ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1056–1063

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

КЛАСТЕРНЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

© 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 27.12.2022 г.
После доработки 27.12.2022 г.
Принята к публикации 09.01.2023 г.

Разработаны основы кластерного вариационного метода (КВМ) для локально-неоднородных пространственно распределенных систем. В основе теории находятся принципы однородного КВМ, в котором дополнительно учитываются все варианты размещения базисного кластера на неоднородной решетке при его трансляции по системе. Показано, что структура статсуммы однородного КВМ при переходе на неоднородную пространственно распределенную решетку сохраняется, как и для однородного случая, но сомножители статсуммы, ранее относящиеся к однородным кластерам, теперь обязаны учитывать все варианты расположения неоднородных узлов внутри каждого кластера. Общий подход конкретизируется на примере слоевой структуры переходной области переменной плотности между паром и жидкостью на плоской квадратной решетке. В качестве примера приводятся явные выражения для неоднородной статсуммы переходной области на основе базисного кластера 3 × 3. Для кластера 2 × 2 показано, как из неоднородной статсуммы получить в явном виде уравнения равновесного распределения частиц в переходной области. Последовательное увеличение размера базисного $m \times n$ кластера в переходной области сходится к точному решению.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, неоднородные узлы, фазовые переходы расслаивания, граница раздела фаз, концентрационный профиль

DOI: 10.31857/S0044453723070300, **EDN:** SPBYRC

Неоднородные системы широко представлены в различных физико-химических процессах. Они обусловлены формированием разных фаз и их поверхностей в ходе фазовых переходов и процессов перестройки твердых тел, что влияет на условия и способ реализации адсорбционных, каталитических и мембранных процессов. Наиболее известным случаем неоднородных систем являются гетерогенные системы, введенные Гиббсом [1–3] на макромасштабах, чтобы учесть реальные свойств систем в экспериментальных процессах. Вслед за ними были введены преставления о неоднородных поверхностях [4] и о неоднородных твердых растворах на микромасштабе, включающие объемные упорядоченные фазы, а также наличие в них междоузлий [5, 6]. Другие примеры неоднородных систем представляют собой комбинацию неоднородных систем указанных типов: например, модель абсорбции в окта- и тетраэдрические междоузлия с учетом упорядоченного расположения частиц в этих междоузлиях или упорядочение компонентов раствора на границе раздела фаз и т. д.

Многообразие факторов, приводящих к неоднородным системам, легко проиллюстрировать на примере неоднородных поверхностей [7, 8], которые могут быть связаны с нарушением регулярности расположения поверхностных атомов твердого тела (структурные неоднородности) и с различием в природе поверхностных атомов (химические неоднородности).

Основными факторами неоднородного распределения компонентов смесей в неоднородных системах являются сами границы раздела фаз либо поля поверхностных сил, в которых перераспределяются мобильные компоненты пара и/или жидкости. В обоих случаях центральным фактором этих систем является межмолекулярное взаимодействие, приводящее к существованию конденсированных фаз и ко всем эффектам в них – это так называемые неидеальные системы. Влияние межмолекулярного взаимодействия в однородных системах хорошо известно на примере отклонения их поведения от свойств идеальных систем [9–12]. В неоднородных системах задача описания молекул в пространстве существенно

усложняется, т.к. помимо взаимного влияния молекул друг на друга, следует учитывать влияние внешних локальных неоднородных полей поверхностного потенциала твердых тел или влияние границ раздела фаз.

Простейшей моделью для описания неидеальных систем является так называемая модель Изинга [13–19]. 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 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.

Модель Изинга полностью аналитически разрешима в одномерных случаях как для однородных, так и для неоднородных систем. Частично разрешима в нулевом внешнем магнитном поле в двумерном случае для однородных и упорядоченных систем, а в трехмерном случае нет аналитических решений ни для каких систем [14–19].

В модели Изинга широко используются приближенные методы расчета при их адаптации к различным задачам физической химии. Это низко- и высоко температурные разложения [16–18], матричный метод [14–19], кластерный вариационный метод (КВМ) [20–22], метод Монте-Карло [23, 24], а также простые алгебраические методы. Среди последних наиболее известными являются одночастичное приближение среднего поля, в котором отсутствует учет корреляций, и более точное парное квазихимическое приближение (КХП), в котором учитываются только прямые корреляции между взаимодействующими частицами. На основе КХП построены большинство моделей в теории растворов [25–28], неоднородных системах [8, 29] и в неидеальных реакционных систем для расчета кинетики [29, 30]. КВМ позволяет выйти из учета только прямых корреляций КХП и отразить эффекты непрямых корреляций. Последовательный учет непрямых корреляций в КВМ при увеличении размера кластера приводит к точному решению [31, 32]. В работе [32] для расчета термодинамических характеристик объемной фазы был представлен общий математический подход для любых размеров базисных кластеров КВМ. Универсальное параметрическое приближение, включая программу расчета, были предложены для плоской квадратной решетки, и продемонстрировано, что увеличение числа узлов в базисном кластере до 16 позволяет получить решения с точностью до 2% [32]. Ранее КВМ в основном применялся для однородных систем; единственная известная авторам модель КВМ, которую можно отнести к неоднородным, использовалась для описания границы раздела фаз упорядоченных систем [20–22].

В данной работе предложен новый подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного кластерного вариационного метода (КВМ), обобщающий подход [32], на неоднородные пространственно распределенные решеточные структуры, и позволяющий рассматривать любые по размеры кластеры. В частности, новый подход переформулирован для плоской границы переходной области сосуществующих фаз в двухфазной системе, которая представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. В качестве примера приводятся явные выражения для неоднородной статсуммы переходной области границы на основе базисного кластера 3 × 3 и кластера K_1s. Для самого простого кластера 2 × 2 показано, как из неоднородной статсуммы получить в явном виде уравнения равновесного распределения частиц в переходной области границы сосуществующих фаз.

Основные понятия КВМ на однородной решетке

В КВМ задается набор γ базисных кластеров. Базисными кластерами являются кластеры максимального размера, в которых учитываются все корреляции. Базисные кластеры имеют форму, отражающую топологию решетки настолько, насколько это возможно, при условии, что вычислительных ресурсов достаточно для численного решения задачи. Для простых решеток удобно выбрать в качестве базисного один кластер, содержащий несколько элементарных ячеек (или узлов), обозначим число узлов кластера как n_γ.

После выбора базисного γ кластера, состоящего из $f_1f_2...f_{n_\gamma}$ узлов делается предположение о том, что вероятности $\theta^{i_1i_2...i_{n_\gamma}}_{f_1f_2...f_{n_\gamma}}$ выбранного γ кластера распределяются на однородной решетке независимым образом. Это предположение позволяет оценить полное число конфигураций Ω_γ решетки, состоящей из N узлов при условии того, что учтены только γ кластеры следующим образом:

$$\Omega_\gamma = \prod_{\sigma^{i_1}_{f_1}}\cdots\prod_{\sigma^{i_{n_\gamma}}_{f_{n_\gamma}}}\frac{N!}{[\theta^{i_1i_2...i_{n_\gamma}}_{f_1f_2...f_{n_\gamma}}N]!}. \quad (1)$$

Используя формулу Стирлинга и нормировку на вероятности $\theta^{i_1 i_2 \ldots i_{n_\gamma}}_{f_1 f_2 \ldots f_{n_\gamma}}$, энтропийный вклад S_γ кластера γ запишется следующим образом:

$$\frac{S_\gamma}{k_B} = \ln \Omega_\gamma = -N \sum_{\sigma^{i_1}_{f_1}} \sum_{\sigma^{i_1}_{f_1}} \ldots \sum_{\sigma^{i_{n_\gamma}}_{f_{n_\gamma}}} \theta^{i_1 i_2 \ldots i_{n_\gamma}}_{f_1 f_2 \ldots f_{n_\gamma}} \ln \theta^{i_1 i_2 \ldots i_{n_\gamma}}_{f_1 f_2 \ldots f_{n_\gamma}} = \\ = -N \sum_{\sigma_\gamma} \theta_\gamma(\sigma_\gamma) \ln \theta_\gamma(\sigma_\gamma). \quad (2)$$

Второе равенство отражает сокращенную форму записи множества конфигураций γ кластера.

Легко заметить, что Ω_γ взятое только для одного γ кластера переоценивает истинное число конфигураций Ω в системе. Действительно, базисные кластеры γ учитываются в формуле (2) один раз. С другой стороны, так как кластеры γ распределяются независимо, они могут перекрываться между собой образуя подкластеры β входящие в (2) более одного раза. Для того чтобы все подкластеры учитывались только один раз, вводятся геометрические коэффициенты a_β, $\beta \le \gamma$, для всех подкластеров β, содержащихся в γ, $a_\gamma = 1$. С помощью a_β, число конфигураций Ω и энтропия S формально можно записать так:

$$\Omega = \prod_{\beta \le \gamma} [\Omega_\beta]^{a_\beta}, \quad S = \sum_{\beta \le \gamma} a_\beta S_\beta, \quad (3)$$

где геометрические коэффициенты a_β определяются топологией решетки, формой и размером кластера. Они могут быть отрицательными, если β подкластеры учитываются при перекрывании больших γ кластеров более одного раза, и положительными, если β подкластеры учитываются менее одного раза, или равными нулю, если β подкластеры уже учитываются строго один раз.

Полное число подкластеров находящихся внутри базисного γ кластера равно в общем случае 2^{n_γ}, где n_γ есть число узлов внутри γ кластера. Тем не менее, последовательность $\{a_\beta\}$, $\beta \le \gamma$ быстро сходится к нулю. Все неперекрывающиеся подкластеры уже содержатся в базисном кластере и таким образом уже учитываются только один раз, поэтому для них $a_\beta = 0$, $\beta \ne \gamma \cap \gamma$. Коэффициенты a_β, $\beta = \gamma \cap \gamma$, для перекрывающихся кластеров определяются последовательно начиная с наибольшего перекрывающегося подкластера пока не получатся нулевые значения. Все коэффициенты a_β находятся из решения следующей системы линейных уравнений, которая записывается для каждого подкластера α:

$$\sum_{\beta \ge \alpha} q^\alpha_\beta a_\beta = 1, \quad (4)$$

где $\beta = \gamma \cap \gamma$, $\forall \alpha = \gamma \cap \gamma$, q^α_β есть число α подкластеров, содержащихся в β кластере.

Система

$$\begin{matrix} \circ & \circ & \ldots & \circ \\ \circ & \circ & \ldots & \circ \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \circ & \circ & \ldots & \circ \end{matrix} \quad (5)$$

решается следующим образом. В начале выбирается неизвестный подкластер α, который получается в результате наложения друг на друга двух γ базисных кластеров. Затем выполняется суммирование по всем уже найденным $\beta \ge \alpha$ перекрывающимся подкластерам. В результате получается линейное уравнение для неизвестного ранее коэффициента a_α, таким образом определяется это неизвестное a_α. На следующем шаге (4) записывается для следующего по размеру перекрывающегося α подкластера, и т.д. процесс повторяется пока не получатся α кластеры с нулевыми коэффициентами, $a_\alpha = 0$.

Формулировка КВМ для неоднородной решетки

Для примера рассмотрим плоскую квадратную решетку, для которой легко сделать рисунки. В однородной решетке все узлы эквиваленты (обозначены символом $\circ$): поэтому КВМ-уравнения для (5) имеют вид (3).

Узлы неоднородной решетки неэквиваленты:

$$\begin{matrix} \circ_1 & \circ_2 & \ldots & \circ_q \\ \circ_p & \circ_r & \ldots & \circ_s \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \circ_u & \circ_w & \ldots & \circ_t \end{matrix}, \quad (6)$$

здесь индекс рядом с узлом обозначает тип узла, показан повторяющийся фрагмент на пространственно распределенной решетке; для представления всей решетки используются периодические граничные условия. Для неоднородной решетки (6) используем КВМ с кластерами формы β, как и выше для однородной решетки (5). Теперь кластеры характеризуются не только формой β, но и набором узлов разного типа q входящих в данный кластер $\beta(q)$. Таким образом, КВМ для неоднородной решетки приобретает вид

$$\Omega = \prod_{\beta \le \gamma} \prod_{q \in \beta} [\Omega_{\beta(q)}]^{\alpha_\beta}, \quad S = \sum_{\beta \le \gamma} \alpha_\beta \sum_{q \in \beta} S_{\beta(q)}, \quad (7)$$

в котором дополнительный индекс q учитывает всевозможные различные способы размещения кластера β на неоднородной решетке, отражающие трансляцию данного кластера по всей системе. Геометрические коэффициенты a_β для случая, когда неоднородный фрагмент периодически

транслируется по решетке, остаются такими же, как и для однородной решетки.

КВМ для переходной области

Рассмотрим переходную область, шириной κ^* между сосуществующими фазами газа и жидкости на плоской квадратной решетке:

$$\begin{matrix} \circ_1 & \circ_2 & \cdots & \circ_k & \circ_{k+1} & \cdots & \circ_{k+n} & \cdots & \circ_t \\ \circ_1 & \circ_2 & \cdots & \circ_k & \circ_{k+1} & \cdots & \circ_{k+n} & \cdots & \circ_t \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \circ_1 & \circ_2 & \cdots & \circ_k & \circ_{k+1} & \cdots & \circ_{k+n} & \cdots & \circ_t \end{matrix}, \quad (8)$$

где индекс рядом с узлом обозначает номер слоя (внутри монослоя все узлы одного типа). В качестве базисного выберем $m \times n$ кластер, в схеме (8) явно выделены слои между k и $k + n$. В случае однородной решетки $a_{m\times n} = a_{(m-1)\times(n-1)} = 1$, $a_{(m-1)\times n} = a_{m\times(n-1)} = -1$ [32]. Тогда из выражения (7) в явной записи $a_{m\times n}$ получается следующая формула

$$\Psi^{(k)} = \left\{\frac{\Omega^{(k-1).}_{(m-1)\times(n-1)}}{\Omega^{(k-1).}_{m\times(n-1)}}\right\}^{1/2}\left\{\frac{\Omega^{.(k)}_{(m-1)\times(n-1)}}{\Omega^{.k}_{m\times(n-1)}}\right\}^{1/2} \times$$
$$\times \left\{\frac{\Omega^{(k)}_{m\times n}}{\Omega^{(k)}_{(m-1)\times n}}\right\}\left\{\frac{\Omega^{(k).}_{(m-1)\times(n-1)}}{\Omega^{(k).}_{m\times(n-1)}}\right\}^{1/2}\left\{\frac{\Omega^{.(k+1)}_{(m-1)\times(n-1)}}{\Omega^{.(k+1)}_{m\times(n-1)}}\right\}^{1/2}, \quad (9)$$

где индекс k привязан, например, к первому слою кластера и должен пробежать по всем слоям переходной области, перемещая таким образом кластер по всем ее слоям. Пределы для k зависят от типа кластера, и по этой причине знак произведения со своим индексом для каждого кластера указан отдельно.

В переходной области, если слева находится одна фаза (жидкость), а справа другая (газ), кластер шириной $(n - 1)$ может быть размещен как на левой $(.k)$, так и на правой стороне $(k.)$ в кластере шириной n. Точка слева в записи $(.k)$ в верхнем индексе Ω обозначает что выполнено усреднение по одному слою слева в кластере $m \times n$, а в записи $(k.)$ (точка справа) по одному слою справа, чтобы получить кластер $m \times (n - 1)$. Структурно формула (9) выглядит также как уравнения КХП для переходной зоны.

Для кластера $m \times n = (3 \times 3)$ кластера функция $\Psi(k)$ в явном графическом виде представляется следующим образом:

$$\Psi^k = \left\{\frac{\begin{bmatrix}\circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\end{bmatrix}_{k-1}\begin{bmatrix}\cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k}}{\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\end{bmatrix}_{k-1}\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k}}\right\}^{1/2} \times$$
$$\times \left\{\frac{\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \circ & \circ & \circ\\ \circ & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k}}{\begin{bmatrix}\circ & \circ & \circ\\ \circ & \circ & \circ\\ \circ & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k}}\right\}\left\{\frac{\begin{bmatrix}\circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\end{bmatrix}_{k}\begin{bmatrix}\cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k+1}}{\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\end{bmatrix}_{k}\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\end{bmatrix}_{k+1}}\right\}^{1/2}, \quad (10)$$

где символ точка $(\cdot)$ означает усреднение по узлу кластера, а символ $(^\circ)$ означает что в учет берутся все состояния узла, нижний индекс k представляет номер слоя (в переходной зоне) к которому приписан указанный кластер. Фигурные скобки вокруг кластера в сокращенном виде обозначают произведение по всем состояниям не усредненных узлов кластера. Важно отметить условия согласования субкластеров внутри одного кластера при смещении усреднения внутри одного и того же слоя и смежных кластеров между слоями, например:

$$\begin{bmatrix}\cdot & \cdot & \cdot\\ \circ & \circ & \circ\\ \circ & \circ & \circ\end{bmatrix}_k = \begin{bmatrix}\circ & \circ & \circ\\ \circ & \circ & \circ\\ \cdot & \cdot & \cdot\end{bmatrix}_k, \quad \begin{bmatrix}\cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\\ \cdot & \circ & \circ\end{bmatrix}_k = \begin{bmatrix}\circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\\ \circ & \circ & \cdot\end{bmatrix}_{k+1}. \quad (11)$$

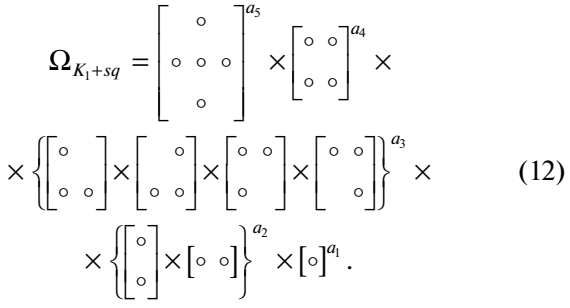
Уравнения согласования подкластеров могут быть учтены автоматически при помощи корреляционных факторов (КФ). Уравнения для равновесного распределения кластеров в переходной зоне получаются путем дифференцирования Ω (11) по всем типам корреляционных факторов автоматически в процедуре программы.

*КВМ для приближения K_1-квадрат (**K**1s)*

Традиционно в качестве базисных кластеров в КВМ выбирают связанные между собой ближайшие узлы, формирующие короткими связями выпуклые многоугольники. Это связано с тенденцией последовательного учета корреляций в локальных областях двух- и трехмерных решеток [20–22, 31]. Среди разных кластеров имеются кластеры, которые не имеют замыкания через короткие связи. Один из них – кластер K_1, состоящий из одного центрального узла и его z ближайших соседей. Такой кластер появляется в кластерном подходе при построении уравнений на равновесные распределения в методе корреляционных функций

для дискретных систем, а также при построении уравнений скоростей элементарных стадий процессов, протекающих на одном (центральном) узле, в теории абсолютных скоростей реакций [29, 30].

В КВМ приближении K1*s* базисными кластерами являются два кластера: K_1 и квадрат 2 × 2. Перекрывающимися кластерами являются тройки, пары и изолированные узлы. Запишем эти кластеры в виде последовательности так, чтобы число узлов в кластере уменьшалось слева направо, степень у кластера есть его геометрический коэффициент (вес) кластера:



(12)

Тройки встречаются в четырех ориентациях и так как все ориентации равновправны, вес каждой тройки должен быть одинаков, поэтому все тройки объединены в одну группу с фигурными скобками. Аналогично с вертикальными и горизонтальными парами. *K*1 и квадрат являются максимальными кластерами, поэтому немедленно заключаем что $a_5 = a_4 = 1$. Тройка есть пересечение K_1 и квадрата. В каждой ориентации тройка присутствует один раз в K_1 и в квадрате, следовательно уравнение для веса тройки: $1 \times a_5 + 1 \times \times a_4 + a_3 = 1$ и получаем $a_3 = -1$.

Рассмотрим вертикальную пару. Она встречается по два раза в K_1 и квадрате, $q_5^2 = q_4^2 = 2$ по одному разу в каждой тройке, $q_3^2 = 1$. Записываем уравнение для пары (сомножитель 4 перед q_3^2 учитывает полное количество троек):

$$q_5^2 a_5 + q_4^2 a_4 + 4q_3^2 a_3 + a_2 = 1, \qquad (13)$$

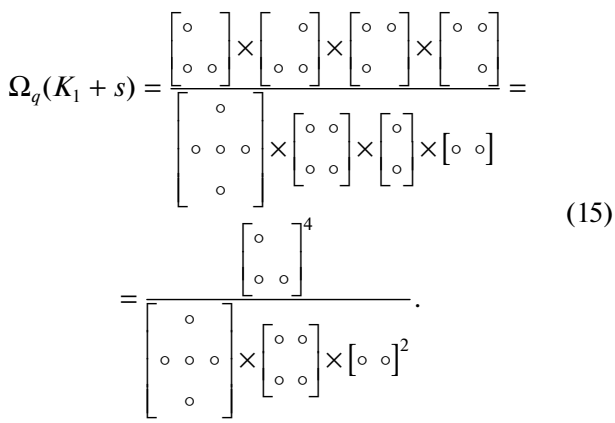
из которого получаем $a_2 = 1$.

Аналогично составляем уравнение для изолированных узлов

$$5a_5 + 4a_4 + 4 \times 3a_3 + 2 \times 2a_2 + a_1 = 1. \qquad (14)$$

Или, подставляя значения коэффициентов: 5 + 4–12 + 4 + a_1 = 1, получаем $a_1 = 0$.

Окончательно записываем для однородной решетки



(15)

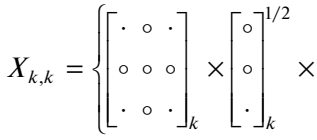
Второе выражение явно учитывает эквивалентость все треугольных и парных кластеров между собой (которое ниже для переходной области не выполняется).

Приближение K_1 + квадрат для переходной области

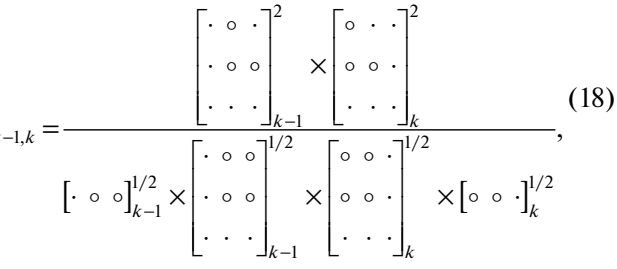
Для получения статсуммы в случае переходной области необходимо каждый подкластер представленный в первом выражении для Ω (15) последовательно перемещать через все слои указанной переходной области, и в результате получается следующая формула:

$$\Omega_{K_1+sq} = \Psi_{liq}\left\{\prod_k \Psi_k\right\}\Psi_{\text{gas}}, \qquad (16)$$

где $\Psi_k = Y_{k-1,k}^{1/2} X_{k,k} Y_{k,k+1}^{1/2}$,



(17)



(18)

где нижний индекс k представляет номер слоя (в переходной зоне), к которому приписан указанный кластер. Выражения для Ψ_{liq} и Ψ_{gas} описываются формулами (15).

Равновесное распределение кластеров переходной области в 2 × 2 приближении

В качестве иллюстрации построения уравнений на равновесное распределение частиц (здесь

принято обозначение частицы A для спина +1 и частицы B для спина –1) выпишем явные уравнения, связывающие их в переходной области для кластера 2 × 2. Список вероятности реализации конкретных конфигураций частиц для квадратов 2 × 2 и их отношения симметрии выписаны ниже:

$$\theta\begin{bmatrix} VV \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta\begin{bmatrix} VA \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} VV \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} AV \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} VV \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} AA \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} VV \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} VA \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta\begin{bmatrix} AV \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} VA \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} AV \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} AV \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} AA \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1},$$
$$\theta\begin{bmatrix} VA \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1} = \theta\begin{bmatrix} AA \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta\begin{bmatrix} AA \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1}.$$

Условие согласования вероятностей между слоями записывается как

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}_k = \sum_{\sigma_2}\sum_{\sigma_4}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1\sigma_2 \\ \sigma_3\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \sum_{\sigma_2}\sum_{\sigma_4}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2\sigma_1 \\ \sigma_4\sigma_3 \end{bmatrix}_{k-1,k}. \tag{19}$$

Введем согласно [32], корреляционный фактор ξ, чтобы автоматически удовлетворить условию (19)

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_1\sigma_2 \\ \sigma_3\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \frac{1}{16}\sum_{\hat\sigma_1}\sum_{\hat\sigma_2}\sum_{\hat\sigma_3}\sum_{\hat\sigma_4}\left\{\prod_{i=1`}^{4}\sigma_i\hat\sigma_i\right\}\times \times \xi\begin{bmatrix} \hat\sigma_1\hat\sigma_2 \\ \hat\sigma_3\hat\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1}, \tag{20}$$

$$\xi\begin{bmatrix} \hat\sigma_1\hat\sigma_2 \\ \hat\sigma_3\hat\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\sum_{\sigma_3}\sum_{\sigma_4}\left\{\prod_{i=1`}^{4}\sigma_i\hat\sigma_i\right\}\times \times \theta\begin{bmatrix} \sigma_1\sigma_2 \\ \sigma_3\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1}. \tag{21}$$

В выражении (21) сумма берется по всем переменным “сигма с крышечкой” [32], описывающих все корреляционные факторы (коэффициент $16 = 2^4$ означает нормировку на число повторяемых конфигураций.) Здесь $\hat\sigma_i = 1$, если данный узел принадлежит рассматриваемому подкластеру, иначе $\hat\sigma_i = \sigma_i$. В выражении (21) сумма берется по спинам.

Ниже перечислен список корреляционных факторов (КФ), символ 0 означает, что узел исключен из подкластера, символ 1 – включен, с учетом их свойств симметрии:

$\xi\begin{bmatrix} 00 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = 1$ – означает нормировку всех КФ, $\xi\begin{bmatrix} 10 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 00 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 01 \\ 00 \end{bmatrix}_{k-1,k} = \xi\begin{bmatrix} 00 \\ 01 \end{bmatrix}_{k-1,k}$ – КФ узла в слое k, $\xi\begin{bmatrix} 10 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 01 \\ 01 \end{bmatrix}_{k-1,k}$ – КФ вертикальной или внутренней пары узлов слоя k, $\xi\begin{bmatrix} 11 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 00 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ – КФ горизонтальной или межслоевой пары узлов между слоями k, $k + 1$, $\xi\begin{bmatrix} 10 \\ 01 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 01 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ – КФ диагональной пары узлов между слоями k, $k + 1$, $\xi\begin{bmatrix} 11 \\ 01 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 01 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ и $\xi\begin{bmatrix} 10 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi\begin{bmatrix} 11 \\ 10 \end{bmatrix}$ – КФ левой и правой тройки узлов, $\xi\begin{bmatrix} 11 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ – КФ четырех узлов квадрата.

Энтропия неоднородной системы запишется как

$$S = \sum_k\left\{\sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\sum_{\sigma_3}\sum_{\sigma_4}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1\sigma_2 \\ \sigma_3\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1}\ln\theta\begin{bmatrix} \sigma_1\sigma_2 \\ \sigma_3\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} - \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\theta[\sigma_1\sigma_2]_{k,k+1}\ln\theta[\sigma_1\sigma_2]_{k,k+1} - \sum_{\sigma_1}\sum_{\sigma_2}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}_k\ln\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}_k + \sum_{\sigma_1}\theta[\sigma_1]_k\ln\theta[\sigma_1]_k\right\}, \tag{22}$$

где первая сумма в (22) есть сумма по всем квадратам, вторые две суммы по парам узлов и последняя сумма по одиночным узлам.

Равновесные распределения получаются при взятии производных от энтропии по КФ и приравнивании их к нулю, $\partial S/\partial\xi\begin{bmatrix} \hat\sigma_1\hat\sigma_2 \\ \hat\sigma_3\hat\sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = 0$, при постоянстве энергии E и числа частиц N:

$$E = \sum_k\sum_{i=A,B}\sum_{j=A,B}\left(\varepsilon^{ij}_{kk}\theta^{ij}_{kk} + \varepsilon^{ij}_{kk+1}\theta^{ij}_{kk+1}\right), \quad N = \sum_k\sum_{i=A,B}\theta^i_k. \tag{23}$$

Выполняя дифференцирование энтропии по КФ, относящийся ко всем четырем узлам квадрата, $\xi\begin{bmatrix} 11 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$, получаем

$$\frac{\theta\begin{bmatrix}VV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AV\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\left(\theta\begin{bmatrix}AA\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\right)^2\theta\begin{bmatrix}VA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AA\end{bmatrix}_{k,k+1}}{\left(\theta\begin{bmatrix}AV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}\right)^2}=1. \quad (24)$$

Аналогично последовательно выполняя дифференцирования по $\xi\begin{bmatrix}01\\11\end{bmatrix}_{k,k+1}$ имеем

$$\frac{\theta\begin{bmatrix}AV\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\VV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AA\end{bmatrix}_{k,k+1}}{\theta\begin{bmatrix}VV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}}=1. \quad (25)$$

Далее, для КФ $\xi\begin{bmatrix}10\\11\end{bmatrix}_{k,k+1}$

$$\frac{\theta\begin{bmatrix}AV\\VV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AA\end{bmatrix}_{k,k+1}}{\theta\begin{bmatrix}VV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AV\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\VA\end{bmatrix}^2_{k,k+1}}=1. \quad (26)$$

Для КФ $\xi\begin{bmatrix}01\\10\end{bmatrix}_{k,k+1}$

$$\frac{\theta\begin{bmatrix}VV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\AV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AA\end{bmatrix}_{k,k+1}}{\theta\begin{bmatrix}AV\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\VV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}}=1. \quad (27)$$

Выписанные выше четыре выражения (24)–(27) являются тождествами со следующими правилами разложения на сомножители:

$$\theta\begin{bmatrix}ab\\cd\end{bmatrix}_{k,k+1}=\frac{1}{Z_{k,k+1}}U^{ab}_{k,k+1}U^{cd}_{k,k+1}U^{ac}_{k,k}U^{bd}_{k,k}, \quad (28)$$
$$a, b, c, d, = A, B.$$

Из минимизации энтропии по КФ для горизонтальных пар $\xi\begin{bmatrix}11\\00\end{bmatrix}_{k,k+1}$ получается:

$$\left(\frac{\theta\begin{bmatrix}VV\\VV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\VV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}AA\\AA\end{bmatrix}_{k,k+1}}{\theta\begin{bmatrix}AV\\AV\end{bmatrix}_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\AV\end{bmatrix}^2_{k,k+1}\theta\begin{bmatrix}VA\\VA\end{bmatrix}_{k,k+1}}\right)^{1/2}\times$$
$$\times\left(\frac{\theta[VV]_{k,k+1}\theta[VV]_{k,k+1}}{\theta[AV]_{k,k+1}\theta[VA]_{k,k+1}}\right)^{-1}= \quad (29)$$
$$=\exp\left(\beta\left[\varepsilon^{AA}_{k,k+1}+\varepsilon^{VV}_{k,k+1}-\varepsilon^{AV}_{k,k+1}-\varepsilon^{VA}_{k,k+1}\right]\right).$$

Это выражение обращается в тождество при подстановке

$$\theta^{ab}_{k,k+1}=V^a_{k,k+1}V^b_{k,k+1}\left[U^{ab}_{k,k+1}\right]^2\exp\left(-\beta\varepsilon^{ab}_{k,k+1}\right). \quad (30)$$

Из минимизации энтропии по КФ для вертикальных пар $\xi\begin{bmatrix}01\\01\end{bmatrix}_{k-1,k}$ и $\xi\begin{bmatrix}10\\10\end{bmatrix}_{k,k+1}$ получается:

$$\frac{\left(U^{VV}_{kk}U^{AA}_{kk}\right)^2}{\left(U^{AV}_{kk}\right)^4}\left(\frac{\theta\begin{bmatrix}V\\V\end{bmatrix}_k\theta\begin{bmatrix}A\\A\end{bmatrix}_k}{\left(\theta\begin{bmatrix}A\\V\end{bmatrix}_k\right)^2}\right)^{-1}= \quad (31)$$
$$=\exp\left(\beta\left[\varepsilon^{AA}_{k,k}+\varepsilon^{VV}_{k,k}-2\varepsilon^{AV}_{k,k}\right]\right),$$

которое обращается в тождество при подстановке

$$\theta^{ab}_{k,k}=V^a_{k,k}V^b_{k,k}\left[U^{ab}_{k,k}\right]^2\exp\left(-\beta\varepsilon^{ab}_{k,k}\right). \quad (32)$$

Наконец, для унарных вероятностей получается уравнение из дифференцирования энтропии S по одиночным КФ $\xi\begin{bmatrix}00\\01\end{bmatrix}_{k-1,k}$ и $\xi\begin{bmatrix}10\\00\end{bmatrix}_{k,k+1}$. С учетом факторизации (28) получается

$$\left\{\frac{U^{VA}_{k,k-1}U^{AA}_{k,k-1}U^{AA}_{k,k}}{U^{AV}_{k,k-1}U^{VV}_{k,k-1}U^{VV}_{k,k}}\times\frac{U^{AV}_{k,k+1}U^{AA}_{k,k+1}U^{AA}_{k,k}}{U^{VA}_{k,k+1}U^{VV}_{k,k+1}U^{VV}_{k,k}}\right\}^{1/2}\times$$
$$\times\left\{\frac{\theta[VA]_{k-1,k}\theta[AA]_{k-1,k}}{\theta[VV]_{k-1,k}\theta[AV]_{k-1,k}}\frac{\theta[AV]_{k,k+1}\theta[AA]_{k,k+1}}{\theta[VV]_{k,k+1}\theta[VA]_{k,k+1}}\right\}^{-1/4}\times$$
$$\times\left(\frac{\theta\begin{bmatrix}A\\A\end{bmatrix}_k}{\theta\begin{bmatrix}V\\V\end{bmatrix}_k}\right)^{-1/2}\left(\frac{\theta[A]_k}{\theta[V]_k}\right)^{1/2}=\exp\left(\beta\left[\mu^A_k-\mu^V_k\right]/2\right).$$

Если здесь использовать подстановки (30) и (32) для второго и третьего сомножителей в отдельных скобках, то первая фигурная скобка исчезает, и последнее выражение перепишется как

$$\left(\frac{V^V_{kk-1}\left(V^V_{kk}\right)^2V^V_{kk+1}}{V^A_{kk-1}\left(V^A_{kk}\right)^2V^A_{kk+1}}\right)^{1/2}\exp\{\beta[\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{VV}]\}\left(\frac{\theta[A]_k}{\theta[V]_k}\right)^{1/2}= \quad (33)$$
$$=\exp\left(\beta\left[\mu^A_k-\mu^V_k\right]/2\right),$$

что с учетом естественных соотношений между энергетическими параметрами $\varepsilon^{AV}_{k,k+1}=\varepsilon^{VA}_{k,k+1}=\varepsilon^{AV}_{k+1,k}=\varepsilon^{VA}_{k+1,k}$ и $\varepsilon^{AA}_{k-1,k}=\varepsilon^{AA}_{k,k+1}=\varepsilon^{AA}_{k,k}=\varepsilon_{AA}$, $\varepsilon^{VV}_{k-1,k}=$

$= \varepsilon^{VV}_{k,k+1} = \varepsilon^{VV}_{k,k} = \varepsilon_{VV}$, приводит к конечному выражению

$$\frac{\theta^i_k}{V^i_{k,k-1}\left[V^i_{k,k}\right]^2 V^i_{k,k+1}} = \exp\left(\beta\left[\mu^i_k - 2\varepsilon^{ii}_{kk}\right]\right). \qquad (34)$$

Таким образом, в работе сформулировано обобщение нового подхода [32] на пространственно распределенные неоднородные системы. Как частный случай, представлена модель переходной области границ раздела между сосуществующими фазами в магнетиках и парожидкостных системах. Возможности [32] теперь распространяются на кластеры любых размеров для неоднородных решеток; увеличение размера кластеров, как и ранее в однородном случае, сходится к точным результатам. Получены существенные обобщения для упорядоченных систем и границ раздела фаз [20–22], выписаны выражения для концентрационных профилей плотности в переходных областях границ для двумерных базисных кластеров 3×3, $K_1 s$ и 2×2.

Разработанные основы КВМ для локально-неоднородных пространственно распределенных систем представляют собой математический аппарат для расчета поверхностного (межфазного) натяжения, которое обсуждается в следующей работе [33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 584.
2. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. С. 447.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 568.
4. *Langmuir I.* J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
5. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. С. 388.
6. *Смирнов А.А.* Сплавы внедрения. М.: Наука, 1979. С. 366.
7. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 269.
8. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. С. 624.
9. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
10. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 929.
11. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. С. 1148.
12. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, С. 1975. 776.
13. *Ising E.* // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
14. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
15. *Domb C.* // Proc. Roy. Soc. 1949. V. A196. P. 36.
16. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
17. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 485.
18. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. С. 520.
19. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. С. 486.
20. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
21. *Kikuchi R.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
22. 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. P. 420.
23. *Nicolson D.* Parsonage N.G. Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
24. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. С. 400.
25. *Guggenheim E.A.* Mixtures: The Theory of The Equlibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. P. 271.
26. *Barker J.A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
27. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. С. 359.
28. *Смирнова Н.А.* Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. С. 334.
29. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. С. 288.
30. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
31. *Kikuchi R., Brush S.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
32. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
33. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 97. № 7. 2023. С. @@.