

УДК 531.19

П. Аргиракис¹, П. Гиазитидис¹, Я. Г. Грода²¹Университет имени Аристотеля, г. Салоники, Греция²Белорусский государственный технологический университет**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ С БЛОКИРОВАННЫМИ УЗЛАМИ: КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ**

Рассмотрена модель решеточного флюида на плоской квадратной решетке, содержащей некоторое число заблокированных узлов. Свободная энергия исследуемой системы представлена в виде суммы энергии базисной системы, определяемой средними потенциалами, и диаграммной части свободной энергии. Первая из этих частей может быть легко факторизована, а вторая допускает разложение в ряд по перенормированным с помощью средних потенциалов функциям Майера. При учете двухузловых членов в указанном разложении предложено квазихимическое приближение (КХП). Отмеченный подход обобщен на случай решеточных систем, обладающих упорядоченной фазой.

Данные моделирования сопоставлены с результатами КХП. Показано, что КХП позволяет получать адекватные полуколичественные результаты для рассматриваемых систем, и на его основе могут быть построены приближения следующих порядков. Также установлено, что в случае системы с отталкиванием между ближайшими соседями наличие заблокированных узлов приводит к тому, что глобальный шахматный порядок на решетке разрушается и система распадается на отдельные упорядоченные домены.

Ключевые слова: решеточный флюид, квазихимическое приближение, равновесные свойства, параметр порядка, моделирование по методу Монте-Карло.

P. Argyrakis¹, P. Giazitidis¹, Ya. G. Groda²¹Aristotle University of Thessaloniki, Greece²Belarusian State Technological University**THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF LATTICE FLUIDS ON A PLANE SQUARE LATTICE WITH BLOCKED SITES: QUASI-CHEMICAL APPROXIMATION**

The model of lattice fluid on the simple square lattice with blocked sites is considered. The free energy of lattice system is represented as a sum of free energy of the basis system defined by the mean potentials and diagram part of free energy. The first of these parts can easily be factorized, and the other part can be decomposed into a series of Mayer's functions renormalized by means of the average potentials. The quasi-chemical approximation (QChA), which nullifies the two-vertex diagram contributions to the free energy diagram expansion, is proposed. This method is generalized on the lattice systems possessing the ordered phase.

The data of simulation are compare with the results of QChA. It is shown that QChA give makes it possible to find reasonable semiquantitative results for the studied systems and can be used as basis for next order approximations. It has been established that in case of the system with repulsive interaction between nearest neighbors the blocked sites destroy global chess order on the lattice and the system splits into separate ordered domains.

Key words: lattice fluid, quasi-chemical approximation, equilibrium properties, order parameter, Monte Carlo simulation.

Введение. Рассматриваемая в работе модель представляет собой плоскую квадратную решетку, каждый узел которой может находиться в одном из трех возможных состояний: быть занятым примесной частицей, быть вакантным либо заблокированным. При этом примесные частицы могут взаимодействовать друг с другом.

С практической точки зрения построенная модель пригодна для описания свойств ансамбля примесных частиц, адсорбированных на

некоторой кристаллической поверхности, например для описания поведения атомарного кислорода или водорода на вольфрамовой подложке [1, 2]. В этом случае реальные атомы кристалла, взаимодействуя друг с другом, формируют некоторый профиль потенциальной энергии, минимумы которого являются наиболее предпочтительными положениями для размещения в них примесных частиц. Данные положения и выступают в качестве узлов рассматриваемой

решеточной модели. В свою очередь микрзагрязнения поверхности блокируют часть решеточных узлов.

Очевидно, что использование для описания указанной системы модели решеточного газа возможно лишь в случае, если число заблокированных узлов не превышает порога перколяции в задаче узлов. При превышении данного порога в системе образуется бесконечный кластер, разделяющий ее на отдельные несвязанные части. Для рассматриваемой в работе плоской квадратной решетки порог перколяции x_c в задаче связей равен 0,59 [3], следовательно, концентрация заблокированных узлов θ не должна превышать $1 - x_c$, т. е. 0,41.

Свободная энергия решеточного флюида.

При учете только парных взаимодействий внутрешеточной энергии системы может быть записана как

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J(n_i, n_j), \quad (1)$$

где N – число решеточных узлов; $J(n_i, n_j)$ – энергия взаимодействия частиц, расположенных в узлах i и j , которая зависит как от расстояния между узлами, так и от состояния этих узлов, определяемых заданием соответствующих чисел заполнения n_i и n_j ($n_i = 1$, если узел занят частицей, $n_i = 0$, если узел вакантен, $n_i = -1$, если узел заблокирован).

Как и в случае обычного решеточного флюида [4], наряду с исходной системой может быть рассмотрена базисная решеточная система, энергия которой зависит от одночастичных средних потенциалов взаимодействия $\phi_i(n_i)$, определяющих взаимодействие узла i с узлом j .

Такое совместное рассмотрение двух решеточных систем позволяет представить свободную энергию исходной системы в расчете на один решеточный узел как сумму свободной энергии базисной системы $F^{(0)}$ и так называемой диаграммной части свободной энергии $F^{(d)}$:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (2)$$

где

$$F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Z^{(0)} = -k_B T \left(c_{-1} \ln \frac{Q_{-1}}{c_{-1}} + c_0 \ln \frac{Q_0}{c_{-1}} + c_{-1} \ln \frac{Q_0}{c_{-1}} \right), \quad (3)$$

$$Q_{n_i} = \exp \left[-\beta \left(\sum_{j=1}^N \phi_j(n_i) \right) \right]. \quad (4)$$

Диаграммная часть свободной энергии $F^{(d)}$ допускает разложение в ряд по степеням перенормированных функций Майера [4].

Квазихимическое приближение. В качестве первого приближения в предлагаемом разложении могут быть учтены лишь линейные по перенормированным функциям Майера слагаемые. В этом случае выражение для свободной энергии принимает вид [4]

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=1}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_k z_k \ln X_i^{(k)} \right) - \sum_k \frac{z_k}{2} \sum_{i,j=1}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{(k)} X_j^{(k)}} - 1 \right), \quad (5)$$

в котором в силу симметрии системы суммирование по решеточным узлам заменено суммированием по координационным сферам, нумерованным индексом k ; z_k – координационное число k -й координационной сферы. Для удобства дальнейших записей введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} X_n^{(k)} &= \exp(-\beta \phi^{(k)}(n_i)), \\ W_{ij}^{(k)} &= \exp(-\beta J_k(n_i, n_j)), \\ W_{-1-1}^{(k)} &= W_{-10}^{(k)} = W_{0-1}^{(k)} = W_{-11}^{(k)} = \\ &= W_{1-1}^{(k)} = W_{01}^{(k)} = W_{10}^{(k)} = W_{00}^{(k)} = 1, \\ W_{11}^{(k)} &= \exp(-\beta J_k), \end{aligned} \quad (6)$$

здесь J_k – энергия взаимодействия примесных частиц, являющихся соседями k -го порядка.

Входящие в выражение для свободной энергии средние потенциалы могут быть определены из условия экстремальности удерживаемой части свободной энергии по отношению к выбору средних потенциалов, которое приводит к следующей системе уравнений [4]:

$$X_i^{(k)} = \sum_{j=1}^1 c_j \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_j^{(k)}}. \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что в силу соотношений (7) радиус действия средних потенциалов совпадает с радиусом действия потенциала взаимодействия, при этом выполняется условие

$$X_{-1}^{(k)} = X_0^{(k)}. \quad (8)$$

Окончательно в случае системы с взаимодействием ближайших соседей выражение для свободной энергии принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \theta \ln \theta + (1 - \theta - c) \ln(1 - \theta - c) + c \ln c - \\ &- \frac{z}{2} \ln Y + \frac{z}{2} (1 - 2c) \ln \eta, \end{aligned} \quad (9)$$

где [5]

$$Y = 0,5 \left(1 + \sqrt{1 + 4c(1-c)(W-1)} \right), \quad (10)$$

$$\eta = \frac{Y-c}{1-c}, \quad W = \exp(-\beta J),$$

c и θ – концентрации частиц и заблокированных узлов соответственно.

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

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad (11)$$

$$F(1; 1) = \frac{2}{z} \left(\frac{\partial F}{\partial J} \right)_T.$$

Дальний порядок в решеточной системе. Известно, что в случае решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на решетке, не содержащей заблокированных узлов, при температуре ниже критической возникает упорядоченное состояние, так называемый шахматный порядок. Все предложенные выше соотношения не учитывали возможность такой упорядоченности. Поэтому можно ожидать, что они окажутся справедливыми лишь в случае систем с притяжением между примесными частицами, либо в случае систем с отталкиванием, но при достаточно высокой температуре.

Для описания дальнего порядка может быть предложено разбиение исходной квадратной решетки на систему двух подрешеток A и B , концентрации частиц на которых могут, вообще говоря, быть различными. Разница указанных концентраций может рассматриваться в качестве параметра порядка системы [4, 6]:

$$\delta c = \frac{c_A - c_B}{2}. \quad (12)$$

При таком выборе параметра порядка для концентрации частиц на каждой из подрешеток получаем:

$$c_A = c + \delta c, \quad c_B = c - \delta c. \quad (13)$$

В свою очередь концентрация заблокированных узлов считается постоянной по всей системе, т. е. одинаковой на обеих подрешетках.

С учетом описанной подрешеточной структуры выражение для свободной энергии системы в квазихимическом приближении примет вид

$$F = \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^1 \sum_{i=-1}^B c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_k z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right) -$$

$$- \frac{k_B T}{2} \sum_k \frac{z_k}{2} \sum_{\alpha, \beta=A}^B \sum_{i, j=-1}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{\alpha(k)} X_j^{\beta(k)}} - 1 \right), \quad (14)$$

где соотношение между индексами α и β , определяющими принадлежность узлов к подрешеткам, зависит от степени соседства этих узлов. Для ближайших соседей ($k=1$) $\alpha \neq \beta$.

Использование принципа минимальной восприимчивости приводит к следующей системе уравнений для определения средних потенциалов:

$$X_i^{\alpha(k)} = \sum_{j=-1}^1 c_j^\beta \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_j^{\beta(k)}}. \quad (15)$$

Как и случае системы уравнений (7), можно сделать вывод, что средние потенциалы для вакантных и заблокированных узлов одинаковы и равны нулю, а свободная энергия системы определяется свободной энергией базисной системы, которая является функцией параметра порядка δc .

Окончательно в случае системы с взаимодействием ближайших соседей получаем:

$$F = \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=-1}^1 c_i^\alpha (\ln c_i^\alpha - z \ln \eta_\alpha) - \frac{k_B T}{2} z \ln (X_0^A X_0^B), \quad (16)$$

где

$$\eta_\alpha = - \frac{c_\beta + c_\alpha - 1 - W(c_\beta - c_\alpha)}{2(1-c_\alpha)} + \sqrt{\left(\frac{c_\beta + c_\alpha - 1 - W(c_\beta - c_\alpha)}{2(1-c_\alpha)} \right)^2 + \frac{c_\alpha W}{1-c_\alpha}}, \quad (17)$$

$$X_0^A X_0^B = 1 - c_\alpha + \frac{c_\alpha}{\eta_\alpha}, \quad \alpha, \beta = A, B, \alpha \neq \beta. \quad (18)$$

Параметр порядка решеточной системы может быть определен из условия экстремальности свободной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \delta c} \right)_T = 0, \quad (19)$$

которое, как показано в [4], эквивалентно условию равенства химических потенциалов на подрешетках:

$$\mu_A = \mu_B. \quad (20)$$

Сопоставление результатов квазихимического приближения и данных моделирования по методу Монте-Карло. Компьютерное моделирование равновесных характеристик рассмат-

риваемой решеточной системы может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса, применение которого к модели решеточного флюида детально описано в работах [7].

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.

Сопоставляя результаты аналитических расчетов и данные моделирования для системы с притяжением ближайших соседей, можно отметить, что в целом результаты обоих подходов находятся в достаточно хорошем качественном соответствии друг с другом. Для более корректного их сравнения следует определить значение критической температуры при моделировании системы по методу Монте-Карло и в дальнейшем проводить сравнение при одинаковых относительных температурах.

Ниже критической температуры квазихимическое приближение дает петлю Ван-дер-Ваальса на изотерме химического потенциала, что позволяет сделать вывод о протекающем в системе при этих условиях фазовом переходе первого рода.

Стандартное построение Максвелла позволяет определять точки фазовых переходов, а исчезновение петли Ван-дер-Ваальса – критическую температуру.

Найденная указанным образом критическая температура зависит от числа заблокированных узлов линейным образом:

$$\frac{T_C^{QChA}}{T_C^*} \cong 1 + 1,45\theta, \quad (21)$$

где T_C^{QChA} – критическая температура в квазихимическом приближении; T_C^* – точное значение критической температуры для решетки, не содержащей заблокированных узлов.

При рассмотрении системы с отталкиванием между частицами термодинамические свойства решеточного флюида также воспроизводятся достаточно точно. При этом характер зависимостей химического потенциала и термодинамического фактора от концентрации позволяет сделать вывод о том, что при достаточно низких температурах в системе в области средних концентраций существует упорядоченная фаза с шахматным порядком заполнения решеточных узлов. Однако даже в этом случае наблюдается достаточно хорошее соответствие между результатами аналитических расчетов и данными компьютерного моделирования.

Структурные свойства модели в квазихимическом приближении могут быть проанализированы с помощью корреляционной функции:

$$g(l; 1) = \frac{F(l; 1)}{c^2} \quad (22)$$

и параметра порядка.

Как и для термодинамических характеристик, соответствие результатов можно признать вполне приемлемым. В то же время результаты для параметра порядка δc , определяющего макроскопическую упорядоченность системы, отличаются принципиально.

Резкий рост термодинамического фактора и низкое значение корреляционной функции g_{11} в области средних концентраций однозначно свидетельствуют о существовании в системе упорядоченной фазы. В свою очередь низкое значение параметра порядка, полученное в ходе моделирования, говорит о том, что данная упорядоченность является локальной и в отличие от системы, не содержащей заблокированных узлов, не распространяется на всю решетку. Фактически заблокированные узлы «ломают» глобальную упорядоченность системы, в результате чего решетка распадается на отдельные упорядоченные домены, положение и размер которых определяется положением заблокированных узлов.

Заключение. Подводя итог, можно сделать вывод о том, что предложенное квазихимическое приближение в случае системы с притяжением между ближайшими частицами может служить хорошей отправной точкой для построения на его основе приближений следующего порядка, таких как диаграммное [5] или самосогласованное диаграммное приближение [4]. Для чего в первую очередь необходимо определить по данным моделирования критическую температуру системы и рассмотреть ее зависимость от числа заблокированных узлов.

В свою очередь для систем с отталкиванием между ближайшими соседями необходимо ввести некоторый новый параметр, характеризующий ближний порядок, которым они, безусловно, обладают. В то же время следует отметить, что несмотря на отсутствие глобальной упорядоченности использование параметра порядка δc позволяет достаточно хорошо для приближения первого порядка определять равновесные свойства системы, что является само по себе нетривиальным результатом.

Литература

1. Tringides M., Gomer R. A Monte Carlo study of oxygen diffusion on the (110) plane of tungsten // Surface Science. 1984. Vol. 145, no. 1. P. 121–144.

2. Tringides M., Gomer R. Models of surface diffusion: I. Anisotropy in activated diffusion // *Surface Science*. 1986. Vol. 166, no. 2–3. P. 419–439.
3. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002. 112 с.
4. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск: БГТУ, 2008. 326 с.
5. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems // *Physics Letters A*. 2001. Vol. 286. P. 127–133.
6. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction / Ya. G. Groda [et al.] // *The European Physical Journal B*. 2003. Vol. 32. P. 527–535.
7. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 95, no. 10. P. 7626–7652.

References

1. Tringides M., Gomer R. A Monte Carlo study of oxygen diffusion on the (110) plane of tungsten. *Surface Science*, 1984, vol. 145, no. 1, pp. 121–144.
2. Tringides M., Gomer R. Models of surface diffusion: I. Anisotropy in activated diffusion. *Surface Science*, 1986, vol. 166, no. 2–3, pp. 419–439.
3. Tarasevich Yu. Yu. *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy* [Percolation: theory, applications, algorithms]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2002. 112 p.
4. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. *Ravnovesnyye i diffuzionnyye kharakteristiki interkal'yatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modeley* [Equilibrium and diffusional properties of the intercalation system in frame of lattice models]. Minsk, BSTU Publ., 2008. 326 p.
5. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems. *Physics Letters A*, 2001, vol. 286, pp. 127–133.
6. Groda Ya. G., Argyrakis P., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *The European Physical Journal B*, 2003, vol. 32, pp. 527–535.
7. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, vol. 95, no. 10, pp. 7626–7652.

Информация об авторах

Аргиракис Панос – доктор философии по физике, профессор, профессор отделения физики. Университет имени Аристотеля (54124, г. Салоники, Греция). E-mail: panos@auth.gr

Гиазитзидис Параскевас – аспирант отделения физики. Университет имени Аристотеля (54124, г. Салоники, Греция). E-mail: pgiazi@auth.gr

Грода Ярослав Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: groda@belstu.by

Information about the authors

Argyris Panos – Ph. D. (Physics), Professor, Professor, the Department of Physics. Aristotle University of Thessaloniki (AUTH, 54124, Thessaloniki, Greece). E-mail: panos@auth.gr

Giazitidis Paraskevas – Ph. D. Candidate, the Department of Physics. Aristotle University of Thessaloniki (AUTH, 54124, Thessaloniki, Greece). E-mail: pgiazi@auth.gr

Groda Yaroslav Gennad'yevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Head of the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: groda@belstu.by

Поступила 12.03.2015