

также, что перекрестный коэффициент диффузии составляет несколько процентов от значений коэффициентов диффузии компонентов и лишь при очень низких концентрациях вакансий (порядка 5÷10 %) достигает величины порядка 10 %. Во многих случаях перекрестным коэффициентом диффузии можно пренебречь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Surface diffusion. Atomic and Collective Processes // Ed. M.C. Tringides. – New York: Plenum, 1997.
2. Collective Diffusion on Surfaces: Correlation Effects and Adatom Interactions // Eds. M.C. Tringides and Z. Chvoj. – Amsterdam: Kluwer, 2001.
3. Danani A., Ferrando R., Scalas E. and Torry M. // *Internat. Journ. Modern Phys. B* – 1997. – V. 11. – P. 2217.
4. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // *Physica A*. – 2001. – V. 296. – P. 83.
5. Kehr K.W., Binder K., Reulein S.M. // *Phys. Rev. B*. – 1989. – V. 39. – P. 4891.
6. Weinkamer R., Fratzl P., Sepiol B., Vogl G. // *Phys. Rev.B*. – 2002. – V.58. – P. 3082.
7. Tafa K., Puri S., Kumar D. // *Phys. Rev.* 2002. Vol. 64. Art. no. 056139.
8. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974.
9. Бокун Г.С. и Вихренко В.С. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2002. С. 31
10. Zubarev D., Morozov V. and Repke G. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*. – Berlin: Akademie Verlag, 1996.
11. Argyrakis P., Groda Ya.G., Bokun G. S., Vikhrenko V.S. // *Physical Review E*. – 2001. – V 64. – Art. no. 066108.
12. Tringides M.C. and Gomer R. // *Surf. Sci.* – 1984. – V. 145. – P. 121.
13. Uebing C. and Gomer R. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P. 7626.
14. Грода Я.Г., Гапанюк Д.В. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2003.

УДК 531.19

Я.Г. Грода, ассистент

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ШЕСТИУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Thermodynamically and structural properties of the lattice gas with attractive nearest neighbor interaction on the honeycomb lattice are studied on the basis of the diagram approximation.

Введение

Исследование твердых электролитов, твердых растворов, магнитных материалов, поверхностных явлений – лишь некоторые примеры использования решеточных моделей. Однако до настоящего времени не существует простых методов расчета их равновесных свойств, которые могли бы широко применяться для прикладных исследований термодинамических характеристик, фазовых переходов, а также кинетических коэффициентов.

Недавно для вычисления равновесных характеристик решеточного газа были предложены самосогласованное диаграммное (ССДП) [1–6] и диаграммное (ДП) [7] приближения, основанные на диаграммном разложении свободной энергии решеточного газа по перенормированным функциям Майера [6]. На примере решеточного газа на плоской квадратной решетке было показано, что данные приближения позволяют вычислять равновесные и диффузионные характеристики исследуемых систем с точностью порядка процента для решеточного газа с притяжением ближайших соседей.

В данной работе с помощью ДП проведено исследование равновесных свойств решеточного газа с притяжением между ближайшими соседями на плоской шестиугольной решетке. Полученные результаты сравниваются с результатами прямого машинного моделирования решеточных систем по методу Монте-Карло (МКМ).

1. Выражение для свободной энергии решеточного газа со взаимодействием ближайших соседей на шестиугольной решетке

Развитое в работе [7] диаграммное приближение основано на представлении свободной энергии решеточного газа в виде суммы ее квазихимического значения и диаграммной части. При этом диаграммная часть свободной энергии считается пропорциональной вкладу первой ненулевой диаграммы. Эта диаграмма представляет собой простейшую кольцевую диаграмму, а коэффициент пропорциональности λ определяется из условия равенства получаемой критической температуры ее точному значению.

Данный подход позволяет записать выражение для свободной энергии решеточного газа с притяжением ближайших соседей в следующей форме:

$$\frac{F}{k_B T} = c_0 \ln c_0 + c_1 \ln c_1 - \frac{z_1}{2} \ln Y + \frac{z_1}{2} (c_0 - c_1) \ln \eta_1 - q \lambda d^m, \quad (1)$$

где c_1, c_0 – концентрация частиц и вакансий соответственно; z_1 – число ближайших соседей; q – вес младшей кольцевой диаграммы; m – число ее вершин;

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}, \quad (2)$$

$$Y = c_0 \eta + c_1 = 0.5 \left(1 + \sqrt{1 + 4c_1 c_0 (W - 1)}\right), \quad (3)$$

$$d = c_1 c_0 (W - 1) / Y^2, \quad W = \exp(-\beta J), \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (4)$$

Условие равенства нулю в критической точке ($c=0.5, T=T_c$) второй производной свободной энергии (1) по концентрации частиц используется для нахождения критической температуры и позволяет определить введенный выше коэффициент λ :

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2) \sqrt{W_c} - z_1}{4qmd_c^m}, \quad (5)$$

где

$$W_c = \exp(-J/k_B T_c), \quad d_c = \frac{\sqrt{W_c} - 1}{\sqrt{W_c} + 1}, \quad (6)$$

$J/k_B T_c = -2.632$ точное значение обратной критической температуры [8].

2. Термодинамические характеристики решеточного газа

Знание свободной энергии решеточного газа позволяет изучить любые его термодинамические характеристики. Так, например, химический потенциал может быть определен дифференцированием свободной энергии по концентрации:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial c} \right)_T \quad (7)$$

Эта производная может быть вычислена аналитически, и на основании (1) для химического потенциала в ДП получено следующее выражение [7]:

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T = \ln \frac{c_1}{c_0} - z_1 \ln \frac{Y - c_1}{1 - c_1} - qm\lambda d^m \frac{1 - 2c_1}{c_1 c_0 (2Y - 1)}, \quad (8)$$

где первых два слагаемых в правой части определяют значение химического потенциала в квазихимическом приближении (КХП).

На рис. 1 представлены изотермы химического потенциала и дано их сравнение с результатами моделирования решеточных систем по методу Монте-Карло. Для моделирования использовались решетки, содержащие $64 \times 64 = 4096$ решеточных узлов, а само моделирование было осуществлено с помощью алгоритма Метрополиса [9] при периодических граничных условиях.

Из проведенного сравнения видно, что результаты ДП хорошо согласуются с данными МКМ во всем диапазоне рассмотренных температур и концентраций. В противоположность КХП, при температуре несколько выше критической изотермы химического потенциала в ДП характеризуются широким плато, порождающим известные особенности поведения системы в окрестности критической точки.

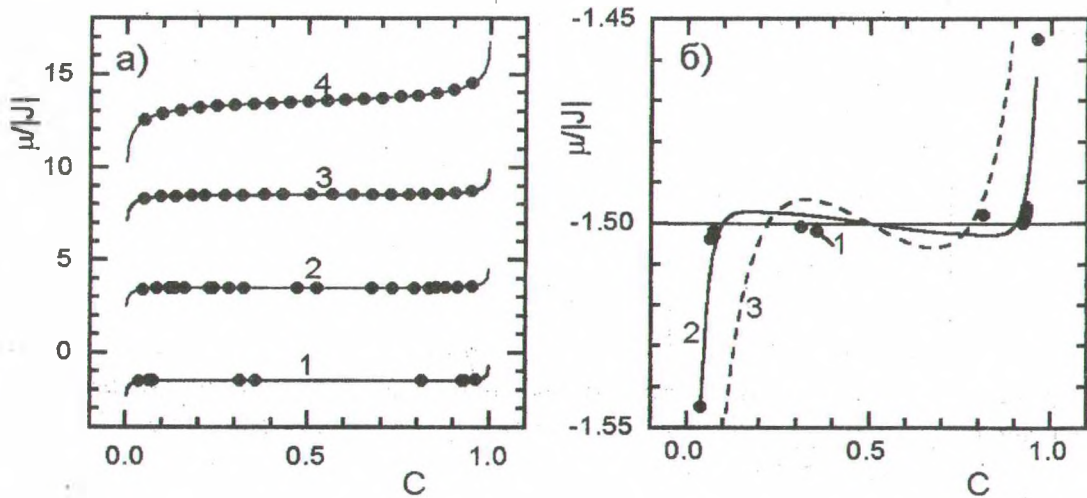


Рис. 1. Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного газа с притяжением ближайших соседей на шестиугольной решетке. (а) $T/T_c = 0.95$ (1), 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/J = -1.5$ при $c=0.5$). Линиями представлены результаты ДП, точками – МКМ. (б) МКМ (1), ДП (2) и КХП (3) изотермы при $T/T_c = 0.95$ в большем масштабе. Их пересечения с линией $\mu = -1.5J$ определяют точки фазового перехода решеточный газ – решеточная жидкость

Даже в двухфазной области различие между результатами МКМ и ДП очень мало. МКМ отражает здесь постоянство химического потенциала, в то время как теоретические расчеты дают ван-дер-ваальсовскую петлю, соответствующую фазовому переходу первого рода. Теоретическая кривая характеризуется незначительными колебаниями относительно горизонтальной прямой. Построение Максвелла позволяет определять точки фазового перехода. Аналогия между характеристиками решеточного газа и магнетиков [10]

$$m = 1 - 2c, \quad (9)$$

где m – намагниченность, позволяет сравнить фазовые превращения в ДП с соответствующими точными значениями намагниченности, полученными Найя [8]. Сопоставление результатов показывает, что переход от КХП к ДП положительным образом сказывается на виде фазовой диаграммы, приближая ее к точному аналитическому решению. Вместе с тем необходимо отметить, что ДП не позволяет полно воспроизвести характерную особенность фазовых диаграмм двухмерных систем – почти плоскую вершину фазовой диаграммы.

3. Структурные свойства решеточного газа

Аналогичным образом могут быть изучены и структурные характеристики решеточных систем. Так, например, термодинамический фактор, являющийся мерой флуктуаций плотности в системе, определяется производной от химического потенциала, т. е. второй производной от свободной энергии по концентрации:

$$\chi^T = \frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln c} = \frac{c}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_T, \quad (10)$$

а вероятности $P_k(n_i, n_i)$, определяющие вероятность того, что решеточные узлы i и j , являющиеся соседями порядка k , находятся в состоянии n_i и n_j , определяются как

$$P_k(1,1) = \frac{2}{z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_T. \quad (11)$$

Остальные двухузельные вероятности $P_k(0,1)$, $P_k(1,0)$ и $P_k(0,0)$ могут быть определены из условий нормировки

$$P_k(0,1) = P_k(1,0) = c_1 - P_k(1,1),$$

$$P_k(0,0) = c_0 - P_k(0,1). \quad (12)$$

Такие вероятности являются аналогами двухчастичной функции распределения непрерывных систем.

Для демонстрации влияния взаимодействия и с целью получения большей наглядности при высоких и низких концентрациях, где эти вероятности близки к нулю либо единице, их значения разделены на соответствующие значения для лэнгмюровского газа, т. е. введены корреляционные функции $g_k(i,j)$ [11]:

$$g_k(1;1) = P_k(1,1)/c_1^2,$$

$$g_k(0,1) = g_k(1,0) = P_k(0,1)/c_1 c_0,$$

$$g_k(0,0) = P_k(0,0)/c_0^2. \quad (13)$$

Зависимости термодинамического фактора от концентрации представлены на рис. 2. Малые значения термодинамического фактора в широком диапазоне концентраций являются характерной особенностью околос критической изотермы $T=1.05T_c$ и отражают наличие больших флуктуаций концентрации в системе при данной температуре. Увеличение же температуры приводит к усилению хаотизации системы, что подавляет дальние корреляции, и кривая термодинамического фактора стремится к случаю невзаимодействующего решеточного газа.

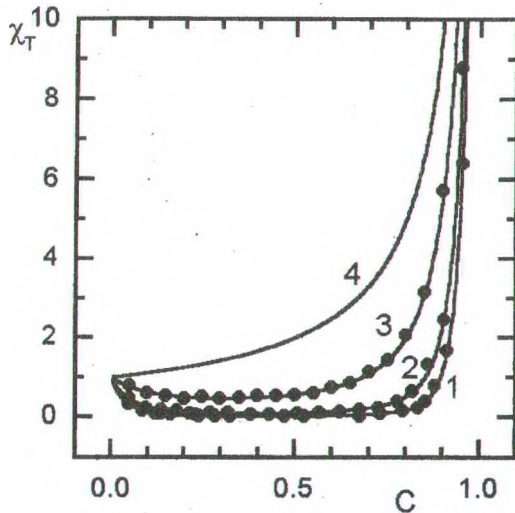


Рис. 2. Зависимость от концентрации термодинамического фактора решеточного газа с притяжением ближайших соседей на шестиугольной решетке: $T/T_c = 1.05$ (1), 1.20 (2); 2.00 (3); невзаимодействующий решеточный газ ($T/T_c \rightarrow \infty$, 4). Линиями представлены результаты ДП, точками – МКМ

Корреляционные функции для двух частиц $g_1(1,1)$ или для частицы и вакансии $g_1(1,0)$ на плоской квадратной и простой кубической решетках представлены на рис. 3.

В силу симметрии корреляционная функция $g_1(0,0)$ при концентрации c равна $g_1(1,1)$ при концентрации $1-c$. Результаты для корреляционных функций совпадают с результатами МКМ в пределах одного процента.

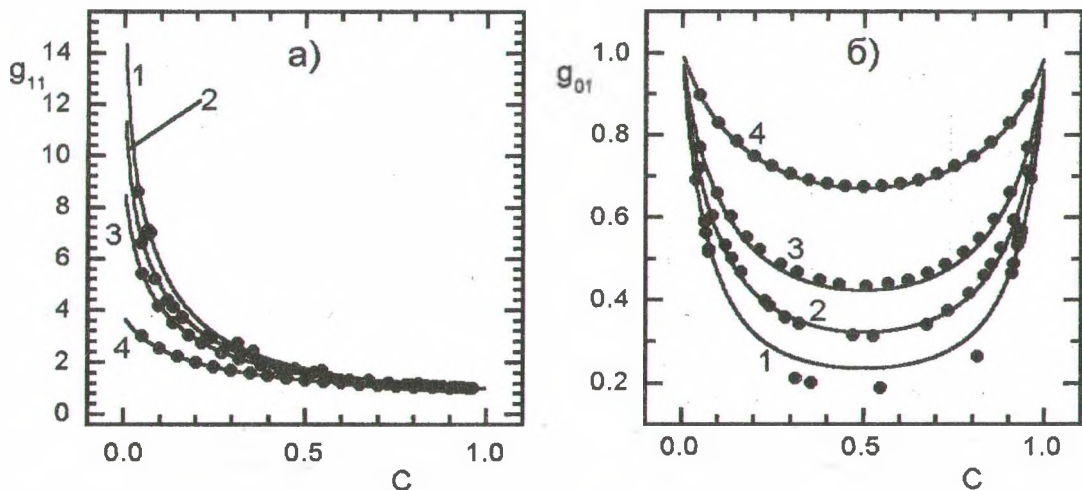


Рис. 3. Зависимость корреляционных функций g_{11} (а) и g_{01} (б) от концентрации для решеточного газа с притяжением ближайших соседей на шестиугольной решетке: $T/T_c = 0.95$ (кривые 1), 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4). Сплошные линии – результаты ДП, точки – МКМ

В целом анализ равновесных свойств решеточного газа показывает, что переход от плоской квадратной [3] и простой кубической [5] решеток к шестиугольной приводит лишь к незначительным количественным изменениям в этих свойствах. Для изотерм химического потенциала, например, это выражается в величине химического потенциала, измеряемого в единицах параметра взаимодействия при концентрации частиц 0.5, которая определяется числом ближайших соседей на решетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. 1998. Вып. VI. С. 28.
2. Бокун Г. С., Грода Я. Г., Вихренко В. С., Убинг К. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. 1999. Вып. VII. С. 34.
3. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V. et al. // Euro. Phys. Journ. B. 2000. Vol.15; № 2. P. 297.
4. Bokun G. S., Groda Ya. G., Uebing C., Vikhrenko V. S. // Physica A. 2000. Vol. 296; №1/2. P. 83.
5. Argyrakis P., Groda Ya. G., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64; № 6. P. 6108.
6. Грода Я. Г. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. 1999. Вып. VII. С. 41.
7. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. // Phys. Lett. A. 2001. Vol. 286; № 2/3. P. 127.
8. Naya S. // Prog. Theor. Phys. 1954. Vol. 11; № 1. P. 53.
9. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21; № 6. P. 1087.
10. Хуанг К. Статистическая физика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
11. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 2 т. – М.: Мир, 1978. – 408 с.

УДК 531.19

Я.Г. Грода, ассистент; Д.В. Гапанюк, ассистент

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ МОНТЕ-КАРЛО ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ

Equilibrium properties (chemical potential versus concentration dependencies, correlation functions) of a two component lattice gas with attractive interaction are investigated on the basis of Monte Carlo simulation. The Metropolis-type algorithm for the simulation is proposed.

Введение

В настоящее время изучение таких сложных и практически значимых явлений, как фазовые переходы, невозможно без использования модельных систем, которые позволяют учитывать межчастичные взаимодействия при высоких концентрациях частиц, оставаясь в то же время достаточно простыми для решения конкретных задач. К числу таких моделей относятся так называемые решеточные системы.

Простейшая решеточная модель – модель однокомпонентного решеточного газа со взаимодействием ближайших соседей (модель Изинга со спином 1/2 [1]) позволяет описывать фазовые переходы первого и второго рода [2]. Для расширения возможно-