднение по состояниям занятости, о – символ усредненных состояний занятости. Аналогично для парных вероятностей имеются нормировочные связи: $\theta_{ko}^{io} = \sum_{j,l} \theta_{kl}^{ij}$, $\theta_{oo}^{ij} = \sum_{k,l} \theta_{kl}^{ij}$ и т.д.

Выражение для энтропии в КВМ [18, 28] запишется для рассматриваемого кластера как

$$S = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \theta_{kl}^{ij} \ln \theta_{kl}^{ij} - \sum_i \sum_k \theta_{ko}^{io} \ln \theta_{ko}^{io} - \\ - \sum_i \sum_k \theta_{oo}^{ik} \ln \theta_{oo}^{ik} + \sum_i \theta_o^i \ln \theta_o^i, \quad (\text{П.1})$$

где первое слагаемое относится к конфигурациям квадратов, второе и третье – к конфигурациям пар, и последнее слагаемое – к конфигурациям одного угла.

Равновесное распределение получается при минимизации энтропии при постоянных значениях энергии ($E = z\sum_{ij} \varepsilon_{ij}\theta_{ij}$) и числа частиц ($N = z\sum_i \theta_i$). Минимизация проводится по корреляционным факторам ξ_{kl}^{ij}, которые связаны с вероятностями следующим образом:

$$\theta_{kl}^{ij} = \frac{1}{16} \sum_{\hat{i}} \sum_{\hat{j}} \sum_{\hat{k}} \sum_{\hat{l}} \left\{ \prod_{i=1}^{4} \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \xi_{\hat{k}\hat{l}}^{\hat{i}\hat{j}}, \\ \xi_{\hat{k}\hat{l}}^{\hat{i}\hat{j}} = \sum_{\hat{i}} \sum_{\hat{j}} \sum_{\hat{k}} \sum_{\hat{l}} \left\{ \prod_{i=1}^{4} \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \theta_{kl}^{ij}, \quad (\text{П.2})$$

В первом уравнении суммирование взято по $\hat{\sigma}$, описывающим все возможные корреляционные факторы (КФ), и во втором уравнении суммирование взято по обычным переменным состояния; $\hat{\sigma}_i = 1$, если взятое место принадлежит рассматриваемому подкластеру, иначе $\hat{\sigma}_1 = \sigma_i$.

Минимизация энтропии должна быть выполнена по корреляционным факторам, описывающим полный квадрат ξ_{11}^{11}, треугольные конфигурации ξ_{11}^{o1} и диагональные парные конфигурации ξ_{1o}^{o1} (здесь для конкретности единицы представляют собой частицы A). Для однородной решетки данные производные приводят к трем типам уравнений на корреляторы четвертого порядка

$$\frac{\theta_{VV}^{VV} \left(\theta_{VV}^{AA}\right)^4 \left(\theta_{AV}^{VA}\right)^2 \theta_{AA}^{AA}}{\left(\theta_{VV}^{AV}\right)^4 \left(\theta_{AV}^{AA}\right)^4} = 1, \\ \frac{\left(\theta_{AV}^{AV}\right)^2 \left(\theta_{VV}^{VA}\right)^4 \left(\theta_{AA}^{AA}\right)^2}{\left(\theta_{VV}^{VV}\right)^2 \left(\theta_{AV}^{AA}\right)^4 \left(\theta_{VA}^{VA}\right)} = 1, \quad (\text{П.3}) \\ \frac{\left(\theta_{VV}^{VV}\right)^2 \left(\theta_{AV}^{VA}\right)^4 \left(\theta_{AA}^{AA}\right)^2}{\left(\theta_{AV}^{AV}\right)^8} = 1,$$

и к двум дополнительным уравнениям на парные $\theta[ij]$ и унарные $\theta[i]$ функции распределений

$$\left\{ \frac{\left(\theta_{VV}^{VV}\right)^2 \left(\theta_{AA}^{AA}\right)^2}{\left(\theta_{AV}^{VA}\right)^4} \right\}^{1/16} \left\{ \frac{(\theta[VV])\theta[AA]\left(\theta_{AV}^{VA}\right)^2 \theta_{AA}^{AA}}{\theta[VA]^2} \right\}^{-1/4} = \\ = \left\{ \frac{\left(\theta_{VV}^{VV}\right)^{1/2} \left(\theta_{AA}^{AA}\right)^{1/2}}{\theta_{AV}^{VA}} \right\}^{1/4} \left\{ \frac{(\theta[VV])\theta[AA]}{\theta[VA]^2} \right\}^{-1/4} = \\ = \exp\left\{ \beta \frac{1}{4} [\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{VV} - 2\varepsilon_{AV}] \right\}, \\ \left\{ \frac{\left(\theta_{VA}^{AA}\right)^2 \left(\theta_{AA}^{AA}\right)^2}{\theta_{VV}^{VV} \left(\theta_{AV}^{VA}\right)^2} \right\}^{1/4} \left\{ \frac{\theta[AA]}{\theta[VV]} \frac{\theta_A^A}{\theta_V^V} \right\}^{-1/2} \left\{ \frac{\theta[A]}{\theta[V]} \right\}^{1/2} = \quad (\text{П.4}) \\ = \left\{ \frac{x_{AA}}{x_{VV}} \right\}^2 \left\{ \frac{\theta_{VV}}{\theta_{AA}} \right\}^2 \left\{ \frac{\theta[A]}{\theta[V]} \right\}^{1/2} = \frac{V_V^2}{V_A^2} \exp\{\beta[\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{VV}]\} \times \\ \times \left\{ \frac{\theta[A]}{\theta[V]} \right\}^{1/2} = \exp\{\beta[\mu_A - \mu_V]/2\},$$

где V_i – дополнительные новые переменные, определяемые, как $\theta_{ij} = V_i V_j x_{ij}^2 \exp[-\beta\varepsilon_{ij}]$.

Эти пять уравнений могут быть одновременно обращены в тождества, если использовать следующее представление:

$$\theta_{kl}^{ij} = \frac{1}{Z} x_{ij} x_{kl} x_{ik} x_{jl}, \quad x_{ij} = x_{ji}, i, j, k, l = \text{A,V}, \quad (\text{П.5})$$

где $Z = f(\beta, \mu_A - \mu_V)$ есть функция от β и разности $(\mu_A - \mu_V)$, имеющая смысл канонической статсуммы. Переменные x_{ij} представляют собой выражения эффективных парных переменных, используемых при факторизации, указанной в тексте статьи, которая появляется для любой структуры решетки в силу выбора минимального замкнутого базисного кластера. Для других двух решеток будут свои уравнения типа (П.3) и (П.4), построен-

ные по таким принципам, для которых также можно ввести эффективные парные переменные x_{ij}.

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.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
16. *Nicolson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
17. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.
18. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
19. *Kikuchi R.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
20. *Kikuchi R., Brush S.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
21. *Barker J.A.* //Proc. Roy. Soc. London. A. 1953. V. 216. P. 45.
22. *Hijmans J., de Bour J.* // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
23. *Sanchez J.M., de Fontaine D.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. 2926.
24. *Sanchez F., Ducastelle F., Gratias D.* // Physica A. 1984. V. 128. P. 334.
25. 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.
26. *Rosengren A., Lapinskas S.* // Phys. Rev. 1993. V. 47. P. 2643.
27. *Vinograd V.L., Putnis A.* // Physics and Chemistry of Minerals. 1998. V. 26. P. 135.
28. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 5. С. 693.
29. *Baxter R.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. N.Y.: Acad. Press, 1982.
30. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.