

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, ассистент (БГТУ); Г. С. Бокун, доцент (БГТУ)

РАСЧЕТ ФУНКЦИОНАЛА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НЕОДНОРОДНОЙ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЫ В ДИАГРАММНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Рассматривается эффективная методика вычисления функционала свободной энергии неоднородной решеточной системы и его производных по параметру межчастичного взаимодействия и локальной плотности для вычисления двухузловой коррелятивной функции и химического потенциала как функций пространственной координаты в диаграммном приближении. Методика основана на комплексном использовании компьютерных аналитических и численных расчетов и позволяет существенно сократить время компьютерных вычислений при исследовании эволюции плотности неоднородных систем, в том числе и при наличии межфазных границ при фазовых переходах первого рода.

An efficient method for calculating in the diagram approximation the inhomogeneous lat-tice system free energy functional and its derivatives over the interparticle interaction parameter and the local density is considered. The derivatives are necessary to calculate the two-site correlation function and the chemical potential as functions of spatial coordinates. The method is based on the combining computer analytic and numerical calculations and enables to considerably reduce the computation time when density evolution of inhomogeneous systems possibly accompanied by first order phase transitions is investigated.

Введение. Исследование кинетики конденсированных систем при наличии фазовых переходов первого рода сопряжено с необходимостью рассмотрения как областей с большими градиентами плотности (межфазные границы), так и областей, где могут быть использованы уравнения диффузии (диффузионные зоны). Задача является весьма сложной, и для ее решения прибегают к тем или иным упрощениям. При исследовании интеркаляционных систем широко применяется модель решеточного флюида [1]. Ранее для изучения кинетики фазовых переходов в таких системах использовались приближения среднего поля [2] и квазихимическое [3, 4].

Более точным является диаграммное приближение [1, 5], допускающее обобщение на неоднородные и неравновесные системы [6]. Однако для вычисления свободной энергии системы и локальных значений химического потенциала, что необходимо для определения потоков числа частиц, в этом приближении приходится выполнять суммирование по узлам всей системы, т. е. фактически иметь дело с разностным представлением функционала и его производных. В результате требуемые компьютерные ресурсы увеличиваются на порядки величины по сравнению с приближениями среднего поля и квазихимическим. Вместе с тем существует возможность комбинированного использования аналитических компьютерных преобразований и численных методов для системы решаемых уравнений существенной размерности. Методика реализации такой возможности излагается ниже.

Основная часть. Рассмотрим систему n частиц на решетке, состоящей из N узлов. Положение каждого узла i характеризуется его радиусом-вектором \mathbf{r}_i с целочисленными (в единицах параметра решетки) координатами ix, iy, iz . Неоднородность задается распределением средней плотности числа частиц по узлам решетки и характеризуется функцией $C(\mathbf{r}_i)$. В дальнейшем, где возможно, будем использовать сокращенные обозначения: $f(\mathbf{r}_i) \Leftrightarrow f_i$ и $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \Leftrightarrow f_{i,j}$. С учетом указанных сокращений уравнения, определяющие функционал свободной энергии системы, представляются в форме суммы локальных составляющих по узлам решетки

$$\beta F = \sum_{i=1}^N \beta F_i, \quad (1)$$

где β – обратная температура, а каждая F_i зависит от величины локальной плотности ρ_i в узле i и плотностей числа частиц ρ_j в узлах j , окружающих избранный.

В диаграммном приближении учитываются узлы j , являющиеся первыми и вторыми соседями узла i , а выражение для F_i имеет вид

$$\beta F_i = \rho_i \ln \rho_i + v_i \ln v_i - \rho_i \sum_{j(i)}^{z_i} \ln \eta_{ji} - \frac{1}{2} \sum_{j(i)}^{z_i} \ln k_{ij} - \lambda d_i, \quad (2)$$

где

$$v_i = 1 - \rho_i, \quad k_{ij} = k_{ji} = v_i + \frac{\rho_i}{\eta_{ji}}, \quad (3)$$

а η_{ji} определяется уравнениями

$$v_i \eta_{ji}^2 + \eta_{ji}(\rho_i - v_j - w_{ij}(\rho_j - \rho_i)) - w_{ij} \rho_i = 0, \quad (4)$$

$$w_{ij} = \exp(-\beta J_{ij}), \quad (5)$$

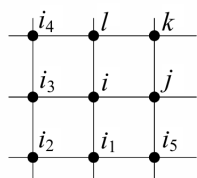
где $J_{ij} = J$ – энергия взаимодействия между частицами, расположенными в узлах, являющихся ближайшими соседями; λ – параметр, зависящий от типа решетки [1, 5];

$$d_i = C_{ij} C_{jk} C_{kl} C_{li}, \quad (6)$$

$$C_{ij} = \frac{(w_{ij} - 1)(\rho_i v_i \rho_j v_j)^{1/2}}{\eta_{ij} \eta_{ji} k_{ij} k_{ji}} \quad (7)$$

– симметричная по аргументам i и j функция.

Расположение узлов i, j, k, l на плоской квадратной решетке представлено на рисунке.



Конфигурация узлов, используемых для расчета диаграммного вклада в характеристики системы

Как известно, для анализа кинетических и структурных свойств среды необходимо найти производные от функционала свободной энергии по локальной плотности ρ_i и параметру взаимодействия J_{ij} . Выражения для производных от той части функционала, которая соответствует квазихимическому приближению, известны. Для получения производных от диаграммной части из-за сложности задачи необходимо использовать компьютерные аналитические преобразования. Целесообразно расчеты разбить на два этапа. Сначала с помощью пакета, позволяющего выполнить аналитические преобразования, следует получить выражения для расчета диаграммной добавки и ее производных. Затем использовать эти уравнения в основной программе, где осуществляются расчеты распределения характеристик системы по ее объему.

Для реализации первого этапа введем локальные переменные $\rho_i, \rho_j, \rho_k, \rho_l$, соответствующие плотностям чисел частиц на узлах i, j, k, l , и оператор-функции:

$$b(\rho_i, \rho_j) := \frac{(\rho_i - (1 - \rho_j) - w_0(\rho_j - \rho_i))}{(1 - \rho_i)}, \quad (8)$$

$$C(\rho_i) := -\frac{w_i \rho_i}{(1 - \rho_i)}. \quad (9)$$

Введенные функции позволяют определить двухузельную функцию η_{ji} из (4) в форме

$$\eta(\rho_i, \rho_j) := -\frac{b(\rho_i, \rho_j)}{2} + \sqrt{\frac{b^2(\rho_i, \rho_j)}{4} + C(\rho_i)}, \quad (10)$$

что позволяет переписать функцию (7) как

$$C(\rho_i, \rho_j) = -\frac{(w-1)\sqrt{(1-\rho_i)\rho_i(1-\rho_j)\rho_j}}{k(\rho_i, \rho_j)k(\rho_j, \rho_i)\eta(\rho_i, \rho_j)\eta(\rho_j, \rho_i)}, \quad (11)$$

где величина $k(\rho_i, \rho_j)$ определена соотношением (3):

$$k(\rho_i, \rho_j) := 1 - \rho_i + \frac{\rho_i}{\eta(\rho_j, \rho_i)}. \quad (12)$$

Из выражения (11) следует, что функция $C(\rho_i, \rho_j)$ симметрична по аргументам ρ_i и ρ_j . Соответственно, симметричной является функция (6), записанная в форме

$$d(\rho_i, \rho_j, \rho_k, \rho_l) := C(\rho_i, \rho_j)C(\rho_j, \rho_k) \times C(\rho_k, \rho_l)C(\rho_l, \rho_i). \quad (13)$$

Применение компьютерных преобразований над (8)–(13) позволяет получить в аналитической форме выражение для диаграммной добавки к функционалу свободной энергии и сохранить это выражение в виде отдельного файла, выступающего как подпрограмма в основной программе.

Полное выражение (13) хранится в файле (под названием $d(\rho_i, \rho_j, \rho_k, \rho_l)$), после создания которого компьютерные аналитические преобразования продолжают для построения выражений, определяющих диаграммные добавки к химическим потенциалам и функциям распределения.

Рассмотрим дифференцирование (1) по параметру J_{ij} , что позволяет установить соответствующий вклад в коррелятивную функцию $F(li, lj)$ (вероятность двум соседним узлам быть занятыми):

$$DF(li, lj) = -\lambda \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^N d_i \right)}{\partial (\beta J_{ij})} = \lambda w_{ij} \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^N d_i \right)}{\partial w_{ij}}. \quad (14)$$

Из выражений (2)–(7) видно, что параметр w_{ij} содержится только в функции C_{ij} . В свою очередь, из (6) и данных рисунка следует, что названная функция содержится в диаграммах, определенных как d_i и d_{i_1} . Поэтому (14) можно записать в виде

$$DF(li, lj) = \lambda w_{ij} \frac{\partial}{\partial w_{ij}} (d_i + d_{i_1}). \quad (15)$$

С учетом формулы (6) и обозначений на рисунке перепишем (15) в форме

$$DF(li, 1j) = \lambda w_{ij} (d_i + d_i) \frac{1}{C_{ij}} DwC_{ij}, \quad (16)$$

где

$$DwC_{ij} = \frac{d}{dw} C_{ij}. \quad (17)$$

Для вычисления DwC_{ij} по (17) необходимо доопределить функции (8)–(12) как функции уже не двух, а трех переменных: w , ρ_i , ρ_j .

После этого компьютерная аналитика позволяет найти выражение для DwC_{ij} :

$$DwC(w, \rho_i, \rho_j) := \frac{\partial}{\partial w} C(w, \rho_i, \rho_j). \quad (18)$$

Для определения химического потенциала необходимо, аналогично выражению (18), определить функцию

$$D\rho C(\rho_i, \rho_j) := \frac{\partial}{\partial \rho_i} C(\rho_i, \rho_j). \quad (19)$$

Рассмотрим использование полученных оператор-функций для расчета вкладов диаграммных добавок в коррелятивные функции и химический потенциал системы. Сначала в цикле по переменным ix и iy формируется массив добавок d_i к функционалу свободной энергии с помощью операции

$$d[ix, iy] := d(\rho[ix, iy], \rho[ix+1, iy], \rho[ix+1, iy+1], \rho[ix, iy+1]), \quad (20)$$

где $\rho[ix, iy]$ – плотность в соответствующем узле плоской решетки.

Далее в новом цикле по переменным, перечисляющим узлы решетки, определяются диаграммные добавки $\Delta\mu_i$ к химическому потенциалу с учетом определений (6) и (19), а также данных рисунка:

$$\Delta\mu_i = -\lambda \frac{\partial}{\partial \rho_i} (d_i + d_{i_1} + d_{i_2} + d_{i_3}), \quad (21)$$

или

$$\Delta\mu_i = -\lambda [(D\rho C_{ij} + D\rho C_{il})d_i + d_{i_1} (D\rho C_{ij} + D\rho C_{i_1}) + d_{i_2} (D\rho C_{i_2} + D\rho C_{i_1}) + d_{i_3} (D\rho C_{il} + D\rho C_{i_3})]. \quad (22)$$

Выполнив в (22) переход к реальным переменным, получим расчетную формулу для $\Delta\mu_i$:

$$\begin{aligned} \Delta\mu[ix, iy] = & -\lambda d[ix, iy] (d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix+1, iy]) + \\ & + d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy+1])) - \\ & - \lambda d[ix, iy-1] (d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix+1, iy]) + \\ & + d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy-1])) - \\ & - \lambda d[ix-1, iy-1] (d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix-1, iy]) + \\ & + d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy-1])) - \\ & - \lambda d[ix-1, iy] (d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy+1]) + \\ & + d\rho C(\rho[ix, iy], \rho[ix-1, iy])). \quad (23) \end{aligned}$$

Аналогично на основании соотношений (16)–(18) получим формулу для определения диаграммной добавки к коррелятивной функции $F(li, 1j)$:

– при горизонтальной ориентации узлов

$$\begin{aligned} DFx[ix, iy] = & \lambda w (d[ix, iy] + d[ix, iy-1]) \times \\ & \times DwC(\rho[ix, iy], \rho[ix+1, iy]) \times \\ & \times (C(\rho[ix, iy], \rho[ix+1, iy]))^{-1}; \quad (24) \end{aligned}$$

– при вертикальной ориентации узлов

$$\begin{aligned} DFy[ix, iy] = & \lambda w (d[ix, iy] + d[ix-1, iy]) \times \\ & \times DwC(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy+1]) \times \\ & \times (C(\rho[ix, iy], \rho[ix, iy+1]))^{-1}. \quad (25) \end{aligned}$$

Заключение. Комбинирование численных расчетов и аналитических преобразований, представленное формулами (8)–(25), позволяет многократно уменьшить время компьютерных вычислений вследствие замены разностных представлений функционала свободной энергии аналитическими выражениями.

Литература

1. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей: монография / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.
2. Description of far-from-equilibrium processes by mean-field lattice gas models / J. F. Gouyet [et al.] // Adv. in Phys. – 2003. – Vol. 52. – P. 523–638.
3. Ласовский, Р. Н. Эволюция межфазной границы решеточной системы в приближениях среднего поля и квазихимическом приближении / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2008. – Вып. XVI. – С. 39–41.
4. Ласовский, Р. Н. Моделирование по методу Монте-Карло разряда источника тока / Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2005. – Вып. XIII. – С. 49–52.
5. 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.
6. Ласовский, Р. Н. Диаграммное приближение для неравновесных и неоднородных состояний решеточных систем / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 59–62.

Поступила в редакцию 31.03.2010