

**СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА  
С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ  
НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ  
С ЗАБЛОКИРОВАННЫМИ УЗЛАМИ**

Рассматриваемая в работе модель представляет собой решеточный флюид на плоской квадратной решетке, некоторая часть узлов которой является заблокированной, т. е. недоступной для примесных частиц флюида. Примесные частицы, занимающие ближайшие соседние узлы, взаимодействуют друг с другом с энергией  $J$ .

В работе [1] для данной системы было предложено квазихимическое приближение (КХП). В рамках развитого подхода каждый узел решетки, включая и заблокированные, мог находиться в одном из 3-х состояний, определяемых числами заполнения  $n_i$ . При этом  $n_i = 1$  соответствовало вакантному узлу,  $n_i = -1$  заблокированному узлу, а  $n_i = 0$  узлу занятому частицей. Это позволяет записать внутреннюю энергию системы в виде

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^z J(1 - n_i^2)(1 - n_j^2), \quad (20)$$

где  $N$  – число решеточных узлов; а суммирование по  $j(i)$  обозначает суммирование по всем  $z$  ближайшим соседям узла  $i$ .

Рассмотрение наряду с исходной решеточной системой подобной ей базисной системы, которая определяется одночастичными средними потенциалами, дало возможность записать свободную энергию  $F$ , в расчете на один решеточный узел, как сумму свободной энергии базисной системы  $F^{(0)}$  и так называемой диаграммной части свободной энергии  $F^{(d)}$ . При этом второе слагаемое допускает разложение в ряд по перенормированным с помощью одночастичных потенциалов функциям Майера [2].

Квазихимическое приближение в описанном подходе соответствует учету в диаграммном разложении лишь двухузловых графов и приводит к следующим выражениям для свободной энергии [3]

$$\frac{F}{k_B T} = \theta \ln \theta + (1 - \theta - c) \ln(1 - \theta - c) + c \ln c - \frac{z}{2} \ln Y + \frac{z}{2} (1 - 2c) \ln \eta, \quad (21)$$

$$\text{где } Y = 0,5 \left( 1 + \sqrt{1 + 4c(1 - c)(W - 1)} \right), \quad \eta = \frac{Y - c}{1 - c}, \quad W = \exp(-\beta J), \quad (22)$$

$c$  и  $\theta$  – концентрации частиц и заблокированных узлов соответственно;  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

К характерным свойствам КХП относится тот факт, что в данном приближении диаграммная часть свободной энергии оказывается равной нулю, так же как и вклад всех незамкнутых графов. Соответственно простейший способ уточнения данного приближения состоит в учете первого отличного от нуля слагаемого в разложении диаграммной части свободной энергии, отвечающего простейшему кольцевому графу. В случае плоской квадратной решетки такой граф содержит 4 вершины и 4 связи между ними.

Выражение для свободной энергии принимает вид

$$\beta F = \beta F^{KХП} - qd^m, \quad (23)$$

где  $F^{KХП}$  – свободная энергия системы в КХП, определяемая соотношением (21);  $q$  и  $m$  – вес и число вершин в простейшем кольцевом графе (в рассматриваемом в докладе случае плоской квадратной решетки  $q = 1$  и  $m = 4$ );

$$d = \frac{c(1-c)(W-1)}{\gamma^2}. \quad (24)$$

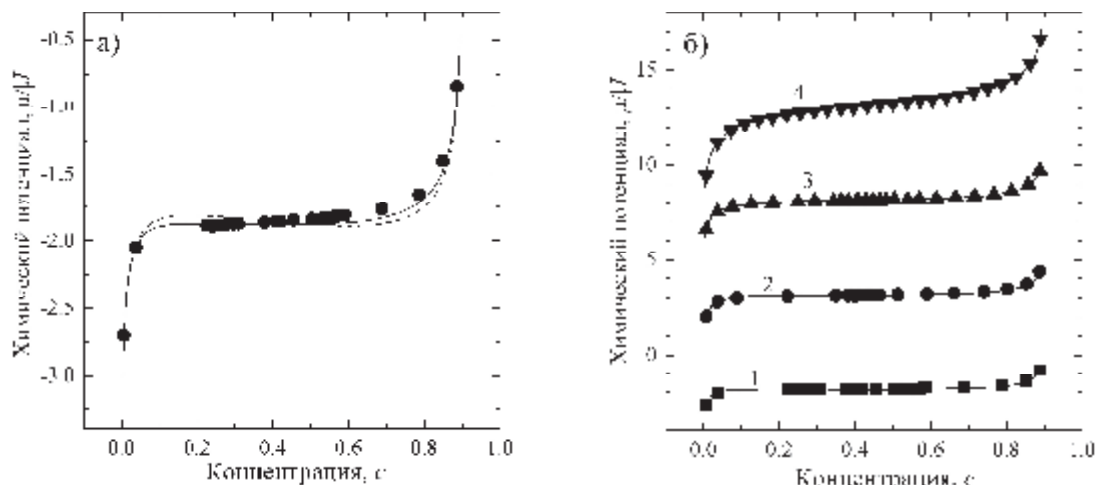
Знание свободной энергии позволяет в дальнейшем определить ее равновесные характеристики: химический потенциал  $\mu$ , термодинамический фактор  $\chi_T$  и вероятность  $F(1; 1)$  двум ближайшим узлам быть занятыми частицами:

$$\beta\mu = \left( \frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad F(1;1) = \frac{2}{z} \left( \frac{\partial F}{\partial J} \right)_T. \quad (25)$$

Компьютерное моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы по методу Монте Карло (ММК) может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса, применение которого к модели решеточного флюида детально описано в работе [4].

Учет частичной блокировки узлов в данном алгоритме сводится к тому, что если в процессе его работы случайным образом выбирается заблокированный узел, то данная попытка выбора не учитывается и выбирается новый узел решетки.

В качестве примера на рисунке 1 представлены зависимости химического потенциала решеточного флюида от концентрации примесных частиц, полученные при различных значениях параметра взаимодействия  $\beta J$  в квазихимическом приближении и в КХП с учетом первой кольцевой диаграммы.



а)  $\beta J = -1,86$ ; б)  $\beta J = -1,86$  (кривая 1),  $-1,68$  (2),  $-1,47$  (3) и  $-0,88$  (4).

Каждая из зависимостей смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси для наглядности. Точками представлены результаты моделирования по методу Монте Карло, линиями – теоретические зависимости: пунктирные линии соответствуют квазихимическому приближению, сплошные – КХП с учетом первой кольцевой диаграммы

**Рисунок 1 – Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной решетке при  $\theta = 0,10$ .**

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что учет первой кольцевой диаграммы положительным образом сказывается на точности аналитических вычислений, приближая их к результатам компьютерного моделирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Аргиракис, П. Термодинамические и структурные свойства решеточного флюида на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами: квазихимическое приближение / П. Аргиракис, П. Гиазитидис, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2015. – № 6 (179): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 48-52.

2 The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G.S. Bokun [et al.] // Physica A. – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83–105.

3 Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, №2/3. – P. 127–133.

4 Uebing, C. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R.A Gomer // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95, №10. – P. 7626 – 7652.