

УДК 531.19

Я. Г. Грода<sup>1</sup>, Э. Э. Бильданов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет

## РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ С БЛОКИРОВАННЫМИ УЗЛАМИ

Рассмотрена модель решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на простой кубической решетке, содержащей некоторое число заблокированных узлов. В рамках квазихимического приближения представлены аналитические выражения для химического потенциала, термодинамического фактора и вероятности двум ближайшим узлам быть занятыми частицами.

Предложен алгоритм моделирования решеточной системы с заблокированными узлами по методу Монте-Карло и выполнено моделирование систем с притяжением ближайших соседей. Данные моделирования сопоставлены с результатами квазихимического приближения.

Показано, что квазихимическое приближение позволяет получать адекватные полуколичественные результаты для рассматриваемых систем, и на его основе могут быть построены приближения следующих порядков. В рамках квазихимического приближения получена зависимость критической температуры системы от концентрации заблокированных узлов.

**Ключевые слова:** решеточный флюид, квазихимическое приближение, равновесные свойства, критическая температура, фазовая диаграмма, моделирование по методу Монте-Карло.

Ya. G. Groda<sup>1</sup>, E. E. Bildanau<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University

<sup>2</sup>Belarusian State University

## EQUILIBRIUM PROPERTIES OF LATTICE FLUIDS WITH NEAREST NEIGHBORS ATTRACTION ON A SIMPLE CUBIC LATTICE WITH BLOCKED SITES

The model of lattice fluid with nearest neighbors attraction on the simple cubic lattice with blocked sites is considered. The analytical expressions to the chemical potential, thermodynamic factor and distribution function are represented in the frame of quasi-chemical approximation.

The algorithm of the Monte Carlo simulation of the lattice system with blocked sites is proposed. As an example numerical computation for a lattice fluids with attractive interaction between nearest neighbors was carried out. The date of simulation is compared with results of quasi-chemical approximation.

It is shown that quasi-chemical approximation makes it possible to find reasonable semiquantitative results for the studied systems and can be used as basis for nest order approximations. The dependence of the critical temperature upon the concentration of blocked sites is obtained in frame of quasi-chemical approximation.

**Key words:** lattice fluid, quasi-chemical approximation, equilibrium properties, critical temperature, phase diagram, Monte Carlo simulation.

**Введение.** Ранее в работах [1, 2] были рассмотрены равновесные и транспортные свойства решеточного флюида на плоской квадратной решетке, содержащей заблокированные узлы. В рамках данной модели каждый решеточный узел может находиться в одном из трех возможных состояний: быть занятым примесной частицей, быть вакантным либо заблокированным. Занятие узла более чем одной частицей считается невозможным.

Для оценки термодинамических и структурных свойств модели было предложено простейшее квазихимическое приближение (КХП), в рамках которого могут быть получены замкнутые выражения для химического потенциала, термодинамического фактора и корреляционных функций модели.

Сопоставление полученных в данном приближении результатов с данными моделирования системы по методу Монте-Карло (МКМ)

показало, 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.

Также было показано [2], что на основе информации о равновесных значениях параметров системы могут быть оценены значения ее кинетического коэффициента диффузии.

С практической точки зрения построенная модель пригодна для описания свойств ансамбля примесных частиц, на некоторой кристаллической поверхности либо в объеме физического кристалла. При этом заблокированные узлы описывают дефекты кристаллической структуры и, в случае плоских решеток, микрозагрязнения кристаллических поверхностей. Помимо твердотельных систем данная модель может с успехом применяться и для описания биологических объектов [3].

В настоящей работе представлены результаты применения КХП и МКМ для исследования равновесных свойств решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей на простейшей кубической (ПК) решетке.

**Квазихимическое приближение.** В основе построения квазихимического приближения для определения равновесных характеристик рассматриваемой системы лежит рассмотрение наряду с исходной системой подобной ей базисной системы, которая определяется одночастичными средними потенциалами. В рамках данного приближения для таких величин, как свободная энергия  $F$ , химический потенциал  $\mu$ , термодинамический фактор  $\chi_T$  и вероятность двум ближайшим узлам решетки быть занятыми частицами  $F(1; 1)$ , были получены следующие аналитические выражения [1, 4, 5]:

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

$$\beta \mu = \ln \frac{c}{1 - \theta - c} - z \ln \frac{Y - c}{1 - c}, \quad (2)$$

$$\chi_T = \frac{1 - \theta}{1 - \theta - c} + z \frac{c}{1 - 2Y} \left( \frac{W}{Y - c} - \frac{1}{1 - c} \right), \quad (3)$$

$$F(1; 1) = \frac{c^2(1 - c)}{Y(Y - c)} W, \quad (4)$$

где

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

$c$  и  $\theta$  – концентрации частиц и заблокированных узлов соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $J$  – энергия взаимодействия двух примесных частиц, занимающих ближайшие решеточные узлы ( $J < 0$  в случае системы с притяжением между частицами).

**Алгоритм моделирования.** Компьютерное моделирование равновесных характеристик рассматриваемой решеточной системы по методу Монте-Карло может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [6], применение которого к модели решеточного флюида детально описано в работах [7].

Применительно к рассматриваемой решеточной системе вычислительный алгоритм, предложенный в [6], представляет собой следующее: первоначально рассматривается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей  $N = L^d$  узлов ( $L$  – линейный размер решетки,  $d$  – размерность пространства). Затем произвольным образом выбирается заблокированный узел решетки. Если этот узел занят частицей, то эта частица изымается, если же он вакантен, то частица добавляется, и определяется изменение энергии  $\delta E_N$ . Если  $\delta E_N \leq 0$ , то новая конфигурация принимается, если  $\delta E_N > 0$ , то она принимается с вероятностью  $W = \exp(-\delta E_N / k_B T)$ . Для этого случайным образом генерируется число  $W_0$  из интервала  $[0; 1]$ , и если  $W \geq W_0$ , то новая конфигурация принимается. В противном случае новая конфигурация отвергается, и система возвращается в прежнее состояние. Повторение описанной процедуры  $n$  раз, где  $n$  – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Поскольку первоначальное состояние моделируемой системы является произвольным и может существенно отличаться от равновесного, для перехода системы в состояние термодинамического равновесия требуется некоторое число МКШ. При определении средних значений термодинамических величин эти начальные шаги не учитываются.

При моделировании использовалась решетка, содержащая  $2,7 \cdot 10^4$  решеточных узлов. Для снижения влияния конечности размеров моделируемой системы на получаемые результаты применялись периодические граничные условия.

Полная длина процедуры моделирования состояла из 70 000 МКШ. При этом, первые 10 000 МКШ отводились на процесс эквilibризации и не учитывались при дальнейшем усреднении.

**Результаты моделирования.** На рис. 1 и 2 представлены зависимости от концентрации химического потенциала системы при  $\theta = 0,10$ , определенные при параметрах взаимодействия  $\beta J = -1,108; -0,933; -0,844; -0,739$  и  $-0,443$ . В целом можно отметить, что при определении химического потенциала результаты КХП и МКМ находятся в хорошем как качественном, так и количественном соответствии друг с другом в достаточно широкой области изменения параметра взаимодействия.

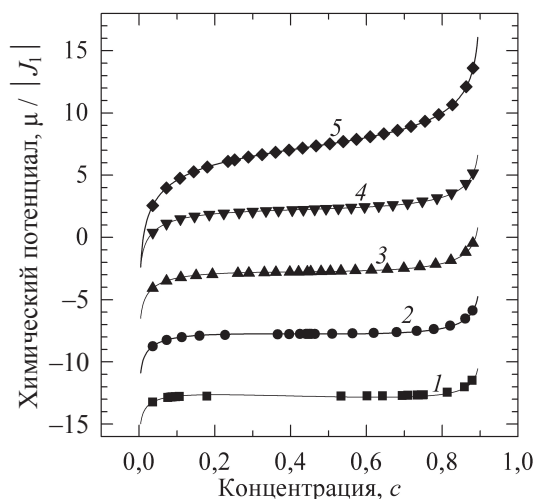


Рис. 1. Концентрационная зависимость химического потенциала решеточного газа с притяжением ближайших соседей на простой кубической решетке при  $\theta = 0,10$ . Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют  $\mu / |J_1| \approx -2,7$  при  $c = 0,5$ ). Линиями представлены результаты КХП, точками – МКМ:  
 1 –  $\beta|J| = 1,108$ ; 2 –  $\beta|J| = 0,933$ ; 3 –  $\beta|J| = 0,844$ ;  
 4 –  $\beta|J| = 0,739$ ; 5 –  $\beta|J| = 0,443$

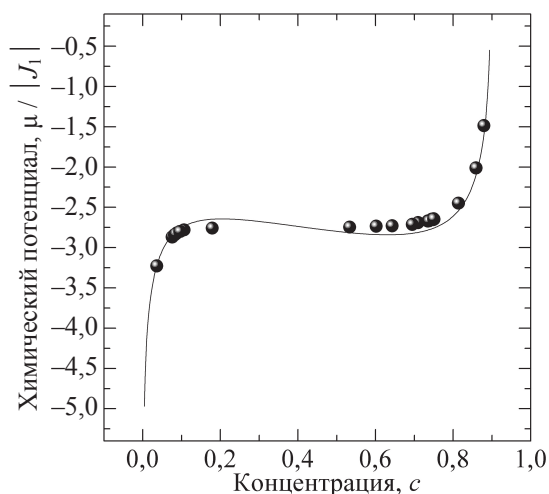


Рис. 2. Концентрационная зависимость химического потенциала решеточного газа с притяжением ближайших соседей на простой кубической решетке при  $\theta = 0,10$  и  $\beta|J| = 1,108$ . Линией представлены результаты КХП, точками – МКМ

Как и следовало ожидать, при температуре ниже критической квазихимическое приближение дает петлю Ван-дер-Вальса на изотерме химического потенциала (рис. 2), 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-Вальса – критическую температуру. Построенные указанным образом фазовые диаграммы представлены на рис. 3.

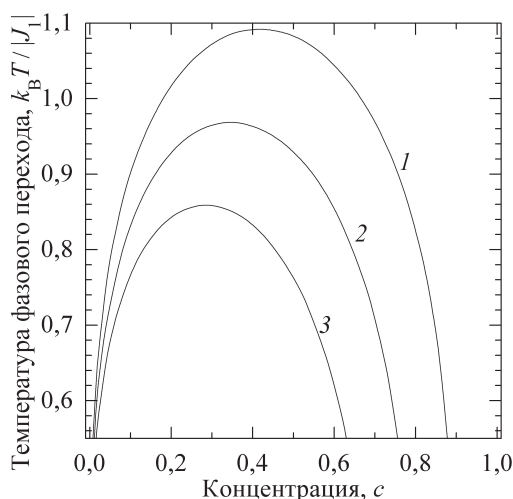


Рис. 3. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на простой кубической решетке в квазихимическом приближении:  
 1 –  $\theta = 0,10$ ; 2 –  $\theta = 0,20$ ; 3 –  $\theta = 0,30$

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

$$\frac{T_c^{QChA}}{T_c^*} \cong 1,09 + 1,136\theta, \quad (6)$$

где  $T_c^{QChA}$  – критическая температура в квазихимическом приближении,  $T_c^*$  – точное значение критической температуры для решетки, не содержащей заблокированных узлов ( $k_B T_c^* / |J| = 0,1277$ ).

Структурные свойства модели могут быть рассмотрены путем анализа ее термодинамического фактора (3) и корреляционных функций  $g_1(1; 1)$ :

$$g_1(1; 1) = \frac{F_k(1; 1)}{c^2}, \quad (7)$$

где функция  $F(1; 1)$  определена соотношением (4). Сопоставление результатов КХП и данных МКМ для указанных величин представлено на рис. 4 и 5.

Анализ структурных свойств системы показал, что КХП позволяет корректно определить лишь корреляционную функцию для ближайших соседей (см. рис. 4).

В то же время результаты аналитического подхода и данные моделирования для корреляционной функции ближайших соседей заметно расходятся даже при относительно высокой температуре (кривые 1, 2 и 3 на рис. 5).

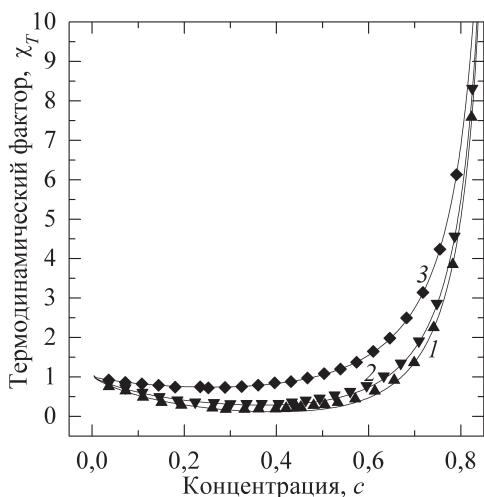


Рис. 4. Концентрационная зависимость термодинамического фактора решеточного газа с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на треугольной решетке. Линиями представлены результаты КХП, точками – МКМ: 1 –  $\beta|J| = 0,844$ ; 2 –  $\beta|J| = 0,739$ ; 3 –  $\beta|J| = 0,443$

Вместе с тем необходимо отметить, что все результаты, приведенные в данной работе, сопоставляются с данными моделирования при одинаковой абсолютной температуре (параметре взаимодействия). В то же время значение критической температуры, полученное в рамках КХП, может заметно отличаться от его истинного значения. Так, например, в случае решеточного флюида на ПК-решетке, не содержащей заблокированных узлов, такое отличие, как следует из соотношения (6), приблизительно равно 9%. Можно ожидать, что при переходе к относительным температурам, измеренным в единицах критической, корреляция результатов двух подходов улучшится.

### Литература

1. Аргиракис П., Гиазитзидис П., Грода Я. Г. Термодинамические и структурные свойства решеточного флюида на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами: квазихимическое приближение // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 48–52.
2. Аргиракис П., Гиазитзидис П., Грода Я. Г. Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами // Труды БГТУ. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 36–40.
3. Saxton V. J. A biological interpretation of transient anomalous subdiffusion. I. Qualitative model // Biophys. J. 2007. Vol. 92. P. 1178–1191.

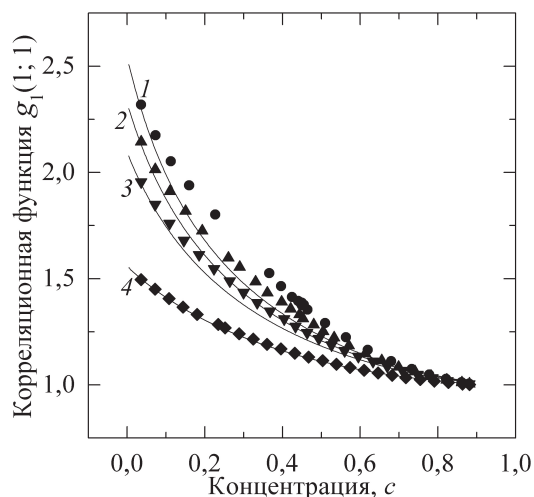


Рис. 5. Концентрационная зависимость корреляционной функции ближайших соседей. Линиями представлены результаты КХП, точками – МКМ: 1 –  $\beta|J| = 0,933$ ; 2 –  $\beta|J| = 0,844$ ; 3 –  $\beta|J| = 0,739$ ; 4 –  $\beta|J| = 0,443$

**Заключение.** Подводя итог, можно сделать вывод, что ранее предложенное квазихимическое приближение позволило получить простые аналитические выражения для нахождения термодинамических и структурных характеристик рассматриваемых решеточных систем любых размерностей.

Сопоставление полученных с его помощью результатов с данными МКМ показало, что оно может с успехом использоваться для оценки равновесных свойств трехмерных решеток с заблокированными узлами, по меньшей мере в случае решеточного флюида, не обладающего упорядоченной фазой, либо при температурах выше критической.

В целом можно отметить, что качественный вид всех рассмотренных зависимостей равновесных характеристик решеточного флюида не изменяется при переходе к рассмотрению системы, содержащей заблокированные узлы [8].

Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

4. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V., Uebing C., Vikhrenko V. S. The self-consistent diagram approximation for lattice systems // *The European Physical Journal B*. 2000. Vol. 15, no. 2. P. 297–304.
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. Equation of state calculation by fast computing machines / N. Metropolis [et al.] // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 1087–1092.
7. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 95, no. 10. P. 7626–7652.
8. 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. P. 527–535.

### References

1. Argyrakis P., Giazitzidis P., Groda Ya. G. Thermodynamic and structural properties of lattice fluids on a plane square lattice with a blocked sites: quasi-chemical approximation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 48–52 (In Russian).
2. Argyrakis P., Giazitzidis P., Groda Ya. G. Jump diffusion coefficient of lattice fluids on a plane square lattice with blocked sites. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 36–40 (In Russian).
3. Saxton V. J. A biological interpretation of transient anomalous subdiffusion. I. Qualitative model. *Biophys. J*, 2007, vol. 92, pp. 1178–1191.
4. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V., Uebing C., Vikhrenko V. S. The self-consistent diagram approximation for lattice systems. *The European Physical Journal B*, 2000, vol. 15, no. 2, pp. 297–304.
5. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems. *Phys. Lett. A*, 2001, vol. 286, pp. 127–133.
6. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Marshall N., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculation by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, pp. 1087–1092.
7. Uebing C., Gomer R. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, no. 10, pp. 7626–7652.
8. 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.

### Информация об авторах

**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

**Бильданов Эльдар Эмирович** – студент. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, пр-т Независимости, 4, Республика Беларусь). E-mail: el95dar@icloud.com

### Information about the authors

**Groda Yaroslav Gennad'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Associate 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

**Bildanau Eldar Emirovich** – student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: el95dar@icloud.com

Поступила 02.05.2017