ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 1064–1072

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ НА ДВУМЕРНОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

© 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.

В предыдущей статье авторы представили теоретический подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного кластерного вариационного метода (КВМ), который сходится к точному решению по мере увеличения базисного кластера. В данной статье при помощи неоднородного КВМ рассчитано поверхностное натяжение (ПН) плоской границы раздела парожидкостной системы на двумерной квадратной решетке. Переходная область границы раздела фаз представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. Расчеты проведены для шести типов кластеров разного размера внутри фаз ($2 \times n$, $n = 1–4$, 3×3, и кластер $k1s$ с ближайшими соседями любого центрального узла), а также для восьми кластеров внутри переходной области (2×1, 2×2, 2×3, 3×2, 2×4, 4×2, 3×3, $k1s$), отличающиеся ориентацией кластера по отношению к нормали поверхности. С увеличением размера кластера увеличивается точность описания непрямых корреляций латерально взаимодействующих частиц. Рассчитана температурная зависимость ПН. С понижением температуры, начиная от нулевого значения при критической температуре, получена монотонно увеличивающая величина ПН. Результаты расчета с увеличением размера кластера сходятся к точному решению Онсагера. Обсуждаются отличия в расчетах ПН, выполненные в модели Изинга, с требованиями термодинамики.

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

DOI: 10.31857/S0044453723070312, **EDN:** SPIUUQ

ВВЕДЕНИЕ

Любая фаза ограничена своей поверхностью, которая разделяет две соседние фазы. Термодинамической характеристикой границ раздела фаз служит величина поверхностного натяжения (ПН) [1–7]. ПН определяется как работа по созданию единицы поверхности раздела фаз (размерность Дж/м^2) или как сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз (размерность Н/м = Дж/м^2). То есть свободная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, эквивалентна поверхностному натяжению, определяемому как сила, действующая на единицу длины. Эта сила действует тангенциально к поверхности раздела фаз и препятствует ее самопроизвольному увеличению. ПН характеризует стремление вещества (жидкого или твердого) уменьшить избыток своей свободную энергию или потенциальной (поверхностной) энергии на границе раздела с другой фазой. Величина ПН входит составной частью многих уравнений физики, химии, коллоидной химии и электрохимии, в которых поверхность играет главную роль [4, 8, 9].

Термодинамическое понятие ПН было дано Гиббсом [1] через избыток свободной энергии для двухфазных равновесных систем, формирующих рассматриваемую границу раздела фаз. Т.е. ПН есть равновесная избыточная свободная энергия, относящаяся к единице поверхности раздела фаз, относящейся к разделяющей поверхности [1–7]. Напомним, что условия двухфазного равновесия включают в себя равенство трех типов частных равновесий [1]: по давлению (механическое равновесие), температуре и химическому потенциалу компонентов. (Последнее условие является ответственным за отсутствие материальных потоков между фазами.)

Существование фаз обусловлено относительно сильным межчастичным взаимодействием,

что приводит к необходимости учета этого фактора в различных теоретических подходах. Теория межмолекулярного взаимодействия начала свое развитие с неидеальных газов [10–13], а затем в теории жидкого состояния [14–16]. С самого начала стало ясно, что важную роль в развитии всех теоретических подходов играет точность описания эффектов взаимодействия между молекулами и учет эффектов корреляции в пространственном распределении молекул друг относительно друга по объему системы. Эти эффекты во многом определяли расчет критической температуры, ниже которой существует двухфазное состояние системы, и остальные их объемные свойства; точность учета межчастичного взаимодействия была центральной проблемой описания всех конденсированных фаз.

Самый первый расчет ПН σ был выполнен сразу точным методом в знаменитой работе Онсагера [17] по расчетам термодинамических характеристик двумерной модели Изинга [18] в нулевом магнитном поле. Онсагером было получено, что $\exp(-\beta\sigma) = (\sin h(2K)\sin h(2L))^{-1}$, где $\beta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, $K = \beta\varepsilon_x$, $L = \beta\varepsilon_y$, ε_x и ε_y – энергии взаимодействия соседних спинов вдоль оси x и y прямоугольной решетки с четырьмя соседями, имеющими разные параметры решетки (для квадратной решетки $\varepsilon_x = \varepsilon_y$). Это выражение показывает, что ПН положительно и максимально для низких температур, монотонно убывает по мере увеличения температуры и обращается в ноль в точке критической температуры. Таких точных расчетов термодинамики известно всего несколько примеров [19]. Подавляющее число работ по расчету термодинамических свойств конденсированных фаз выполнено приближенными методами. Так первые расчеты ПН в приближении молекулярного поля выполнены в 1950 г. [20], а в квазихимическом приближении (КХП) в 1968 г. [21]. Описание поверхностных свойств точными математическими методами было продолжено в работах [22–27] с позиции анализа применимости разных техник расчета статсумм и оценки корректности использованных гипотез универсальности в теории фазовых переходов и оценки корреляционной длины парных корреляций ξ [28], в частности, в модели Изинга имеет место точное соотношение $\xi\beta\sigma = 1$ [19].

Предложенный Р. Кикучи в 1951 г. кластерный вариационный метод (КВМ) [29] также был обсужден с позиции возможности применимости к расчету ПН. Было сформулировано, что для таких расчетов необходимо иметь концентрационный профиль плотности вещества между фазами, что было позже реализовано для самых малых размеров кластеров в работах [30, 31]. В работе [32] был разработан альтернативный общий математический подход в КВМ для расчета термодинамических характеристик в объемной фазе для любых размеров базисных кластеров. По своему построению КВМ предполагает сходимость к точному решению по мере увеличения базисного кластера. Такой алгоритм можно было бы назвать алгоритмическим точным решением. В статье [32] указанное 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].

В последующей работе авторов [33] был разработан теоретический подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного КВМ, обобщающий подход [32] на неоднородные решеточные структуры, и, в частности, на границу переходной области сосуществующих фаз в двухфазной системе. Переходная области границы раздела фаз представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. Были построены формы записи статсуммы неоднородного КВМ, а также выписаны явные формулы для простого 2×2 случая.

В данной работе при помощи неоднородного КВМ [33] рассчитано ПН плоской границы раздела сосуществующих фаз магнетика (и их аналога – парожидкостной системы в модели решеточного газа (МРГ) [34, 35]) на двумерной квадратной решетке для кластеров разного размера, включая расчеты переходной зоны жидкость–газ на квадратной решетке для разного выбора базисного КВМ-кластера.

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА

Поверхностное натяжение

Уравнения КВМ [33] ниже не дублируются. Размер вычислительной области κ^* неоднородной системы задается как входной параметр. Имея равновесное распределение, т.е. плотности $\theta_\alpha(k)$ для всех кластеров размера α относящихся к слою $k = 1, \ldots\kappa^*$, где κ^* – выбранная область для описания границы сосуществующих фаз, можно рассчитать энергию $E(k)$ и энтропию $S(k)$ для каждого слоя k, и свободную энергию $\beta F(k) = \beta E(k) - S(k)$. Величина κ^* должна быть велика, чтобы на краях иметь достаточное число протяженных монослоев, имеющих плотности практически совпадающие с величинами равновесных плотностей в объемных сосуществующих фазах, переходная зона начинается от слоя $1 < \kappa_l$ (l – liquid) и заканчивается на слое $\kappa_g < \kappa^*$ (g – gas), длина переходной зоны $\kappa = \kappa_g - \kappa_l$.

При увеличении размера переходной области κ^* неоднородный профиль перестает изменяться, увеличивается только число монослоев слева и

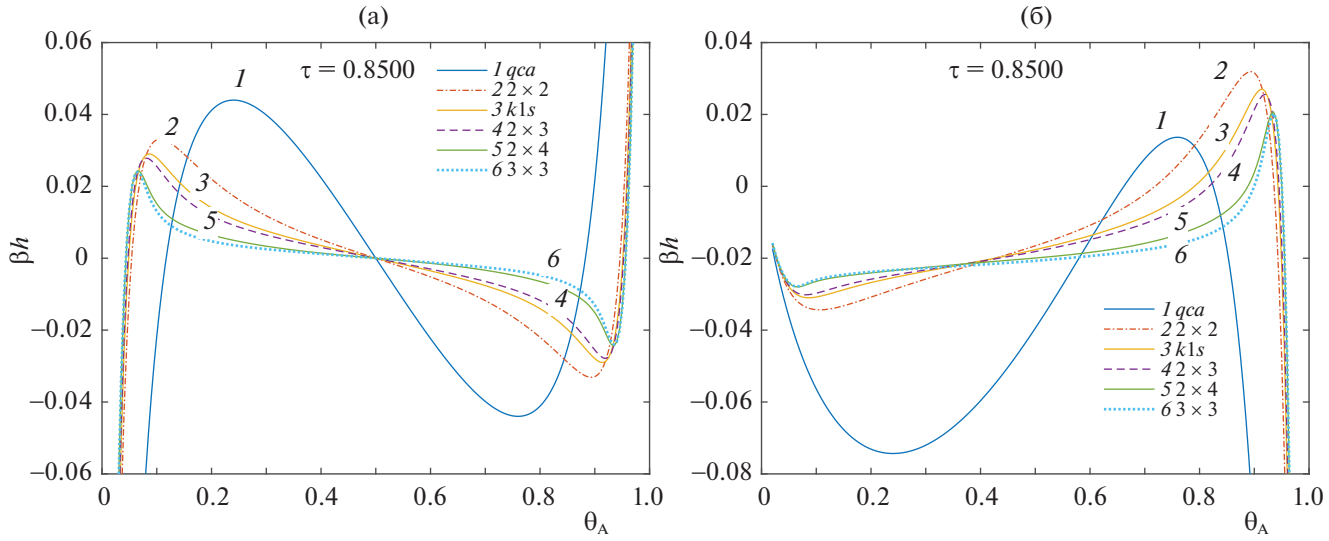


Рис. 1. Зависимости магнитного поля от плотности для различных базисных кластеров КВМ (изотерма модели Изинга) (а). Зависимости химпотенциала вакансий $-\mu_V = pv$ от плотности в МРГ для различных базисных кластеров КВМ (изотерма МРГ) (б). Размеры кластеров указаны на рисунках.

справа, свободная энергия $F(k)$ которых равна значениям соответствующих фаз. Для модели Изинга энтропия и энергия в сосуществующих фазах равных друг другу в силу симметрии гамильтониана модели, соответственно равны свободные энергии фаз: $F(k < \kappa_g) = F(\kappa_l < \kappa) = F^*$.

Поверхностное натяжение в модели Изинга определяется через разность значений локальных свободных энергий в переходной области по отношению к свободной энергии объемных фаз

$$\sigma = \sum_{k=1}^{\kappa^*} \left(F(k) - F^*\right).$$

В работе были проведены расчеты для кластеров внутри фаз $2xn$, ($n = 1$–4), 3×3, $k1s$ (с ближайшими соседями любого центрального узла), а также для восьми кластеров внутри переходной области (2×1, 2×2, 2×3, 3×2, 2×4, 4×2, $3 \times \times 3$, $k1s$), отличающие ориентацией кластера по отношению к нормали к поверхности. Увеличение размера кластера увеличивает точность описания непрямых корреляций латерально взаимодействующих частиц и таким образом позволяет проследить ход изменения термодинамических характеристик по мере приближения к точному значению. Выбранный набор кластеров начинается с учета только прямых корреляций для кластера 2×1 (случай КХП с отсутствием непрямых корреляций) и заканчивается 3×3 кластером с девятью узлами, отражающими все корреляции внутри выделенной области.

Все результаты представлены в безразмерном нормированном виде $\beta\varepsilon$, где ε – параметр взаимодействия между одинаково ориентированными спинами, и $\theta = \theta_A$ – доля спинов, ориентированных по полю h.

На рис. 1а показаны изотермы намагниченности для кластеров разного размера при температуре $\tau = 0.85$. Кривая *1* соответствует кластеру 2×1 (КХП). Номера других кластеров соответствуют кластерам, соответственно, 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6). Все кривые имеют петлю, отвечающую двухфазному состоянию системы. Секущие этих изотерм, которые по правилу Максвелла проходят при нулевом магнитном поле, не показаны, чтобы не загромождать рисунок. С увеличением числа узлов в кластере экстремальные точки изотерм (максимум при малых плотностях и минимум при больших плотностях), смещаются к плотностям на кривых бинодали. На поле 1б представлены кривые для внутреннего давления, соответствующие изотермам на поле 1а.

В рамках МРГ на жесткой решетке эти давления отвечают связи с химпотенциалом вакансий $\mu_V = -pv$, где p – давление в системе, v – объем ячейки/узла. Чтобы найти μv необходимо выполнить переход от переменных модели Изинга в переменные МРГ, см. [34, 35]. Выражение для энтропии в ИМ и МРГ совпадают, но выражения для энергии различны, и соответственно различны определения обратной температуры β. Для КХП μv выведенное из формализма ИМ и МРГ сводится к известной формуле [36, 37] (сама формула не приводится здесь). Здесь также опущены секущие по правилу Максвелла, отвечающие давлению пара (p_{vap}) и жидкости (p_{liq}), которые отличаются друг от друга для разных кластеров в отличие от секущих на поле рис. 1а. Плотности сосу-

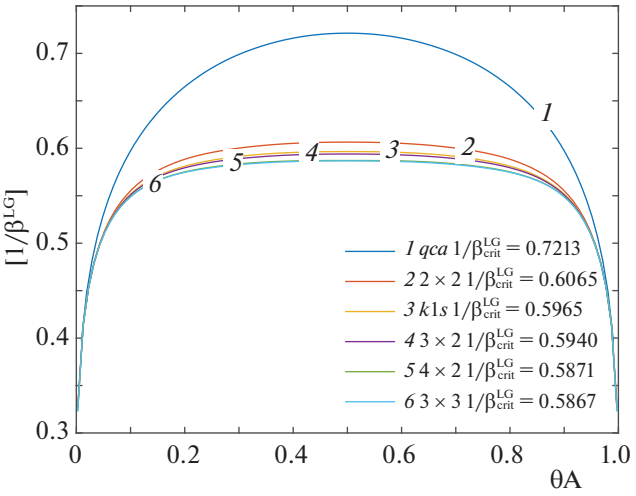


Рис. 2. Бинодали, размеры кластеров и критические значения температуры для каждого из кластерных приближений указаны на рисунке.

ществующих разреженной (θ_{vap}) и плотной (θ_{liq}) фаз на полях 1а и 1б обсуждаемых секущих, совпадают. На осях ординат рис. 1 представлены безразмерные величины магнитного поля βh и химпотенциалов вакансий $\beta\mu_V$.

Совокупность секущих изотерм в модели Изинга составляют кривую бинодали, показанные на рис. 2 для кластеров разного размера.

Плотности на концах секущих (на кривой бинодали) служат граничными условиями для поиска концентрационного профиля между сосуществующими плотной (θ_{liq}) и разреженной (θ_{vap}) фазами. Решение на эти плотности описывается системой уравнений работы [32].

На рис. 3а показано влияние размера кластера на концентрационный профиль при безразмерной температуре $\tau = 0.63$, а на рис. 3б дано влияние ориентации кластера относительно нормали к разделяющей плоской поверхности ($\tau = 0.61$). Увеличение точности учета эффектов непрямых корреляций от кривой *1* до кривой *4* делает профиль на поле рис. 1а более пологим и увеличивает ширину переходной области между соседними фазами. Ту же закономерность отражает и поле рис. 3б: профили кривых *1* и *2* шире профилей кривых *4* и *3* соответственно. Ориентация длинной оси кластера вдоль нормали увеличивает ширину профиля по сравнению с ее перпендикулярной ориентацией (пара кривых *1* и *2*, и пара кривых *4* и *3*).

Температурные зависимости ширины переходной области плоской границы раздела между разделенной и плотной фазами $\kappa(\tau)$ представлены на рис. 4 (с учетом различий ориентаций длинной оси кластеров). Все кластеры, начиная с кластера K_1s – четко выраженный минимум зависимости $\kappa(\tau)$ по мере уменьшения приведенной температуры от критического значения при $\kappa(\tau = 1)$ с большой шириной границы вблизи критической температуры. Такого рода уменьшение ширины границы хорошо известно [6, 38], однако наличие минимума никогда не отмечалось ранее. Традиционным является представление, что ширина $\kappa(\tau)$ монотонно убывает с уменьшением τ как для кривой 1 в КХП. Кривая *2* является минимальным по размеру кластером с учетом непрямых корреляций. На ней минимум $\kappa(\tau)$ присут-

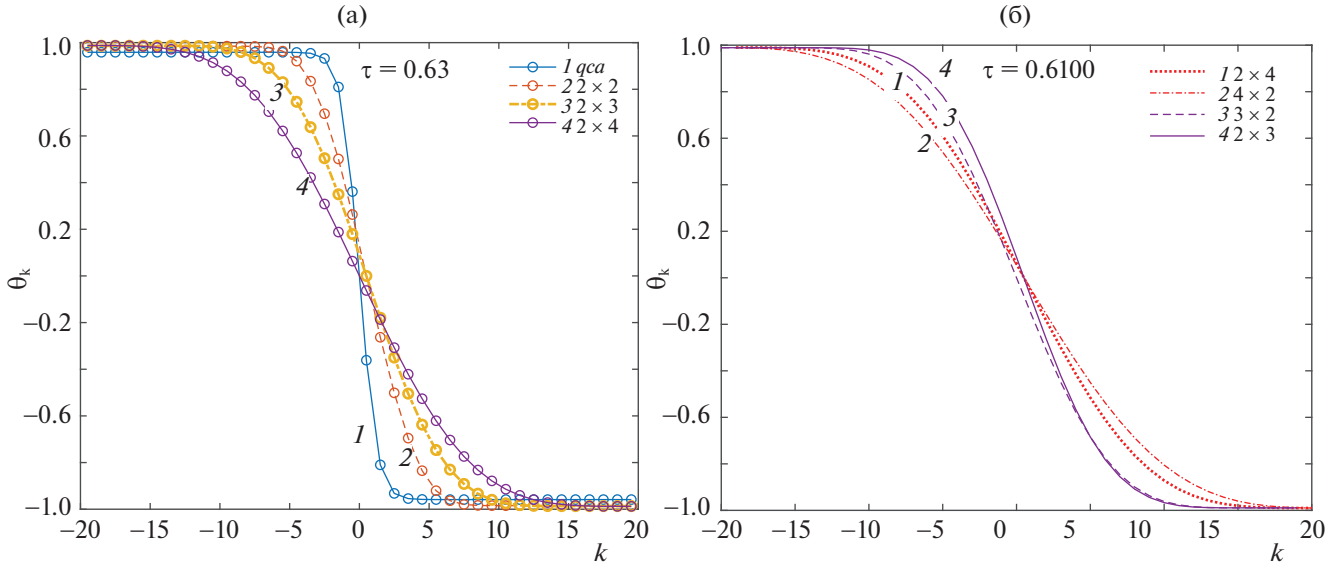


Рис. 3. Концентрационные профили, размеры кластеров указаны на рисунке. а – влияние увеличения размера кластера; б – влияние ориентации длинной оси кластера по отношению к нормали поверхности.

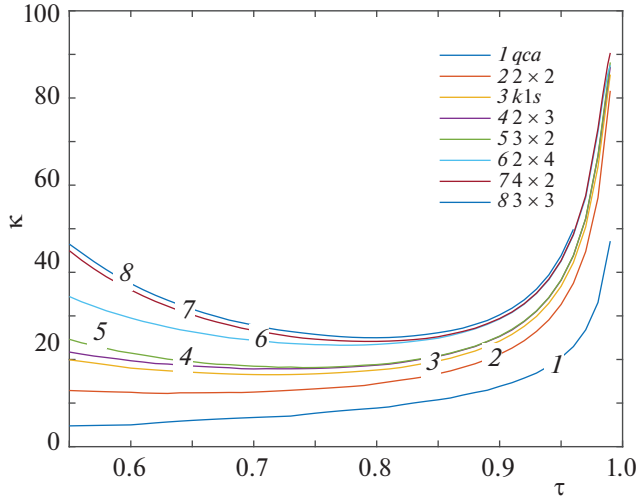


Рис. 4. Ширина переходной зоны, размеры кластеров указаны на рисунке.

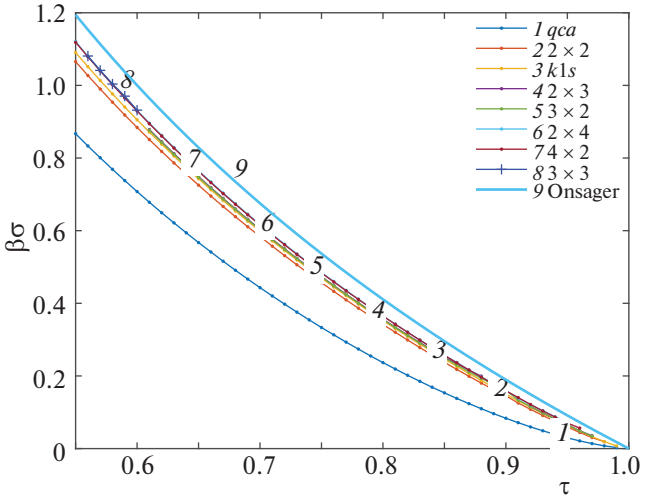


Рис. 5. Поверхностное натяжение, размеры кластеров указаны на рисунке.

ствует при $\tau \sim 0.6$. Эта величина была первоначально получена с помощью прямого аналитического исследования [39], и также повторена с помощью общей программы, использованной для всех кластеров большего размера (от кривой *2* до кривой *9*).

Найденный концентрационный профиль использовался для расчета ПН. Температурные зависимости ПН для обсуждаемых восьми кластеров разного размера показаны на рис. 5. Также для сравнения приведена кривая *9*, отвечающая точному расчету Онсагера [17] (ход кривой *9* на рис. 5 дан с ординатой $\beta\sigma$ вместо σ в оригинальной работе [17]).

На поле рис. 6а приведены ПН плоской переходной области на квадратной решетке рассчитанные для кластеров $2xn$, $n = 2, 3, 4$ при разных значениях приведенной температуры $\tau = T/T_c$ по экстраполяционной параболе $\beta\sigma(\tau, x) = a(\tau)x^2 + b(\tau)x + c(\tau)$, $x = 1/n$, построенной по трем точкам КВМ-решения. По оси абсцисс отложены значения $(1/n)$, так что точки при $x = 0$ представляет собой точное решение Онсагера. Продолжение экстраполяции к $x = 0$ проходит очень близко от точного решения (точка точного решения исключена из регрессии). На поле 6б показана зависимость коэффициентов экстраполяции a, b, c от τ. Таким образом, скейлинг второго порядка [28] демонстрирует что КВМ-решение сходится к точному решению при увеличении размера кластера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Новые результаты, как и результаты по расчету ПН в модели Изинга [17, 19], следует обсудить с точки зрения их соответствия классической термодинамике, которая позволяет выделить несколько противоречий, связанных: 1) с наличием в модели Изинга жесткой решетки, 2) присутвия или отсутствия концентрационного профиля заданной ориентации спинов по внешнему полю при расчете ПН, 3) используемым определением для ПН через избыток свободной энергии ΔF (по Гиббсу) за счет наличия границы, а также 4) соответствие расчетов с экспериментальными данными.

1) В исходной модели Изинга заложена жесткая решетка, на которой рассматриваются различные ориентации спинов под влиянием внешнего поля. На такой решетке нет никаких механических деформаций кристаллической решетки при любых ориентациях спинов, в ней нельзя отобразить влияние внешних деформаций. Поэтому, более точно, обсуждаемая модель с разными фазами ориентаций спинов относится к межфазному натяжению (МН), а не к ПН в рассмотрении по Гиббсу которое имеет место при парожидкостном равновесии (жидкость в равновесии с насыщенным паром) или при равновесии флюид–твердое тело. Но сохраняя устоявшую традицию (см., например, [40]) в данной работе поверхностное свойство границы раздела областей спинов с разной ориентацией называется ПН.

В состоянии равновесия системы ПН определяется как равновесная избыточная свободная энергия ΔF, относящаяся к единице поверхности раздела фаз, в качестве которой служит разделяющая поверхность.

Согласно термодинамике [1], фазовому равновесию отвечает наличие трех частных равновесий, а именно, механического, теплового и химического. Из-за жесткости в модели Изинга в ней отсутствует внутреннее давление $p = -dF/dV_{T,N}$.

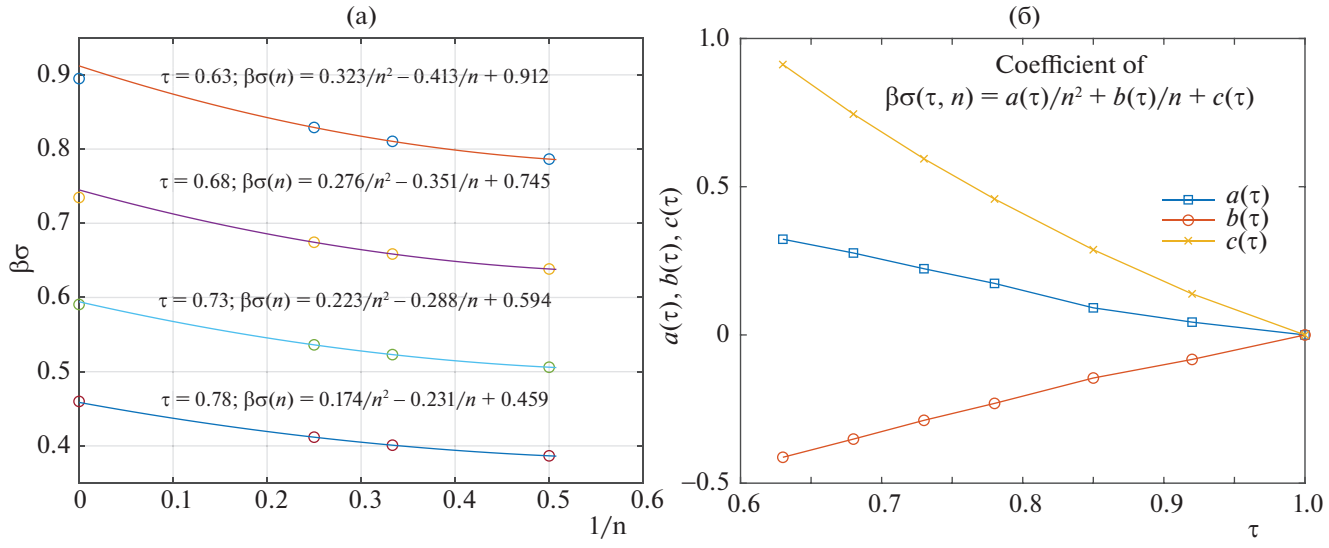


Рис. 6. Поверхностное натяжение переходной области, рассчитанное в КВМ для кластеров $2 \times n$, $n = 2, 3, 4$ при разных значениях приведенной температуры $\tau = T/T_c$ (а); зависимости коэффициентов квадратной экстраполяции от τ (б).

Поэтому формально это внутреннее давление можно считать нулевым или принять условие вырождения величин внутренних давлений в обеих сосуществующих фазах α и β, что отвечает их формальному равенству $p_{\alpha,\beta} = 0$. Тогда при равенстве температур и химпотенциалов в этих двух фазах получается полное соответствие правилу фазового равновесия Гиббса, как равенство трех частных равновесий [1]. Поэтому модель Изинга можно использовать для анализа объемных фазовых диаграмм – объемные свойства двухфазных систем формально не нарушаются и при отсутствии расчета величины давления.

Более детальный анализ понятия ПН показал [7, 41], что ПН есть механическая характеристика при условии строго фазового равновесия между сосуществующими фазами, для которых рассчитывается ПН, при котором выполняется равенство трех частных равновесий (механического, теплового и химического). Эти три условия особенно важны для искривленных границ раздела фаз, когда их нарушение приводит к появлению метастабильных капель вместо равновесных [6, 38]. С учетом экспериментальных значений времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, установление равенства химпотенциала автоматически означает подстраивание обоих величин давлений под одинаковые величины химпотенциала [6, 7], особенно наглядно это видно в системе, находящейся в поле гравитации [1].

В отсутствие механических свойств в модели Изинга введение конечного значения ПН на жесткой решетке, означает также, что и для границы должно быть $p_q = 0$, где q – номера монослоев переходной области. Термодинамика связывает величины ПН/МН с внутренними давлениями p_q, поэтому нулевые значения p_q не стыкуются с ненулевыми значениями σ в работах в моделью Изинга [17, 19, 22–31] и в данной работе, когда введение ПН/МН идет через чисто термодинамическое определение по Гиббсу без выделения механической характеристики. Отнесение ΔF к площади поверхности фаз приводит к аналогии с ПН, но не самому ПН, так как величина ПН/МН обязательно должна относиться к механической характеристике, которая совершает в системе механическую работу [1–9], а не просто меняет потенциальную энергию частиц.

Так в книге [19] указывается что модель Изинга одинаково является моделью для ферромагнетиков и для пар–жидкостного равновесия, что невозможно в силу жесткости решетки. Т.е. математические уравнения одинаковые, а физическая природа объектов разная. Изменение числа вакансий, присутствующих в МРГ, соответствуют изменению внутреннего давления при фиксированном числе узлов системы N. Поэтому модель Изинга можно считать математической моделью для фазового состояния бинарной системы, но не для расчета ПН, так как в ней нет механических свойств, через которые выражается сама величина ПН. Неслучайно есть два варианта дискретных сортов частиц [34, 35]: частицы А и вакансии, а также частицы А и частицы В, которые соответствуют на жесткой решетке модели Изинга спину вверх и спину вниз. Это означает качественное отличие вакансий от любых материальных частиц, традиционно обозначаемых символом В. В итоге, в МРГ на жесткой решетке мы имеем ситуацию, что величина ПН/МН может иметь два смысла: термодинамический как в работе [1–9],

или может быть его аналогом, но не тождественным по своему смыслу, как в модели Изинга [17, 19] и других.

2) Противоречие между расчетом Онсагера и данной работой заключено в модели границы: это математическая/однослойная модель границы [17] и многослойная переходная область в данной работе как в системе пар–жидкость или флюид–твердое тело (на что ориентировался Гиббс [1]). Следует отметить также различия между величинами $\kappa(\tau)$ и $\xi(\tau)$: ξ – характеристика однородной (однофазной) системы – расстояние между парой выбранных молекул, когда между ними исчезает корреляция, тогда как κ – характеристика неоднородной (двухфазной) системы – число монослоев в переходной области границы между фазами. Это различие заключено и в сути объектов: в силу выхода на предельное конечное значение $\sigma(\tau)$ должно существовать конечное $\xi(\tau)$ при $\tau \to 0$ (так как для точных решений $\sigma\xi = k_B T$, и формально $\xi(\tau \to 0) \to 0$), тогда как многослойная модель приводит увеличению $\kappa(\tau)$ при $\tau \to 0$. Хотя для высоких температур ход кривых $\xi(\tau)$ и $\kappa(\tau)$ качественно совпадает – они отражают расходимость при $\tau > 0.8$ по мере приближения к критической точке.

Причина появление минимума $\kappa(\tau)$ при промежуточных температурах не совсем очевидна. При больших τ поведение $\kappa(\tau)$ полностью соответствует традиционной картине ФП 1-го рода в системе пар–жидкость, но рост $\kappa(\tau)$ при низких температурах не соответствует экспериментально наблюдаемым закономерностям (в качестве которого естественно использовать данные о зависимости параметра кристаллической решетки от температуры). Если связать минимум зависимости $\kappa(\tau)$ с началом области исчезновения существования макроскопических решений внутри бинодали [39], то с ростом размера кластера величина этого минимума увеличивается, и в пределе макроразмеров область отсутствия физических решений внутри бинодали занимает всю ее область. Формально можно фиксировать, что в области малых τ теряется аналогия между МРГ и МИ. С физической точки зрения величина ширины концентрационного профиля $\kappa(\tau)$ характеризует, как компенсируется отсутствие решения в однородной макросистеме за счет наличия неоднородного концентрационного профиля на жесткой решетке. Два независимых фактора служат контролем за этими зависимостями: 1) расчет кластерных $\sigma(\tau)$ хорошо согласуются с точным расчетом [17], и 2) аналитический анализ для кластера 2×2 дает минимум $\kappa(\tau)$ около $\tau \sim 0.6$ [39], как и общая численная процедура в виде программы.

Поэтому основной причиной немонотонного изменения $\kappa(\tau)$ можно считать несоответствие модели Изинга экспериментальным системам с флюидами и твердыми телами. Выше отмечено, что модель Изинга может удовлетворять фазовым состояниям, но не удовлетворяет состояниям переходных областей границ. Это также следует из самого факта существования кривой бинодали: ее существование, как чисто термодинамического объекта, требует существования конечной ширины граничной области (в смысле отношения характерных размеров границы к размеру фазы), так как кривая бинодали имеет единственную точку с бесконечной шириной переходной области при критической температуре.

3) Вопрос о корректности определения ПН/МН через избыток свободной энергии ΔF (по Гиббсу) за счет наличия границы связан с неоднозначностью такого определения [7, 41]. В работе по МРГ [41] показано, что для плоской границы определение ПН/МН через формальный расчет ΔF [42] может совпадать с корректным механическим определением ПН/МН (через механические характеристики системы при условии полного фазового равновесия). Это обстоятельство вносит также некоторую неопределенность в получаемые числовые значения ПН/МН в модели Изинга. Поэтому использованное определение ПН/МН через ΔF, проведенное в данной работе и в работах [17, 19], может считаться в качестве разумных оценок характеристик ПН/МН.

4) Нижнее значение приведенных температур $\tau = 0.55$ близко к величине 0.54, которое отвечает температуре кристаллизации для семейства простых флюидов в объемных фазах согласно экспериментальным данным [13, 43], удовлетворяющим закону соответственных состояний.

Формально можно считать, что плотность фазы θ более чем 0.999 удовлетворяет твердому состоянию вещества, относительно его жидкого состояния при $\theta < 0.999$ [44] (или это соответствует плотности вакансий 10^{-3} для пара). Чем более высокая точность описания корреляций, тем при большем значении приведенной температуры τ (из-за уменьшения T_c) будут получаться одни и те же плотности, условно относящиеся к величинам перехода от парожидкостной системы к твердому телу.

Если ориентироваться на данную оценку, то качественно бинодаль в объеме и бинодаль Онсагера отличаются друг от друга по кривизне и по T_c примерно в два раза (см. кривые бинодали на рис. 18.2–18.4 [45]). Тогда область твердого тела в модели Изинга будет начинаться от $\tau = 0.75$–0.77, что соответствует области минимума $\kappa(\tau)$ на рис. 4.

Теория конденсации Янга–Ли утверждает [46], что внутри кривой бинодали нет макроскопических термодинамических параметров, которые имеют уравнение состояния или отражают состояние равновесия системы. Условия анализа

Янга–Ли основаны на наличии парного (континуального) потенциала взаимодействия между частицами и учет импульса движения частиц, что практически совпадает с условиям модели Изинга (парный короткодействующий потенциал и энергия взаимодействия спина с внешним полем без явного присутствия импульса), что авторы показали в работе [47]. В теории Янга–Ли нет учета связанных состояний молекул в ассоциаты [48], для малых плотностей частиц она переходит в теорию неидеальных газов Урселла–Майера [10–13].

Таким образом, проведенные подходы в КВМ выполнены в модели Изинга, как и точный результат Онсагера. Продемонстрировано применение нового общего КВМ для пространственно распределенных неоднородных решеток на примере расчета концентрационного профиля плотности между соседними фазами спинов в модели Изинга, ориентированных по и против внешнего поля (или расслаивающихся разреженной и плотной фаз в МРГ). Теория универсальна, а иллюстрация и примеры даны для плоской квадратной решетки. Получено, что последовательное увеличение размера кластера последовательно сближает температурную зависимость ПН с точным расчетом ПН Онсагером [17].

Обсуждение новых результатов показывает, что для однозначного ответа на соответствие расчетов, выполненных для бинарной смеси на жесткой решетке необходим переход к мягкой решеточной структуре, чтобы исключить эффект и перейти к реальным величинам ПН/МН, соответствующим понятиям и условиях термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ono S., and Kondo S., 1960, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids,* Handbuch der Physik, Vol **X** (Springer).
3. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
6. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
7. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
8. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: 1957.
9. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
10. *Ursell H.D.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
11. *Mayer J. E.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 67.
12. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
13. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Jnc, 1954.
14. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
15. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A.* Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)
16. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
17. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
18. *Ising E.* // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
19. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
20. *Ono S.* // Busseiron Kenkyu, 1950. № 23. P. 10.
21. *Lane J.E.* // Austral. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
22. *Bellemans A.*// Physica. 1962. V. 28. P 493. 617.
23. *Fisher M.E., Ferdinand A.E.* // Phys. Rev. Letters. 1967. V. 19. P. 69.
24. *Минлос Р.А., Синай Я.Г.* // Математический сборник СССР, 1967. Т. 2. № 3. С. 335.
25. *Минлос Р.А., Синай Я.Г.* // Труды Москов. математ. общества. 1968. Т. 19. С. 121.
26. *Abraham D., Gallavotti G., Martin-Lof A.* // Lettere Nuovo Cimento. 1971. V. 2. P. 143.
27. *Gavallavotti G., Martin-Lof A.* // Commun. Math. Phys. 1972. V. 25. P. 87.
28. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1977. С. 420 с.
29. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
30. *Asta M.* // 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. 237 p.
31. *Cenedese P.* // 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. 255 p.
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. Т. 97. В печати
34. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.)
35. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York-London: Wiley, 1966.)
36. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.

37. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.

38. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. Академии наук. Серия химическая, 2010. № 4. С. 663.

39. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. В печати

40. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. Т. 8. М.: Наука, 1982. 620 с.

41. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.

42. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1992. Т. 66. С. 1395.

43. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.

44. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. М.: ГИТТЛ, Моска – Ленинград, 1950. 384 с.

45. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах, М.: Наука, 2012. 624с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)

46. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.

47. *Lee T.D., Yang C.N.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 410.

48. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 923.