

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун

**РАВНОВЕСНЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ**

Монография

Минск 2008

УДК 539.219.3

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. – ISBN 978-985-434-807-0.

Монография посвящена разработке вычислительных методов статистической термодинамики, основанных на решеточных моделях, и их применению к исследованию равновесных и диффузионных характеристик интеркаляционных систем. Развита эффективные диаграммные методы определения равновесных термодинамических и структурных характеристик решеточных флюидов. Дано строгое статистико-механическое описание процесса диффузии в решеточных флюидах и получены общие выражения для коэффициентов диффузии, учитывающее эффекты пространственной и временной дисперсии.

Предназначена для аспирантов и научных работников, специализирующихся в области термодинамики и статистической физики, теплофизики, физики конденсированного состояния вещества.

Табл. 12. Ил. 126. Библиогр. – 317.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

- Павлюкевич Н. В. член-корреспондент НАН Беларуси, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института тепло- и массообмена НАН Беларуси
- Миклашевич И. А. доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией динамики систем и механики материалов БНТУ

ISBN 978-985-434-807-0

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2008

© Вихренко В. С., Грода Я. Г.,
Бокун Г. С., 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	7		85
Введение.....	8		
Глава 1. Методы анализа равновесных свойств решеточных флюидов.....	13		
1.1. Точные формальные методы	13		
1.1.1. Матричные методы	13		
1.1.2. Комбинаторные методы.....	14		
1.1.3. Высоко- и низкотемпературные разложения.....	14		
1.2. Метод среднего поля и квазихимическое приближение	16		
1.2.1. Метод среднего поля и приближение случайной смеси (метод Вейсса – Брэгга – Вильямса).....	17		
1.2.2. Квазихимическое приближение Бете – Пайерлса – Гуггенхейма.....	20		
1.3. Метод вариации кластеров (метод Кикучи).....	23		
1.4. Метод ренормгруппы	32		
1.5. Построение замкнутых приближений на основе перенормированных диаграммных разложений.....	36		
1.5.1. Базисная система и перенормированные функции Майера.....	36		
1.5.2. Диаграммное разложение свободной энергии и принцип минимальной восприимчивости	43		
1.5.3. Квазихимическое и обобщенное квазихимическое приближения	45		
1.5.4. Самосогласованное диаграммное приближение.	48		
1.5.5. Обобщенное самосогласованное диаграммное приближение.....	57		
1.5.6. Диаграммное приближение.....	61		
1.6. Диаграммное и самосогласованное диаграммное приближения при наличии в системе подрешеточной структуры	64		
1.6.1. Параметр порядка и свободная энергия базисной системы.....	66		
1.6.2. Разложение диаграммной части свободной энергии.....	68		
1.6.3. Обобщенное квазихимическое и диаграммное приближения	69		
1.6.4. Самосогласованное диаграммное приближение.	76		
1.7. Компьютерное моделирование равновесных характеристик решеточных систем по методу Монте-Карло. Алгоритм Метрополиса	80		
Глава 2. Влияние характера межчастичного взаимодействия и геометрии решетки на равновесные свойства решеточных флюидов ..	85		
2.1. Равновесные свойства решеточных флюидов с притяжением ближайших соседей	85		
2.1.1. Решеточный флюид на плоской квадратной и простой кубической решетках	85		
2.1.2. Решеточный флюид на плоских треугольной и шестиугольной, пространственных гране- и объемноцентрированной кубических решетках	93		
2.2. Равновесные свойства решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей	96		
2.2.1. Решеточный флюид на плоской квадратной и простой кубической решетках	96		
2.2.2. Решеточный флюид на плоской шестиугольной и объемноцентрированной кубической решетках.....	104		
2.3. Решеточный флюид с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей	106		
2.3.1. Термодинамические свойства.....	107		
2.3.2. Структурные свойства.....	109		
2.4. Фазовые равновесия в наноразмерных решеточных системах заряженных частиц	112		
2.4.1. Модель и методика компьютерного моделирования.....	113		
2.4.2. Результаты моделирования и их обсуждение.....	114		
Глава 3. Диффузионные свойства однокомпонентных решеточных флюидов на упорядоченных решетках	118		
3.1. Методы изучения диффузионных процессов в решеточных системах.....	118		
3.1.1. Решение уравнения Лиувилля методом проекционных операторов	122		
3.1.2. Уравнения переноса для наблюдаемых	125		
3.1.3. Моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло	127		
3.2. Общая статистико-механическая теория диффузии в решеточных системах	130		
3.2.1. Статистико-механическое описание диффузионных процессов в решеточных системах	130		
3.2.2. Электропроводность решеточного флюида	136		
3.2.3. Зависимость коэффициента диффузии от волнового вектора.....	138		
3.2.4. Коэффициент химической диффузии решеточного флюида с прыжковой динамикой.....	142		
3.3. Влияние вида взаимодействия между частицами на диффузионные свойства решеточного флюида	147		
3.3.1. Система с притяжением ближайших соседей	147		
3.3.2. Система с отталкиванием ближайших соседей.....	153		
3.4. Диффузионные характеристики $\text{Xe/Pt}(1, 1, 1)$ и $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$: сопоставление результатов диаграммных приближений с экспериментальными результатами и данными МКМ.....	159		
3.5. Диффузия лития в тонких пленках оксида вольфрама	161		
3.5.1. Анализ экспериментальных результатов.....	162		

3.5.2. Термодинамическая модель	165
Глава 4. Решеточный флюид на двухуровневой решетке.....	170
4.1. Методы описания равновесных свойства двухуровневых решеточных систем	170
4.1.1. Модель	170
4.1.2. Квазихимическое приближение	172
4.1.3. Диаграммное приближение	174
4.1.4. Самосогласованное диаграммное приближение	175
4.1.5. Алгоритм компьютерного моделирования двухуровневой системы по методу Монте-Карло	177
4.2. Методы описания диффузионных характеристик двухуровневых решеточных систем	179
4.2.1. Статистико-механическое рассмотрение диффузии	179
4.2.2. Алгоритм моделирования диффузии в двухуровневой решеточной системе.....	183
4.3. Влияние характера межчастичного взаимодействия на равновесные свойства решеточного флюида на двухуровневой решетке.....	185
4.3.1. Система с притяжением между ближайшими соседями.....	186
4.3.2. Система с отталкиванием между ближайшими соседями	189
4.4. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного флюида на двухуровневой решетке.....	192
4.4.1. Решеточный флюид с притяжения между ближайшими соседями.....	192
4.4.2. Решеточный флюид с отталкиванием между ближайшими соседями.....	194
4.5. Особенности процесса интеркаляции ионов в рамках одно- и двухуровневой моделей	197
4.5.1. Химическая емкость интеркаляционного соединения.....	198
4.5.2. Кинетика интеркаляции	206
Глава 5. Диффузионные свойства неупорядоченных решеточных флюидов	211
5.1. Методы изучения диффузии решеточного флюида на неупорядоченных решетках.....	212
5.1.1. Аналитическое выражение для коэффициента диффузии флюида на неупорядоченной решетке	212
5.1.2. Алгоритм моделирования диффузионных процессов на неупорядоченных решетках	214
5.2. Диффузия на равномерно неупорядоченной одномерной решетке	215
5.2.1. Диффузия невзаимодействующего газа	215
5.2.2. Влияние характера межчастичного взаимодействия	219
5.2.3. Предел низких концентраций.....	222
5.3. Диффузия на двух- и трехмерных динамически неупорядоченных	

решетках	224
5.3.1. Решеточный флюид на плоской квадратной решетке	224
5.3.2. Решеточный флюид на простой кубической решетке	228
5.4. Диффузионные свойства плоских динамически неупорядоченных решеток	229
5.4.1. Квадратная решетка.....	229
5.4.2. Треугольная и шестиугольная решетки	233
5.5. Многоуровневая модель переноса электронов в наноструктурированных солнечных элементах и электродных материалах	236
5.5.1. Строение наноструктурированных солнечных элементов.....	236
5.5.2. Одно- и многоуровневая модели переноса электронов.....	238
5.5.3. Эффективный коэффициент диффузии	239
Глава 6. Диффузия и термодиффузия в решеточных системах	242
6.1. Термодиффузия в однокомпонентных системах.....	242
6.1.1. Модель и уравнения эволюции плотностей энергии и числа частиц в решеточных флюидах	242
6.1.2. Массо- и энергоперенос в ленгмюровском газе	245
6.1.3. Коэффициент термодиффузии для системы с взаимодействием ближайших соседей	247
6.1.4. Диффузия в неоднородном стационарном температурном поле	253
6.1.5. Моделирование по методу Монте-Карло	258
6.2. Диффузия в двухкомпонентных решеточных системах	268
6.2.1. Равновесные свойства двухкомпонентных систем	268
6.2.2. Диффузионные характеристики двухкомпонентных систем.....	278
6.3. Термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели	290
6.3.1. Аналитические выражения для коэффициентов термодиффузии.....	290
6.3.2. Моделирование и анализ полученных результатов	296
Заключение	301
Литература	302

ПРЕДИСЛОВИЕ

В представленной монографии дан анализ основных приближенных методов определения равновесных характеристик решеточных систем, рассматриваемых в качестве моделей интеркаляционных соединений, и предложены два новых подхода (диаграммное и самосогласованное диаграммное приближения) к их определению. На основании этих приближений изучены равновесные свойства решеточных флюидов на двух- и трехмерных решетках различных типов и исследовано влияние геометрических особенностей системы и характера межчастичного взаимодействия на равновесные свойства системы. Также представлены формально строгие статистико-механические выражения для коэффициентов диффузии, проанализирована их структура и показана возможность количественных расчетов с использованием имеющейся информации о равновесных свойствах решеточного флюида. В трех последних главах монографии развиты подходы применены к изучению равновесных и транспортных свойств двухуровневых и неупорядоченных решеточных систем, а также двухкомпонентных систем и процессов термодиффузии.

Монография основана на исследованиях, выполненных в рамках международных проектов INTAS 96-0533 (1997–2000 гг.), INTAS YSF 00-4154 (2000–2001 гг.), а также ряда проектов, финансировавшихся Министерством образования и Национальной академией наук Беларуси в 1995–2007 гг. Авторы выражают искреннюю благодарность участникам проекта INTAS 96-0533 П. Аргиракису, Ф. Нието, А. А. Тарасенко, К. Убингу, А. А. Чумаку, а также Х. Бискерту и сотрудникам кафедры теоретической механики Белорусского государственного технологического университета за научное сотрудничество и критическое обсуждение вошедших в монографию результатов, руководство университета за поддержку работы. Глава 4 написана совместно с Р. Н. Ласовским, глава 6 – с Д. В. Гапанюком.

Быстрый прогресс материаловедения, основанный на фундаментальных знаниях микроскопических особенностей объектов, обеспеченный предшествующим развитием статистико-механических представлений о строении, термодинамике и кинетике жидкостей и твердых тел, обусловил создание широкого спектра новых материалов с заданными свойствами, что привело к существенному улучшению как условий производственной деятельности человека, так и качества его жизнеобеспечения. Одним из классов таких прогрессивных материалов являются интеркаляционные соединения, широко используемые при производстве малогабаритных источников тока, суперемкостных элементов, аккумуляторов водорода и многих других устройств.

Отличительной особенностью интеркаляционных соединений является возможность их декомпозиции на две пространственные взаимопроникающие подсистемы, одна из которых достаточно жестко структурирована и играет роль базовой (или несущей), тогда как частицы второй (которую будем называть лабильной подсистемой) сохраняют высокую подвижность.

Частицы лабильной подсистемы движутся в силовом поле, создаваемом базовой подсистемой, и в первом приближении можно полагать, что это силовое поле не зависит от конкретного распределения лабильных (гостевых) частиц. Тем не менее частично зависимость упомянутого силового поля от положения гостевых частиц может быть учтена переопределением потенциалов межчастичного взаимодействия в лабильной подсистеме. Например, две гостевые частицы, помещенные в упругую кристаллическую матрицу, взаимодействуют между собой через упругую среду. В качестве второго примера приведем экранированное кулоновское взаимодействие, когда заряженные гостевые частицы (ионы) экранируются электронами базовой подсистемы и результирующее взаимодействие оказывается короткодействующим.

Последовательное микроскопическое описание интеркаляционных соединений сопряжено со значительными трудностями ввиду сложного характера межчастичных взаимодействий в них, приводящих, в частности, к существованию нескольких сильно различающихся масштабов времени. Так, структурно устойчивая базовая подсистема создает для гостевых

частиц потенциальный пространственно-периодический рельеф, в котором существуют достаточно глубокие минимумы потенциальной энергии, образующие ту или иную периодическую решетку. Период колебаний гостевых частиц вблизи упомянутых минимумов составляет десятые доли пикосекунды ($\sim 10^{-13}$ с), тогда как время оседлой жизни частиц вблизи минимумов (в потенциальных ямах) на несколько порядков больше. Гостевые частицы совершают термоактивированные прыжки между минимумами потенциального рельефа, и детально проследить за движением частиц на столь больших интервалах времени весьма сложно. Более того, для получения макроскопически значимых результатов необходимо проследить за движением системы на временах, соответствующих сотням и тысячам прыжков гостевой частицы, а иногда и значительно больших.

Подразделение интеркаляционной системы на две подсистемы позволяет существенно упростить исходную постановку задачи. Выполняя статическое усреднение по состояниям базовой подсистемы, приходим к выводу, что гостевые частицы находятся во внешнем по отношению к ним потенциальном силовом поле, которое может иметь пространственно-периодическую структуру (если базовая подсистема является кристаллической) или представлять собою систему случайно расположенных минимумов, разделенных потенциальными барьерами, энергии которых распределены в соответствии с тем или иным законом (в случае аморфных базовых подсистем).

Флуктуации в расположении частиц базовой подсистемы и их тепловое движение приводят к появлению случайных сил, действующих на гостевые частицы, так что интенсивность термоактивированных переходов частицы в соседние минимумы, в соответствии с теорией переходного состояния [1], определяется соотношением

$$w = \nu \exp\{-U / k_B T\},$$

где ν – эффективная частота колебаний частицы вблизи минимума потенциального рельефа; U – высота энергетического барьера, преодолеваемого частицей при прыжке в соседний узел; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Таким образом, можно ограничиться рассмотрением лишь лабильной подсистемы, причем характеристики потенциального рельефа можно принять за исходные параметры модели, которые предполагаются заданными. Значения этих параметров могут определяться по экспериментальным данным либо на основе более полных микроскопических моделей, например с привлечением квантово-химических расчетов. Более того, гостевые частицы основную часть времени проводят вблизи минимумов потенциального рельефа и совершают быстрые переходы между минимумами, длительность которых в идеализированном варианте полагается равной нулю. В результате конфигурационное пространство лабильной подсистемы становится дискретным и включает лишь минимумы потенциального рельефа, называемые узлами, а динамика подсистемы описывается необратимым стохастическим основным кинетическим уравнением типа уравнения Смолуховского – Чэпмена – Колмогорова [2, 3]. Полученная модель известна как модель решеточного газа, однако во многих случаях приходится иметь дело с плотностями числа гостевых частиц, сопоставимыми с плотностью жидкостей и твердых тел. Поэтому целесообразно эту модель называть моделью решеточного флюида. Относительная простота модели, обусловленная дискретностью фазового пространства, не означает ее тривиальности: в рамках решеточных моделей исследуются такие сложные явления, как фазовые переходы, закономерности кинетических процессов, нелинейные явления.

Впервые решеточная модель была предложена Ленцем в 20-х гг. XX в. как модель ферромагнетизма и изучена в одномерном случае Изингом [4]. Была строго показана невозможность фазового перехода одномерного магнетика из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

Следующий крупный успех в изучении решеточных моделей был достигнут в 1944 г., когда Онсагер получил точное аналитическое выражение для свободной энергии ферромагнетика на прямоугольной решетке в нулевом магнитном поле [5]. Позднее этот результат был обобщен на двухмерные решетки других типов. Решение Онсагера сыграло исключительно важную роль в развитии современной теории критических явлений.

Дальнейшее аналитическое изучение термодинамических свойств решеточных систем проводилось в рамках высоко- и

низкотемпературных разложений и приближенных методов.

Наряду со значением решеточных систем как моделей, на которых апробируются методы статистической механики, отметим также важный прикладной аспект получаемых в их рамках

результатов. Теории магнетизма, адсорбции и абсорбции, физика поверхности, статистическая термодинамика жидкостей, ионных кристаллов, твердых растворов электролитов, стекол, интеркаляционных соединений, фазовые переходы – далеко не полный перечень объектов и явлений, при описании которых используются решеточные системы.

Одним из вариантов решеточных моделей является обсуждавшаяся выше модель решеточного флюида, где каждый узел решетки может быть вакантным или занятым частицей. Естественной областью применения этой модели является изучение термодинамики, структурных характеристик и кинетических процессов в твердых телах и на их поверхностях.

Успехи физики поверхности в 80-е гг. XX в. и позже послужили мощным импульсом к развитию динамических подходов в рамках модели решеточного флюида. Микроскопической основой таких подходов является основное кинетическое уравнение решеточного флюида. Коэффициенты диффузии представляют собой наиболее важные неравновесные характеристики решеточного флюида. В работах В. П. Жданова, Д. А. Рида, А. А. Тарасенко, А. А. Чумака, Г. Эрлиха и др. с использованием полуфеноменологических и статистико-механических методов были разработаны подходы, позволившие исследовать многие особенности диффузионных процессов на поверхностях кристаллов. Так, были продемонстрированы сильная зависимость химического коэффициента диффузии от решеточной концентрации, типа межчастичного взаимодействия и влияние фазовых переходов. Значительное внимание было уделено изучению поведения коэффициента диффузии в окрестности критической точки.

Одной из важнейших особенностей решеточных систем является возможность их машинного моделирования по методу Монте-Карло и получения с его помощью весьма точной информации о свойствах таких систем. Впервые подобного рода моделирование равновесных характеристик было осуществлено в 1953 г. Метрополисом и его коллегами для системы твердых

сфер. Применительно к решеточным флюидам этот метод был широко использован П. Аргиракисом, К. Биндером, Р. Гомером, К. В. Кером, Д. П. Ландау, Г. Е. Марчем, М. К. Трингидесом, К. Убингом и др., причем моделировались как равновесные, так и диффузионные характеристики. Основные результаты были получены для двухмерных систем ввиду существенно меньших требуемых вычислительных ресурсов по сравнению с трехмерными системами. Быстрый рост количества работ, посвященных компьютерному моделированию решеточных систем, связан с прогрессом в области вычислительной техники.

Вместе с тем относительная простота компьютерного моделирования решеточных систем привела к определенной недооценке аналитических методов их исследования. В результате количество существующих приближенных подходов к описанию равновесных свойств решеточных систем и их точность не сопоставимы с таковыми, например, для плотных газов и жидкостей. До настоящего времени не существовало последовательного статистико-механического описания диффузии в решеточных газах.

Результаты исследований равновесных и неравновесных свойств решеточных систем обобщены в значительном количестве монографий и обзоров (см. [6–12] и ссылки в этих работах). Решеточные модели нашли широкое использование при описании массопереноса в кристаллах [13–19] и на их поверхностях [20–25]. Исключительно полезными эти модели оказались при исследовании свойств интеркаляционных соединений [26, 27].

EQUATION CHAPTER 1 SECTION 1 Глава 1 МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДОВ

1.1. Точные формальные методы

Формально точные математические методы, используемые для изучения равновесных свойств решеточных систем, можно разделить на три основных класса. Это так называемые матричные методы, комбинаторные методы и методы, основанные на разложении в ряд [28].

1.1.1. Матричные методы

Применение матричных методов основано на том, что для решеточной системы с периодическими граничными условиями конфигурационная часть статистической суммы представляема в виде L -й степени следа некоторой матрицы \mathbf{P} размерности $(2^{N/L}) \times (2^{N/L})$, где L – линейный размер системы; N – полное количество узлов решетки.

В представлении, в котором матрица \mathbf{P} диагональна, это соотношение принимает вид

$$Z_N = \text{Sp } \mathbf{P}^L = \lambda_1^L + \lambda_2^L + \dots + \lambda_{2^{N/L}}^L, \quad (1.1)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ – собственные значения матрицы \mathbf{P} .

При переходе к термодинамическому пределу ($L \rightarrow \infty$) соотношение для статистической суммы записывается в предельно простом виде:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} Z_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \lambda_{\max}^L, \quad (1.2)$$

где λ_{\max} – наибольшее собственное значение матрицы \mathbf{P} .

Таким образом, задача по вычислению статистической суммы сводится к задаче по отысканию наибольшего собственного значения матрицы \mathbf{P} . Для одномерных систем это легко выполнимо [29, 30], но уже для двумерных систем такая задача с трудом поддается решению. Точное решение Онсагера [5] для изинговского ферромагнетика справедливо лишь при отсутствии внешнего

магнитного поля, и при его получении используются сложные теоремы алгебры и функционального анализа. Впоследствии вычисления удалось значительно упростить, и было показано, что решение можно получить с помощью комбинаторных методов [31]. Наиболее простой комбинаторный метод решения был предложен Вдовиченко [32, 33].

1.1.2. Комбинаторные методы

В комбинаторных методах для решетки из N узлов вычисляется функция, равная числу конфигураций $g(N_A, N_{AB}, N)$ [28, 34], для которых N_A узлов находятся в состоянии A и имеется N_{AB} пар ближайших узлов, из которых один узел находится в состоянии A , а другой – в состоянии B . Задача отыскания термодинамических величин сводится к комбинаторной задаче определения функции g . Эта функция и была определена Изингом при рассмотрении одномерной решеточной модели ферромагнетика [4], но вопрос ее получения для двух- и трехмерных систем при произвольных термодинамических условиях остается открытым. Статистическая сумма при таком подходе может быть записана в виде ряда, каждому члену которого сопоставлен некоторый графический объект – диаграмма (граф), представляющий собой совокупность решеточных узлов (вершин диаграммы) и соединяющих эти узлы линий (связей). Графическая формулировка не только позволяет сделать более наглядной постановку задачи, но и существенно упрощает ее решение. В частности, показано, что отличный от нуля вклад в разложение статистической суммы дают лишь замкнутые диаграммы [28]. Более того, в случае, например, простой квадратной решетки эти замкнутые диаграммы могут быть сведены к совокупности простых петель (замкнутых графов без самопересечений) и просуммированы [32].

1.1.3. Высоко- и низкотемпературные разложения

Оба рассмотренных подхода к исследованию решеточных систем обладают рядом существенных недостатков. Во-первых, подобного рода методы были применены лишь в случае одно- и двумерных решеточных систем, оставляя тем самым открытыми вопросы, связанные с трехмерными системами. Во-вторых, даже для двумерных систем строгие аналитические решения не могут быть

получены при произвольных значениях термодинамических параметров. Так, например, упомянутое выше точное решение Онсагера для изинговского ферромагнетика на плоской решетке справедливо при условии отсутствия внешнего магнитного поля, что в терминах решеточного флюида соответствует концентрации частиц на решетке $c = 0,5$.

Трудности, связанные с обобщением результатов на системы более высокой размерности или с учетом внешнего магнитного поля, могут быть преодолены в рамках методов, основанных на степенных разложениях термодинамических функций решеточных систем. К сожалению, этот подход является лишь формально точным и занимает промежуточное положение между точными и приближенными методами, поскольку для получения точных результатов необходимо использовать весь бесконечный ряд, что не представляется возможным.

При проведении реальных вычислений используются два подхода. Первый из них основан на непосредственной аналогии с предложенным Майером кластерным разложением [35] и состоит в выделении из всего бесконечного ряда некоторой части, допускающей полное суммирование. Полученное таким образом выражение аппроксимирует выражение для разлагаемой величины, а вклад отбрасываемых членов ряда считается малым. Второй подход основан на непосредственном вычислении некоторого числа начальных членов ряда, достаточного для последующей асимптотической оценки суммы всего бесконечного ряда. Хотя оба подхода являются приближенными, их сопоставление с имеющимися точными решениями для одно- и двумерных систем позволяет рассматривать степенные разложения в качестве наиболее точного источника информации о свойствах решеточных систем при произвольных термодинамических параметрах и в пространстве размерности более двух.

Наиболее точные результаты для решеточных систем при произвольных внешних условиях были получены в рамках второй стратегии с помощью низко- и высокотемпературных разложений. Названия разложений возникли в ходе рассмотрения изинговской модели ферромагнетизма. Подробности построения таких разложений как для свободной энергии, так и для других термодинамических величин, например спонтанной намагниченности или ферромагнитной (антиферромагнитной) восприимчивости, широко освещены в литературе (см., например, обзоры [34]). Отметим лишь,

что, хотя начальные коэффициенты в низкотемпературных разложениях вычисляются достаточно просто, сложность задач быстро возрастает с ростом номера члена разложения. Особенно большие трудности возникают при рассмотрении систем с отталкиванием, где в случае слабых полей для получения низкотемпературного разложения необходимо разделять исходную решетку на систему эквивалентных подрешеток и считать эти подрешетки различными при подсчете числа конфигураций. Кроме того, для плотноупакованных решеток, например треугольной и кубической гранецентрированной, состояние с минимальной энергией вырождено. Поэтому для определения коэффициентов низкотемпературных разложений были развиты специальные методы [34, 36],

с помощью которых получены и сведены в таблицы коэффициенты низкотемпературных разложений для всех основных типов решеток.

Известны обобщения низкотемпературных разложений на решеточные модели с взаимодействием более далеких соседей [37].

Высокотемпературные разложения основаны на разложении статистической суммы в ряд по степеням $x = \text{th}(J/k_B T)$, которая при $J \ll k_B T$ может рассматриваться в качестве малого параметра (J – энергия взаимодействия частиц на ближайших соседних узлах, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана). Методика получения разложений весьма схожа со случаем низких температур. Разница состоит в том, что вместо конфигураций отдельных узлов решетки рассматриваются конфигурации пар соседних узлов. Как и в случае низкотемпературных разложений, основную трудность составляет подсчет числа возможных конфигураций при размещении на решетке r связей в случае больших r .

Анализ высокотемпературного ряда для логарифма статистической суммы ферромагнетика Изинга на простой кубической решетке показал, что его коэффициенты могут быть приближенно записаны как n^g/x_c^n с $g = -3$ [38, 39], где n – номер члена разложения. Использование этой аппроксимации позволило оценить термодинамические свойства модели для температур выше критической. Последняя оказалась равной $k_B T_c = 4,50J$, что является достаточно точным результатом, несмотря на обнаруженные позднее ошибки в двух последних значимых членах ряда. Более точные результаты для простой кубической (ПК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решеток были получены аналогичным путем в работе [40].

1.2. Метод среднего поля и квазихимическое приближение

Рассмотренный в предыдущем пункте метод степенных разложений позволяет, в принципе, определять равновесные характеристики решеточного флюида при произвольных внешних условиях. К сожалению, низко- и высокотемпературные разложения отличаются слабой сходимостью. Для достижения приемлемой точности при определении равновесных параметров, а тем более для проведения их асимптотической оценки необходимо учитывать большое число членов этих разложений. Вычисление коэффициентов разложения является далеко не тривиальной задачей, сложность которой быстро возрастает с увеличением размеров рассматриваемых кластеров. Кроме того, представление результата в виде ряда (который в некоторых случаях может содержать до 90 слагаемых) существенно затрудняет его последующий анализ. Поэтому представляет интерес развитие иных, принципиально приближенных, методов, позволяющих получать решения в замкнутой форме. Особенно полезными такие методы оказываются в тех случаях, когда необходимо без детального изучения свойств модели дать ответ на вопрос о возможности ее использования для описания того либо иного физического процесса или явления.

К числу наиболее простых и широко используемых приближенных методов относятся метод среднего поля и квазихимическое приближение. Рассмотрим их более подробно.

1.2.1. Метод среднего поля и приближение случайной смеси (метод Вейсса – Брэгга – Вильямса)

Простейший метод определения равновесных характеристик решеточных систем – метод среднего поля – основывается на введенной Вейссом гипотезе «внешнего поля» [41]. Применительно к решеточному флюиду подход Вейсса означает, что взаимодействие частиц флюида между собой, зависящее от решеточной конфигурации системы в целом, заменяется их взаимодействием с некоторым средним полем, действующим на узел решетки со стороны других решеточных узлов. Таким образом, полностью игнорируются любые корреляции в состояниях узлов решетки, рассматривается так называемая модель случайной смеси [34], в которой любая упорядоченность может быть обусловлена только дальним порядком.

Использование идей Вейсса при рассмотрении структурных

фазовых переходов в сплавах позволило Брэггу и Вильямсу [42] получить качественное описание основных экспериментальных результатов с помощью достаточно простого математического аппарата.

Для построения приближения Вейсса – Брэгга – Вильямса рассмотрим решеточный флюид, состоящий из n частиц на N -узловой регулярной решетке. При этом будем считать, что частицы, занимающие два ближайших решеточных узла, взаимодействуют друг с другом с энергией J , причем для определенности положим $J < 0$, что соответствует притяжению между частицами. При учете только парных взаимодействий внутренняя энергия системы

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} n_i n_j, \quad (1.3)$$

где J_{ij} – энергия взаимодействия частиц, расположенных в узлах i и j ; n_i – числа заполнения ($n_i = 1$ если узел i занят частицей, и $n_i = 0$, если он вакантен). В силу симметрии решетки число независимых констант, определяющих взаимодействие, можно существенно сократить, если ввести обозначение $J_k = J_{ij}$ для энергии взаимодействия частиц на узлах i и j , являющихся соседями k -го порядка ($k = 1, 2, \dots$ для ближайших, вторых и т. д. соседей). В случае решеточного флюида с притяжением ближайших соседей $J_1 = J < 0$ и $J_k = 0$ для $k > 1$. В каноническом ансамбле числа заполнения подчинены условию нормировки

$$n = \sum_{i=1}^N n_i. \quad (1.4)$$

В силу сделанных замечаний соотношение (1.3) может быть переписано в виде

$$U_N = J \frac{Nz_1}{2} P_1(1; 1), \quad (1.5)$$

где z_1 – первое координационное число (число ближайших соседей); $P_1(1; 1)$ – вероятность двум ближайшим узлам быть занятыми частицами. При отсутствии корреляций в заполнении решеточных узлов, что, как отмечалось выше, отражает суть приближения среднего поля, последняя величина может быть определена как квадрат концентрации частиц на решетке, т. е.

двухчастичная функция распределения представляется как произведение одночастичных функций:

$$P_1(1; 1) = \left(\frac{n}{N}\right)^2 = c^2, \quad c = \frac{n}{N}, \quad (1.6)$$

и свободная энергия системы принимает вид

$$U_N = J \frac{Nz_1}{2} c^2. \quad (1.7)$$

Это позволяет легко определить статистическую сумму решеточного флюида в рассматриваемом приближении:

$$Q_N = \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \{ \exp(-\beta U_N) \}. \quad (1.8)$$

Здесь Sp обозначает суммирование по всем возможным распределениям частиц, задаваемым наборами чисел заполнения $\{n_i^\alpha\}$,

с учетом условия нормировки (1.4); $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана.

$$\begin{aligned} Q_N^{(\text{WBW})} &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp\left[-\beta J c^2 \frac{z_1 N}{2}\right] \cong \\ &\cong \left[\left(\frac{1}{c_1}\right)^{c_1} \left(\frac{1}{c_0}\right)^{c_0} \exp\left(-\beta J c^2 \frac{z_1}{2}\right) \right]^N, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где

$$c_1 = c = \frac{n}{N}, \quad c_0 = \frac{N-n}{N}, \quad c_1 + c_0 = 1, \quad (1.10)$$

c_1 и c_0 – решеточные концентрации частиц и вакансий соответственно. При подсчете числа эквивалентных состояний в соотношении (1.8) использована формула Стирлинга

$$N!; N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}. \quad (1.11)$$

Существенным в соотношении (1.11) является только первый сомножитель, поскольку два оставшихся дают обращающиеся в нуль при переходе к термодинамическому пределу слагаемые при

вычислении термодинамических функций, например свободной энергии. Это позволяет записать

$$\frac{N^N}{n^n (N-n)^{N-n}} = \left(\left[\frac{N}{n} \right]^{\frac{n}{N}} \left[\frac{N}{N-n} \right]^{\frac{N-n}{N}} \right)^N. \quad (1.12)$$

В расчете на один узел решетки свободная энергия системы

$$F = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N, \quad (1.13)$$

и в рассматриваемом приближении для нее получим

$$F^{(\text{WBW})} = k_B T (c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) + (z/2) J c^2. \quad (1.14)$$

Знание свободной энергии позволяет определить как любые термодинамические, так и некоторые структурные равновесные свойства. Например, критическая температура решеточной системы с межчастичным притяжением может быть определена из условия

$$\left(\frac{\partial^2 F^{(\text{WBW})}}{\partial c^2} \right)_{c=0.5, T=T_c} = 0, \quad (1.15)$$

которое, при учете $J < 0$, приводит к следующему выражению для критической температуры:

$$\frac{k_B T_c}{z_1 |J|} = \frac{1}{4}. \quad (1.16)$$

Построенное выше приближение не отличается высокой точностью получаемых с его помощью результатов. При его применении форма сингулярностей в термодинамических функциях не соответствует экспериментальным данным. Наибольшие же проблемы вызывает стремление теплоемкости к нулю вблизи температуры Кюри и неудовлетворительные результаты в случае одномерных систем, для которых приближение Вейсса – Брэгга – Вильямса дает отличное от нуля значение критической температуры (см. (1.16) при $z_1 = 2$).

1.2.2. Квазихимическое приближение Бете – Пайерлса – Гуггенхейма

Очевидно, что общая методика построения более точных аппроксимационных схем состоит в учете межчастичных корреляций. Один из простейших способов их учета предложен в работе [42], где рассмотрен вариант внешнего поля, действующего не на отдельный узел решетки, а на пару взаимодействующих узлов. Однако такой подход приводит лишь к незначительному улучшению результатов.

Более существенное улучшение было достигнуто с помощью квазихимического приближения (КХП) [43–45] и недавно предложенных методов корреляционного молекулярного и самосогласованного корреляционного поля [46]. Во всех отмеченных приближениях учитываются корреляции в пределах первой координационной сферы.

В КХП детально рассматривается кластер, состоящий из центрального узла и окружающих его ближайших решеточных узлов, когда действие всех остальных узлов решетки заменяется средним полем, т.е. наряду с дальним порядком учитывался и ближний порядок. Как и в случае приближения среднего поля, КХП может быть построено различными способами. Фактически каждый из авторов предложил свою схему построения КХП. Ниже будет рассмотрен вариант, предложенный Гуггенхеймом [34, 45]. В дальнейшем результаты, соответствующие КХП, будут получены также в рамках метода вариации кластеров Кикучи и диаграммного приближения.

В приближении случайной смеси для двухчастичных функций распределения может быть записано следующее соотношение:

$$\frac{P^2(1; 0)}{P(1; 1)P(0; 0)} \cong \frac{((1-c)c)^2}{c^2(1-c)^2} = 1. \quad (1.17)$$

Гуггенхейм предположил, что двухчастичная функция распределения определяется соответствующей энергией парного взаимодействия

$$P(n_i; n_j) \propto \exp(-J\beta n_i n_j), \quad (1.18)$$

что позволяет переписать соотношение (1.17) в следующем виде:

$$\frac{P^2(1; 0)}{P(1; 1)P(0; 0)} \cong \frac{1}{\exp(-\beta J)} = \frac{1}{W}, \quad W = \exp(-\beta J). \quad (1.19)$$

Из полученного соотношения, в сочетании с нормировочными соотношениями для функций распределения

$$P(1; 1) + P(1; 0) = c, \quad P(0; 1) + P(0; 0) = 1 - c, \quad P(1; 0) = P(0; 1), \quad (1.20)$$

находим

$$P(1; 1) = c + \frac{1 - \sqrt{1 + 4c_1c_0(W - 1)}}{2(W - 1)}, \quad (1.21)$$

что позволяет определить внутреннюю энергию системы (1.5). С другой стороны, для внутренней энергии системы справедливо термодинамическое соотношение

$$U_N = -kT^2 \frac{\partial(\ln Q_N)}{\partial T} = -JW \frac{\partial(\ln Q_N)}{\partial W}. \quad (1.22)$$

Решив дифференциальное уравнение (1.22) относительно $\ln Q_N$, можно получить выражение для свободной энергии системы в квазихимическом приближении. При этом в качестве граничных условий можно использовать требование равенства свободной энергии системы ее значению в приближении среднего поля (1.14) при $W = 1$ ($J = 0$, решеточный флюид невзаимодействующих частиц).

Применение условия (1.15) для полученного соотношения позволяет определить критическую температуру системы в квазихимическом приближении:

$$\frac{k_B T_c}{z_1 |J|} = -\frac{1}{4} \frac{2/z_1}{\ln(1 - 2/z_1)}. \quad (1.23)$$

Из полученного соотношения видно, что в случае одномерной решетки ($z_1 = 2$) значение T_c обращается в нуль, что соответствует известным точным результатам для одномерных систем. При увеличении числа ближайших соседей значение критической температуры согласно (1.23) также увеличивается и при достаточно больших z_1 стремится к значению $z_1 J / 4$, полученному в приближении среднего поля.

Следует отметить, что в КХП теплоемкость системы не стремится к

нулю при приближении к критической точке. Кроме того, КХП обеспечивает точные результаты для целого класса решеточных систем – так называемых решеток Бете, на которых не могут быть построены замкнутые графы [34]. В частности, одномерная решетка является решеткой Бете.

Что же касается упомянутых выше методов корреляционного молекулярного и самосогласованного корреляционного полей то в них состояние выделенного кластера не анализируется, а предполагается, что величина среднего поля, действующего на этот кластер, определяется состоянием его центрально узла. Для модели Изинга среднее поле может принимать два значения, на которые дополнительно налагается условие самосогласования [46]. Поскольку в этом случае корреляции в пределах первой координационной сферы учитываются не полностью, то метод корреляционного поля уступает по точности КХП, однако использование условия самосогласования позволяет заметно повысить его точность и определенная с его помощью критическая температура оказывается ближе к своему точному значению или его наилучшей оценке, нежели результаты КХП.

1.3. Метод вариации кластеров (метод Кикучи)

Точные результаты, полученные для двумерных систем Онсагером, ясно показывают, что поведение решеточной системы определяется фактически бесконечным набором параметров порядка, в то время как любой из вышерассмотренных приближенных методов учитывает один или два из них. Поэтому для построения более точных аппроксимаций необходим учет большего числа параметров порядка. Наиболее простым способом дальнейшего улучшения вычислительных схем является увеличение размеров кластера. Взаимодействие решеточных узлов, принадлежащих кластеру, рассматривается детальным образом, тогда как взаимодействие с их ближайшими соседями – в квазикимическом приближении. Однако оказалось, что в подобного рода расчетах [47–49] сложность проводимых вычислений резко возрастает с увеличением размеров кластера, в то время как точность получаемых результатов увеличивается незначительно. Последнее обстоятельство не позволяет рассматривать это приближение в качестве реального базиса для построения общего

метода, приводящего к последовательному улучшению получаемых с его помощью результатов.

Более успешным оказался метод вариации кластеров Кикучи. Он не только позволяет получать результаты более высокой точности, но и дает регулярную процедуру уточнения результатов. С его помощью многие приближенные подходы могут быть рассмотрены с единой точки зрения [50, 51], что позволяет лучше понять статистико-механическую природу используемых предположений и допущений и классифицировать эти методы [34].

Суть метода Кикучи состоит в процедуре конструирования ансамбля L идентичных N -узловых решеточных систем путем одновременного добавления к каждой из систем ансамбля одного решеточного узла [50]. При этом состояние добавляемого узла выбирается так, чтобы как вероятность обнаружения произвольного решеточного узла ансамбля в заданном состоянии (x_i) , так и аналогичные вероятности для пар (y_i) , троек (w_i) , четверок (z_i) и т. д. решеточных узлов оставались неизменными. Подсчет числа способов, которыми может быть осуществлено такое добавление узла, позволяет определить энтропию в расчете на решеточный узел, а значит – определить свободную энергию в виде функционала, зависящего от $x_i, y_i, z_i, w_i \dots$. Ее последующая минимизация и определяет равновесные значения этих величин. Очевидно, что при проведении непосредственных вычислений точность получаемых результатов, как и сложность вычислений, возрастает с увеличением размерности учитываемых кластеров.

Для иллюстрации метода Кикучи рассмотрим построение с его помощью приближений нулевого и первого порядков, отвечающих учету при конструировании ансамбля только состояний отдельных узлов и состояний их пар соответственно.

При определении свободной энергии решеточной системы рассмотрим на первом этапе процедуру конструирования ансамбля, при которой учитывается постоянство вероятностей x_i , относящихся к отдельным узлам решетки (табл. 1.1). Конфигурации «1» соответствуют решеточному узлу, занятому частицей, а «0» – вакантному.

Таблица 1.1

Конфигурации решеточных узлов	
Конфигурация	Вероятность конфигурации

0	x_1
1	x_2

Очевидно, что величины x_1 и x_2 не являются независимыми, а связаны между собой соотношением нормировки (1.10)

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (1.24)$$

и являются фактически средними концентрациями частиц и вакансий в каждой системе ансамбля. При фиксированных значениях средних концентраций добавление решеточного узла к каждой из L систем ансамбля может быть осуществлено числом способов

$$g(x_i) = \frac{L!}{(x_1 L)!(x_2 L)!} = \frac{L!}{X_L}, \quad (1.25)$$

где

$$X_L = \prod_{i=1}^2 (x_i L)!. \quad (1.26)$$

Энтропия ансамбля определяется логарифмированием функции g . В расчете на одну систему ансамбля при больших L получим

$$S(x_i) = \frac{k_B}{L} \ln g(x_i) \approx -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (1.27)$$

а внутренняя энергия рассматриваемой системы в расчете на один решеточный узел в выбранном приближении есть

$$U_N = \frac{z_1}{2} J x_2^2. \quad (1.28)$$

Для свободной энергии системы находим

$$F = \frac{U_N - ST}{N} = \frac{z_1}{2} J x_2^2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.29)$$

Соотношение (1.29) определяет зависимость свободной энергии от концентрации, которая находится в полном соответствии с результатами приближения Вейсса – Брэгга – Вильямса (1.14), так что вариация состояний одного узла в методе Кикучи приводит к приближению молекулярного среднего поля.

Для построения приближения следующего порядка необходимо,

помимо конфигураций отдельных решеточных узлов, рассмотреть конфигурации их пар (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Конфигурации пар решеточных узлов

Конфигурация	Вероятность конфигурации	Число эквивалентных конфигураций β_i
0 – 0	y_1	1
1 – 0 0 – 1	y_2	2
1 – 1	y_3	1

Как и вероятности x_i , вероятности y_i не независимы, а связаны друг с другом и с вероятностями x_i нормировочными соотношениями (1.20)

$$y_1 + y_2 = x_1, \quad y_2 + y_3 = x_2. \quad (1.30)$$

Конструирование ансамбля при фиксированных значениях вероятностей x_i и y_j проведем сначала для одномерной решетки. В этом случае на каждом шаге процедуры построения ансамбля в $x_1 L$ системах последний добавленный узел находится в состоянии x_1 , а в $x_2 L$ системах – в состоянии x_2 . Среди $x_1 L$ систем имеется $y_1 L$ систем, у которых последняя добавленная связь находится в состоянии y_1 , и $y_2 L$ систем, у которых последняя добавленная связь находится в состоянии y_2 . Аналогичным образом среди оставшихся $x_2 L$ систем имеется $y_2 L$ систем, у которых последняя добавленная связь находится в состоянии y_2 , и $y_3 L$ систем, у которых последняя добавленная связь находится в состоянии y_3 . Таким образом, полный комбинаторный фактор оказывается равным

$$g(x_i; y_j) = \frac{(x_1 L)!(x_2 L)!}{(y_1 L)!(y_2 L)!^2 (y_3 L)!} = \frac{X_L}{Y_L}, \quad (1.31)$$

где

$$Y_L = \prod_{i=1}^3 (y_i L)!^{\beta_i}, \quad (1.32)$$

и выражение для энтропии принимает вид

$$S(x_i; y_i) = k_B \left(\sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right). \quad (1.33)$$

Конкретная реализация описанной процедуры зависит от геометрических особенностей решетки. В качестве примера рассмотрим плоскую квадратную решетку. В этом случае добавление решеточного узла A приводит к добавлению двух новых связей (рис. 1.1). Если считать эти связи независимыми, что эквивалентно добавлению не одного, а двух решеточных узлов A' и A'' , то комбинаторный фактор этой процедуры будет равен $(X_L / Y_L)^2$. При этом очевидно, что реально добавленные связи не являются независимыми и из пар таких связей следует отобрать только те, которые обеспечивают одинаковое состояние добавляемых решеточных узлов $A = A' = A''$ (рис. 1.2). Последнее обстоятельство может быть учтено введением в комбинаторный фактор специального

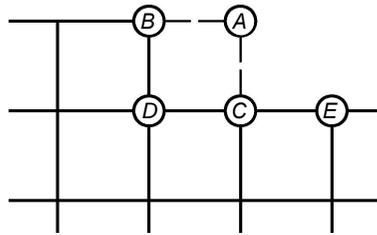


Рис. 1.1. Схема конструирования плоской квадратной решетки

добавляемые узлы являются независимыми. В этом случае искомый корректирующий множитель равен $X_L / L!$. Таким образом, окончательное выражение для комбинаторного фактора системы принимает вид

$$g(x_i; y_i) = \frac{X_L^3}{Y_L^2 L!}. \quad (1.34)$$

В общем случае произвольной решеточной системы с числом ближайших соседей z_1 соотношение (1.34) может быть переписано как [34]

обстоятельство может быть учтено введением в комбинаторный фактор специального корректирующего множителя. В случае двух- и трехмерных систем точное значение такого корректирующего множителя неизвестно, но для его приближенного вычисления можно предположить [50], что

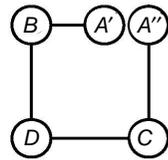


Рис. 1.2. Независимое добавление связей CA' и CA'' . Каждая из добавленных связей имеет заданную конфигурацию

$$g(x_i; y_i) = \frac{X_L^{z_1-1}}{Y_L^{z_1/2} (L!)^{(z_1/2)-1}}. \quad (1.35)$$

Это позволяет представить энтропию системы в виде

$$S(x_i; y_i) = k_B \left((z_1 - 1) \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - \frac{z_1}{2} \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right). \quad (1.36)$$

Для рассматриваемого приближения внутренняя энергия в расчете на решеточный узел может быть записана, согласно (1.5),

$$U_N = \frac{z_1}{2} J y_3, \quad (1.37)$$

и окончательно для свободной энергии получаем выражение

$$F(x_i, y_i) = \frac{z_1}{2} J y_3 + k_B T \left((z_1 - 1) \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - \frac{z_1}{2} \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right). \quad (1.38)$$

Для определения равновесного значения свободной энергии следует провести минимизацию полученного соотношения. При этом можно отметить, что в силу условий нормировки (1.24) и (1.30) среди пяти величин x_i и y_j независимыми являются только две. В качестве таких независимых величин могут быть выбраны, например, x_1 и y_1 – средняя концентрация частиц на решетке и вероятность двум ближайшим узлам решетки быть занятыми частицами соответственно. При этом требование экстремальности свободной энергии относительно варьирования независимой переменной y_1 приводит к следующему соотношению для величин y_j :

$$\left(\frac{\partial(F(x_i; y_i))}{\partial y_1} \right)_{x_i} = 0 \Rightarrow \frac{y_2^2}{y_1 y_3} = \exp \left(\frac{J}{k_B T} \right). \quad (1.39)$$

Полученное выражение с точностью до переобозначения входящих в него величин совпадает с соотношением (1.19), составляющим, как было отмечено выше, основу КХП. Это позволяет сделать вывод о том, что минимизация соотношения (1.38) с учетом условий (1.24) и (1.30), налагаемых на вероятности x_i и y_j , приводит к КХП.

Для построения приближения следующего порядка необходим

последовательный учет вероятностей отдельных узлов, пар узлов, их троек и четверок [50, 51] (табл. 1.3 и 1.4). При этом добавление узла A должно проводиться таким образом, чтобы доля конфигурации квадрата $ABDC$ в ансамбле составляла z_i , а углов BDC и ACE – w_i .

Таблица 1.3

Конфигурации трехузельных кластеров

Конфигурация	Вероятность конфигурации	Число эквивалентных конфигураций δ_i
1 1 - 1	w_1	1
1 0 1 - 0 1 - 1	w_2	2
1 0 - 1	w_3	1
1 0 0 - 0 0 - 1	w_1	2
0 1 - 0	w_2	1
0 0 - 0	w_3	1

Таблица 1.4

Конфигурации четырехузельных кластеров

Конфигурация	Вероятность конфигурации	Число эквивалентных конфигураций γ_i
1 - 1 1 - 1	z_1	1
1 - 1 1 - 0	z_2	4

1 - 1 0 - 0	z_3	4
1 - 0 0 - 1	z_1	2
1 - 0 0 - 0	z_2	4
0 - 0 0 - 0	z_3	1

Как и при рассмотрении двухузельных конфигураций, заменим исходный узел A двумя узлами A' и A'' , входящими соответственно в кластеры $BDCA'$ и ECA'' (рис. 1.3). Считая включение в решетку узлов A' и A'' независимыми процедурами, для соответствующего комбинаторного фактора можно записать

$$\frac{W_L}{Z_L} \times \frac{Y_L}{W}, \quad W_L = \prod_{i=1}^6 (w_i L)^{\delta_i}, \quad (1.40)$$

$$Z_L = \prod_{i=1}^6 (z_i L)^{\gamma_i}.$$

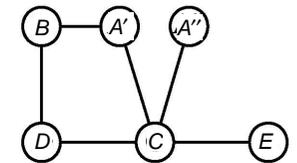


Рис. 1.3. Независимое добавление узлов A' и A'' . Построенный квадрат $BDCA'$ и угол ECA'' – заданные конфигурации с вероятностями z_i и w_j

Ошибка! Ошибка связи. Зависимость же состояний узлов A' и A'' ($A = A' = A''$) определяется введением в комбинаторный фактор корректирующего множителя, вычисляемого в предположении, что конфигурации связей CA' и CA'' являются независимыми друг от друга. Это позволяет получить для комбинаторного фактора окончательное выражение

$$g(x_i; y_j; z_k) = \frac{W_L}{Z_L} \times \frac{Y_L}{W_L} \div \frac{X_L}{Y_L} = \frac{Y_L^2}{X_L Z_L}, \quad (1.41)$$

так что энтропия системы принимает вид

$$S(x_i; y_j; z_k) = k_B \left(-\sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + 2 \sum_{j=1}^3 \beta_j y_j \ln y_j - \sum_{k=1}^6 \gamma_k z_k \ln z_k \right). \quad (1.42)$$

Приведенные результаты для плоской квадратной решетки совпадают с результатами, полученными Крамерсом и Ванье [52] с помощью матричного подхода. Неполный же учет конфигураций четверок узлов приводит к результатам, эквивалентным приближению Янга – Ли – Хилла [47–49].

Таким же образом можно рассмотреть решеточный флюид на треугольной, простой кубической и гранцентрированной решетках [50]. При рассмотрении решеточных систем «антиферромагнитного» типа возникают дополнительные математические трудности [50, 51, 53, 54], связанные с существованием различных упорядоченных фаз, что требует разбиения исходной решетки на систему подрешеток.

Определение равновесных характеристик решеточной системы в методе Кикучи сводится к решению системы алгебраических уравнений для вероятностей образования кластеров заданных конфигураций, получаемых при минимизации свободной энергии. В случае кластеров высоких размерностей получается система нелинейных алгебраических уравнений высокой степени и применение стандартного алгоритма Ньютона оказывается затруднительным, а в ряде физически интересных случаев попросту невозможным в силу проблем, связанных с дифференцированием и обращением матриц. Для решения получаемых систем нелинейных алгебраических уравнений в [55, 56] была предложена специальная итерационная процедура, учитывающая свойства их симметрии.

Другой способ преодоления отмеченных трудностей был предложен в [57]. Он основан на том, что число варьируемых параметров в выражении для энтропии, как правило, существенно больше, чем в выражении для внутренней энергии (см., например, соотношения (1.36) и (1.37)). В результате минимизация свободной энергии по переменным, не представленным в выражении для внутренней энергии, эквивалентна максимизации энтропии, и все входящие в выражение для свободной энергии параметры могут быть разделены на «энергетические» и «энтропийные». Система уравнений, полученная в результате варьирования по «энтропийным» параметрам, может рассматриваться в качестве дополнительных уравнений связи между ними. Таким образом, имеется принципиальная возможность, путем решения этой системы

уравнений, получить выражение для свободной энергии, зависящее только от «энергетических» параметров. Тем не менее система уравнений нелинейная и в общем случае может быть решена только численно. Но даже если имеется возможность получить аналитическое решение, результирующее выражение для энтропии, а следовательно, и свободной энергии становится чрезвычайно сложным, что затрудняет его дальнейшее использование.

Для преодоления отмеченных трудностей в [57] было предложено разложить все «энтропийные» параметры в ряды по степеням кумулянтов «энергетических» параметров. При этом исходная система уравнений для «энтропийных» параметров сведется к системе уравнений для коэффициентов кумулянтного разложения, которая может быть легко решена. Окончательное выражение для энтропии представляет собой полином некоторого порядка от кумулянтов «энергетических» переменных.

Описанный подход представляет собой, по сути дела, двухступенчатую аппроксимацию, поскольку ставит целью отыскание приближенного аналитического решения системы уравнений, полученных с помощью приближенного метода вариации кластеров Кикучи. В дальнейшем оказалось возможным применить рассмотренную процедуру непосредственно к полному выражению для энтропии [58].

В своей первоначальной интерпретации метод Кикучи весьма сложен для применения при рассмотрении кластеров высоких размерностей. Поэтому рядом исследователей предложены различные его формулировки и обобщения [59–66]. Так, например, Баркеру [59] удалось переформулировать метод Кикучи, исходя из соображений, аналогичных квазихимическому приближению. Полученные им соотношения отличаются относительной вычислительной простотой, но не могут быть строго математически доказаны. Морита [60, 61] получил метод вариации кластеров, исходя из обобщенного кумулянтного разложения энтропии. Это позволило ему обобщить метод вариации кластеров на случай взаимодействия соседей произвольного порядка (первоначальное обобщение метода на случай взаимодействия вторых и третьих соседей было проведено самим Кикучи в работе [50]). Позднее, при исследовании вопросов, связанных с математической сходимостью метода вариации кластеров [63], было показано, что кумулянтное разложение Мориты является примером обратного преобразования Мебиуса [64, 65], что позволило дать концептуально ясную и математически простую

формулировку рассматриваемого метода. Весьма интересная интерпретация метода, основанная на введении исправленного корреляционного фактора, предложена и самим его автором [66].

1.4. Метод ренормгруппы

Еще одним приближенным методом, позволяющим реализовать процедуру последовательного уточнения результатов, является метод ренормгруппы (РГ) [67–73].

В основе развитого в работах [67, 68] метода РГ в действительном пространстве лежит разбиение исходной решетки на группы ячеек, каждая из которых содержит L узлов. При этом решетка, составленная из этих ячеек, может иметь как геометрию исходной решетки с параметром, увеличенным в $L^{1/d}$ раз (d – размерность системы), так и отличную от исходной [69]. Каждой из ячеек приписывается число заполнения N_α , которое принимает значения 0 или 1 в соответствии со следующим правилом:

$$N_\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \text{sign} \left(\sum_{i=1}^L (2n_i - 1) \right) \right), \quad (1.43)$$

где L – нечетное число.

Для четных L необходимо отдельно рассмотреть случай, когда аргумент функции sign обращается в нуль. В этом случае, если для ячейки α с конфигурацией $\{n_1, n_2, \dots, n_L\}$ число заполнения выбирается равным N_α , то для ячейки β с конфигурацией $\{1 - n_1, 1 - n_2, \dots, 1 - n_L\}$ принимают $N_\beta = 1 - N_\alpha$.

РГ-преобразование позволяет сократить число переменных, определяющих состояние системы: вместо набора N чисел заполнения $\{n_i\}$ оно определяется набором N/L чисел $\{N_\alpha\}$ и описывается распределением

$$\exp[\beta H(\{N_\alpha\}) + \beta g] = \sum_{\{n_i\}} P(\{N_\alpha\}; \{n_i\}) \exp[\beta H(\{n_i\})], \quad (1.44)$$

где $H(\{n_i\})$ – гамильтониан системы:

$$H(\{n_i\}) = J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i; \quad (1.45)$$

g – корректирующий член; $\langle ij \rangle$ обозначает суммирование по всем парам ближайших соседей; μ – химический потенциал системы; $H(\{N_\alpha\})$ – ренормализованный гамильтониан системы ячеек; $P(\{N_\alpha\}; \{n_i\})$ – весовой множитель, обладающий следующими свойствами:

$$P(\{N_i\}; \{n_i\}) \geq 0 \quad \text{и} \quad \sum_{\{N_i\}} P(\{N_i\}; \{n_i\}) = 1. \quad (1.46)$$

При выборе числа заполнения ячейки в соответствии с соотношением (1.43) весовой множитель $P(\{N_\alpha\}; \{n_i\})$ равен

$$P(\{N_\alpha\}; \{n_i\}) = \prod_\alpha \frac{1}{2} \left[1 + (2N_\alpha - 1) \text{sign} \left(\sum_{i=1}^L (2n_i - 1) \right) \right]. \quad (1.47)$$

Подобно числам заполнения он принимает значения 0 либо 1.

Основная идея РГ-метода состоит в том, что гамильтониану $H(\{N_\alpha\})$ приписывают свойства, которыми обладает исходный гамильтониан (1.45):

$$H(\{N_\alpha\}) = \mathcal{J} \sum_{\langle \alpha\beta \rangle} N_\alpha N_\beta - \mathcal{K} \sum_\alpha N_\alpha, \quad (1.48)$$

где \mathcal{J} и \mathcal{K} – ренормализованные значения энергии взаимодействия частиц и химического потенциала соответственно. Связь между исходными и ренормализованными значениями величин может быть установлена на основе уравнения (1.44):

$$\begin{aligned} \mathcal{J} N_\alpha N_\beta - \mathcal{K} (N_\alpha + N_\beta) + \beta g &= \\ = \ln \sum_{\{n_i\}} P(\{N_i\}; \{n_i\}) \exp[\beta H(\{n_i\})] &= \Psi_{N_\alpha, N_\beta}, \end{aligned} \quad (1.49)$$

где суммирование проводится по всем возможным конфигурациям $\{n_i\}$, отвечающим фиксированным значениям $N_{\alpha, \beta}$. Решением уравнения (1.49) является система ренормализационных соотношений

$$\begin{aligned} \beta g &= \Psi_{0,0}, \quad \beta \mathcal{K} = \Psi_{0,0} - \Psi_{0,1}, \\ \beta \mathcal{J} &= \Psi_{1,1} + \Psi_{0,0} - 2\Psi_{0,1}. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Как было показано в работе [67], свободная энергия решеточного флюида может быть оценена с помощью ряда последовательных РГ-преобразований исходного гамильтониана:

$$F(J; \mu) = \sum_{m=0}^n L^{-m} g(\mathcal{J}_m^0; \mathcal{J}_m^0) + F(\mathcal{J}_n^0; \mathcal{J}_n^0) L^{-n}, \quad (1.51)$$

где $\mathcal{J}_m^0(\mathcal{J}_{m-1}^0; \mathcal{J}_{m-1}^0)$ и $\mathcal{J}_m^0(\mathcal{J}_{m-1}^0; \mathcal{J}_{m-1}^0)$ являются параметрами m -го РГ-преобразования, $\mathcal{J}_0^0 = J$, $\mathcal{J}_0^0 = \mu$.

Одним из наиболее важных свойств РГ-преобразования является наличие неподвижной точки ($\mathcal{J}^0 = J$ и $\mathcal{J}^0 = \mu$) в системе ренормализационных уравнений (1.50). Положение этой точки определяет положение критической точки гамильтониана (1.45) (за исключением тривиального случая $J = \mu = 0$). Все неподвижные точки системы ренормализационных уравнений (1.50) находятся на линии $\mu = J/2$. Для определения устойчивости неподвижной точки (J_c, μ_c) необходимо изучить свойства РГ-преобразования в этой точке. В окрестности произвольной неподвижной точки РГ-преобразование может быть линеаризовано [70–72]:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= T_{\mu\mu} T_{\mu J} (J - J_c), \\ J_1 - J_c &= T_{J\mu} \mu + T_{JJ} (J - J_c), \end{aligned} \quad (1.52)$$

где $T_{\alpha\beta}$ представляют собой элементы матрицы линейного отклика параметров \mathcal{J}^0 и \mathcal{J}^0 ренормализованного гамильтониана на малые изменения начальных параметров J и μ в окрестности фиксированной точки. Данная матрица имеет два собственных значения λ_J и λ_μ . Критическая точка определяется из условия $\lambda_{J,\mu} > 1$ (неустойчивая фиксированная точка). Собственные значения матрицы \mathbf{T} связаны с критическими экспонентами решеточного флюида на двухмерных решетках, описывающих поведение теплоемкости в окрестности критической точки (α) и отклик критической температуры на внешнее силовое поле (δ) [72, 73]:

$$\alpha = 2 - \ln L / \ln \lambda_J, \quad (1.53)$$

$$\delta = \ln \lambda_\mu / (\ln L - \ln \lambda_\mu). \quad (1.54)$$

При использовании РГ-преобразования для решеточного флюида с отталкиванием необходимо учитывать разбиение системы на подрешетки. В этом случае имеется два различных способа проведения РГ-преобразования: ячеестое и подрешеточное. В первом случае исходная решетка разбивается на блоки, содержащие узлы,

относящиеся к различным подрешеткам. Из этих блоков формируются кластеры. Новая решетка, составленная из кластеров, имеет подрешеточную структуру, подобную исходной. Во втором случае формируются два типа блоков, каждому из которых принадлежат решеточные узлы только одной из подрешеток [70].

Применение РГ-метода к двух- и трехмерным решеткам различных типов показало [69, 71–73], что точность получаемых результатов возрастает с увеличением размеров рассматриваемых кластеров. Однако этот рост не является монотонным, и можно сделать вывод о том, что размер кластера не является единственным параметром, всецело определяющим точность метода. Сопоставление результатов РГ-метода при использовании кластеров различных типов с имеющимися точными результатами для плоских решеток [71, 72] показало, что помимо размеров кластера существенное влияние на точность результатов оказывает его симметрия, а для систем антиферромагнитного типа – и способ проведения РГ-преобразования. В последнем случае более предпочтительным оказался ячеестый тип преобразований. Это позволило сформулировать набор некоторых эмпирических правил, полезных при выборе кластеров для РГ-преобразования [72]. Так, предпочтительным кластером для РГ-преобразования является кластер:

- содержащий нечетное число решеточных узлов;
- обладающий всеми элементами симметрии исходной решетки;
- содержащий большое число межблочных взаимодействий.

Для кластеров с большим числом узлов последнее означает, что оптимальным является кластер с изломанным периметром.

Что же касается зависимости точности результатов от числа узлов в кластере, то для плоской квадратной решетки относительная ошибка при определении критической температуры $\varepsilon(L)$ может быть приблизительно описана соотношением [72]

$$\varepsilon(L) \approx 1,90L^{-1,8}.$$

Один из наиболее точных методов изучения равновесных и структурных свойств решеточных систем, основанный на самосогласованном решении уравнения Орштейна – Цернике [74], был предложен в работах [75–79]. Термодинамические величины, определенные на основе самосогласованного приближения Орштейна – Цернике, в пределах 0,2% согласуются с наилучшими оценками,

полученными с помощью степенных разложений. Вместе с тем необходимо отметить, что использование этого метода требует решения дифференциальных уравнений в частных производных, что является уже само по себе достаточно серьезной вычислительной задачей, и, более того, такой подход оказывается в полной мере применимым только к трехмерным решеточным системам. В частности, с его помощью не удастся обнаружить фазовых переходов в двухмерных системах [77].

1.5. Построение замкнутых приближений на основе перенормированных диаграммных разложений

1.5.1. Базисная система и перенормированные функции Майера

Стандартным приемом, широко используемым при построении приближенных методов анализа свойств решеточных систем, является введение среднего поля [80], величина которого может как быть одинаковой для всех узлов решетки (метод молекулярного среднего поля), так и определяться состоянием решеточного узла и его ближайшего окружения (квазихимическое приближение, метод самосогласованного корреляционного поля [46] и др.).

Рассмотрим новый способ построения среднего поля. С этой целью введем так называемую базисную систему, определяемую одночастичными средними потенциалами $\phi_j(n_i)$, описывающими взаимодействие частицы ($n_i = 1$) или вакансии ($n_i = 0$), занимающей узел i , с узлом j [81–83]. Потенциальная энергия такой системы может быть записана как

$$U_N^{(0)} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \phi_j(n_i) = \sum_{i=1}^N \sum_k z_k \phi^{(k)}(n_i), \quad (1.55)$$

где принимается, что $\phi_j(n_i) = 0$, т. е. взаимодействие частицы или вакансии самой с собой отсутствует, и $\phi_j(n_i) = \phi^{(k)}(n_i)$, если узлы i и j являются соседями k -го порядка; z_k – k -е координационное число.

Равновесные характеристики системы определяются статистической суммой (1.8), которая может быть тождественно представлена как

$$\begin{aligned} Q_N &= \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \left\{ \exp(-\beta U_N) \right\} = \\ &= Q_N^{(0)} \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \left\{ \exp\left(-\beta(U_N - U_N^{(0)})\right) \frac{\exp(-\beta U_N^{(0)})}{Q_N^{(0)}} \right\} = \\ &= Q_N^{(0)} \left\langle \exp\left(-\beta(U_N - U_N^{(0)})\right) \right\rangle_0 = Q_N^{(0)} Q_N^{(d)}, \end{aligned} \quad (1.56)$$

где $Q_N^{(0)}$ и $Q_N^{(d)}$ – статистическая сумма базисной системы и диаграммная часть статистической суммы соответственно:

$$\begin{aligned} Q_N^{(0)} &= \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \left\{ \exp(-\beta U_N^{(0)}) \right\}, \\ Q_N^{(d)} &= \left\langle \exp\left(-\beta(U_N - U_N^{(0)})\right) \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Последнее выражение ниже представлено в диаграммной форме, что объясняет ее название. Угловые скобки с индексом 0 означают усреднение по состояниям базисной системы, функции распределения которой ввиду одночастичной структуры ее потенциальной энергии могут быть записаны в виде произведения средних концентраций частиц и вакансий [81, 83]:

$$\left\langle A_{ijkl} \right\rangle_0 = \sum_{i,j,k,K} A_{ijkl} c_i c_j c_k K. \quad (1.58)$$

Здесь индексы i, j, k, \dots используются для обозначения как узлов решетки, так и чисел их заполнения, поэтому суммирование в (1.58) проводится и по узлам, и по числам их заполнения при учете условия (1.4). Концентрации частиц и вакансий на решетке определяются соотношениями (1.10).

В силу одночастичности потенциальной энергии базисной системы соответствующая ей статистическая сумма факторизуется [83]:

$$Q_N^{(0)} = \text{Sp}_{\{n_1, K, n_2\}} \left\{ \exp(-\beta U_N^{(0)}) \right\} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp\left[-\beta \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \phi_j(n_i)\right] =$$

$$= \left[\prod_{n_i=0}^1 \left(\frac{Q_{n_i}}{c_{n_i}} \right)^{c_{n_i}} \right]^N, \quad (1.59)$$

где

$$Q_{n_i} = \exp \left[-\beta \left(\sum_{j=1}^N \varphi_j(n_i) \right) \right]. \quad (1.60)$$

При подсчете числа эквивалентных состояний в соотношении (1.59) использована «усеченная» формула Стирлинга $n! \cong n^n$ (см. соотношения (1.11) и (1.12)).

Диаграммную часть статистической суммы можно представить как

$$\begin{aligned} Q_N^{(d)} &= \left\langle \exp \left(-\beta \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} n_i n_j - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \varphi_j(n_i) \right) \right) \right\rangle_0 = \\ &= \left\langle \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j)) \right) \right\rangle_0 = \\ &= \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j<i}^N (1 + f_{ij}^{(k)}(n_i; n_j)) \right\rangle_0, \end{aligned} \quad (1.61)$$

где $f_{ij}^{(k)}(n_i; n_j)$ – перенормированные функции Майера для узлов i и j , являющихся соседями k -го порядка:

$$\begin{aligned} f_{ij}^{(k)}(n_i; n_j) &= \exp \left\{ -\beta (J_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j)) \right\} - 1 = \\ &= \exp \left\{ -\beta (J_k n_i n_j - \varphi^{(k)}(n_i) - \varphi^{(k)}(n_j)) \right\} - 1. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Раскрывая двойное произведение в (1.61), представим диаграммную часть статистической суммы в виде

$$Q^{(d)} = 1 + \left\langle \sum_{j<i=1}^N f_{ij} \right\rangle_0 + \left\langle \sum_{j<i<k}^N f_{ij} f_{jk} \right\rangle_0 + \left\langle \sum_{j<i<k<l}^N f_{ij} f_{kl} \right\rangle_0 + \dots \quad (1.63)$$

Построенный ряд допускает наглядную геометрическую интерпретацию, в которой каждому его члену ставится в соответствие диаграмма (граф), состоящая из соответствующих

функциям f_{ij} линий (связей), соединяющих узлы решетки i и j . Узлы решетки являются вершинами диаграмм, которые могут быть заполненными, если выполняется суммирование по их состояниям, или открытыми в противоположном случае. Тип каждой связи определяется степенью соседства узлов i и j . Как и в случае диаграммного разложения по функциям Майера [35], диаграммы могут быть разделены на несвязанные, приводимо и неприводимо связанные. Узлом диаграммы назовем вершину, обладающую тем свойством, что если разрезать сходящиеся в ней связи, то диаграмма распадается на несвязанные части. Диаграммы, имеющие, по меньшей мере, один узел, называются приводимо связанными, а не имеющие – неприводимо связанными.

Процедура усреднения диаграммы по состояниям базисной системы согласно правилу (1.58), а именно, суммированием по узлам решетки, приводит к возникновению весового коэффициента (веса) диаграммы, равного числу способов размещения диаграммы на решетке. Вес определяется геометрическими свойствами как диаграммы, так и самой решетки. Вычисление весовых коэффициентов сводится к решению комбинаторных задач. Для диаграмм низших порядков, не содержащих большого числа вершин и связей, эти задачи решаются сравнительно просто [82].

После того как выбран определенный тип диаграммы, состоящей из l связей и s вершин, и получено его графическое представление, вычисление весовых коэффициентов сводится к следующим операциям:

А. Выявляем все топологически эквивалентные связи в диаграмме, обозначаемые латинскими буквами a, b, c, \dots . Число l_a связей данного типа назовем индексом топологической эквивалентности связи a .

Под топологически эквивалентными связями будем понимать связи одинакового типа (т. е. соединяющие вершины одного порядка соседства), принадлежащие одной и той же связанной части (для несвязанных диаграмм) и соединяющие попарно эквивалентные вершины. Последние считаются эквивалентными, если число связей каждого типа, сходящихся в одной вершине, равно аналогичному числу для второй вершины.

В. Произвольным образом задаем мнемоническую формулу построения выбранной диаграммы. Например,

$$abacdK, \quad (1.64)$$

где

$$\sum a = l_a, \quad \sum b = l_b, \quad \sum c = l_c, \quad K, \quad \sum_{\alpha} l_{\alpha} = l. \quad (1.65)$$

С. Согласно выбранной мнемонической формуле определяем:

- число способов, которыми может быть размещена на решетке первая в мнемонической формуле (1.64) связь, $-p_1$;
- число способов, которыми может быть размещена на решетке вторая связь при фиксированном положении первой, $-p_{2;1}$;
- число способов, которыми может быть размещена на решетке третья связь при фиксированных положениях первой и второй, $-p_{3;1,2}$ и т. д.

Окончательно для весового коэффициента графа $P(l, s)$ получим

$$P(l, s) = \frac{1}{\prod_{\alpha} l_{\alpha}!} p_1 p_{2;1} p_{3;2,1} K p_{n;1,2,K, n-1}. \quad (1.66)$$

В качестве примера рассмотрим вычисление веса $P(4, 4)$ четырехвершинной неприводимо связанной диаграммы на плоской квадратной решетке, входящего в следующий член ряда (1.63):

$$\langle f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} \rangle_0 = P(4, 4) \cdot \text{diag} \quad (1.67)$$

В этой диаграмме все связи эквивалентны и индекс их топологической эквивалентности равен 4. Первая связь может быть размещена на решетке $Nz_1 / 2 = 2N$ способами. Вторая, третья и четвертая связи могут быть размещены при последовательном фиксировании предыдущих 6, 2 и 1 способом соответственно. Таким образом, весовой коэффициент равен

$$P(4, 4) = \frac{1}{4!} 2N \cdot 6 \cdot 2 \cdot 1 = N. \quad (1.68)$$

Добавление к рассматриваемой диаграмме функции $f_{ik}^{(2)}$ (диагонали квадрата) приводит к умножению веса на 2, поскольку такая связь может быть введена в уже построенную диаграмму (1.67) двумя способами:

$$\langle f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)} \rangle_0 = 2N \cdot \text{diag} \quad (1.69)$$

В то же время добавление двух функций $f_{ik}^{(2)}$ и $f_{jl}^{(2)}$ не меняет

веса диаграммы, поскольку множитель 2, возникающий при размещении первой диагонали в уже построенном квадрате, сокращается с индексом топологической эквивалентности 2! вследствие наличия в графе двух эквивалентных связей между узлами, являющимися вторыми соседями:

$$\langle f_{ij}^{(1)} f_{jk}^{(1)} f_{kl}^{(1)} f_{li}^{(1)} f_{ik}^{(2)} f_{jl}^{(2)} \rangle_0 = N \cdot \text{diag} \quad (1.70)$$

Связи между ближайшими соседями обозначаются сплошными линиями, а между вторыми – штриховыми.

В табл. 1.5 приведены основные типы решеток, изучаемых в дальнейшем, и весовые коэффициенты некоторых диаграмм на этих решетках. Как и в соотношениях (1.69)–(1.70), связи между ближайшими соседями показаны сплошными линиями, а между вторыми – пунктирными.

Таблица 1.5
Геометрия основных типов решеток и весовые коэффициенты некоторых диаграмм на этих решетках

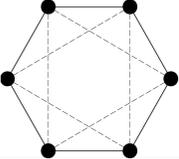
Тип диаграммы	Тип решетки		
	Плоская квадратная (КВ) решетка ($z_1 = z_2 = 4$)	Простая кубическая (ПК) решетка ($z_1 = 6, z_2 = 12$)	Объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка ($z_1 = 8, z_2 = 6$)
	2N	3N	4N
	2N	6N	3N
	4N	12N	12N

	N	$3N$	$18N$
	$2N$	$6N$	$12N$

Продолжение табл. 1.5

Тип диаграммы	Тип решетки	
	Плоская треугольная (ТР) решетка ($z_1 = z_2 = 6$)	Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка ($z_1 = 12, z_2 = 6$)
	$3N$	$6N$
	$3N$	$3N$
	$6N$	$12N$
	$2N$	$8N$
	$3N$	$18N$
	$3N$	$12N$
	$3N$	$36N$
	$3N$	$21N$
	—	$2N$

Окончание табл. 1.5

Тип решетки	
Тип диаграммы	Плоская шестиугольная (ШГ) решетка ($z_1 = 3, z_2 = 6$)
	
	$1,5N$
	$3N$
	$3N$
	$3N$
	$3N$
	$0,5N$

1.5.2. Диаграммное разложение свободной энергии и принцип минимальной восприимчивости

С учетом соотношения (1.56) для свободной энергии системы в расчете на один решеточный узел (1.13) получим

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (1.71)$$

где $F^{(0)}$ и $F^{(d)}$ – базисная и диаграммная части свободной энергии:

$$F^{(0)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(0)} = -k_B T \left(c_0 \ln \frac{Q_0}{c_0} + c_1 \ln \frac{Q_1}{c_1} \right), \quad (1.72)$$

$$F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(d)}. \quad (1.73)$$

Перегруппирование рядов, связанное с операцией логарифмирования при переходе от конфигурационного интеграла к свободной энергии, представляет сложную операцию. Для ее упрощения воспользуемся приемом, предложенным в работе [84]. Записывая уравнение (1.73) в форме

$$Q_N^{(d)} = \exp[-\beta N F^{(d)}] = 1 - \beta N F^{(d)} + \frac{1}{2!} (-\beta N F^{(d)})^2 + K, \quad (1.74)$$

находим, что диаграммное разложение $F^{(d)}$ может быть построено путем отбора из (1.63) диаграмм с линейными по N весовыми коэффициентами.

Использование перенормированных функций вида (1.62) дает преимущества по сравнению с обычными функциями Майера. При определенном выборе средних потенциалов, содержащихся в этих функциях, можно обеспечить улучшение сходимости разложения свободной энергии. Подобное перенормирование межчастичного взаимодействия в методе условных распределений позволило впервые с единых позиций рассмотреть все фазовые переходы первого рода (кристалл – жидкость, жидкость – газ, кристалл – газ) в молекулярных системах [80, 84, 85].

Введение средних потенциалов позволяет переформулировать исходную однокомпонентную задачу в терминах двухкомпонентной. Обычные функции Майера определены соотношением (1.62) при $\varphi = 0$ и равны 0, если один из узлов i или j вакантен. В общем случае средний потенциал для вакансий $\varphi_i(0)$ не равен нулю, и уравнение (1.62) определяет три функции для каждой пары узлов решетки. Это как раз и соответствует функциям Майера двухкомпонентной системы.

Построенное разложение свободной энергии решеточной системы является формально точным и не зависит от выбора средних потенциалов базисной системы. Вместе с тем каждый его член, кроме первого, отвечающего предельному случаю невзаимодействующего (ленгмюровского) газа, зависит от выбора средних потенциалов. Последним обстоятельством можно воспользоваться для построения процедуры конструирования средних потенциалов в соответствии с принципом минимальной восприимчивости свободной энергии к варьированию средних потенциалов [83]. Для этого потребуем, чтобы и в случае, когда удерживаются не все члены разложения свободной

энергии, ее вариационные производные по средним потенциалам обращались в нуль. Это требование эквивалентно условию экстремальности удерживаемой части свободной энергии по отношению к выбору средних потенциалов.

1.5.3. Квазихимическое и обобщенное квазихимическое приближения

В качестве первого приближения рассмотрим свободную энергию базисной системы и вклады двухвершинных графов. Выражение (1.71) для свободной энергии принимает вид [81, 83]

$$F = -k_B T \left(c_0 \ln \frac{Q_0}{c_0} + c_1 \ln \frac{Q_1}{c_1} \right) - k_B T \left(\frac{z_1}{2} \bullet \bullet + \frac{z_2}{2} \bullet \bullet + K \right). \quad (1.75)$$

Для удобства дальнейших вычислений введем обозначения

$$\exp(-\beta \phi^{(k)}(n_i)) = X_{n_i}^{(k)}, \quad \exp(-\beta J_k n_i n_j) = W_{n_i n_j}^{(k)}, \\ W_{00}^{(k)} = W_{10}^{(k)} = W_{01}^{(k)} = 1, \quad W_{11}^{(k)} = \exp(-\beta J_k) = W_k, \quad (1.76)$$

позволяющие записать перенормированные функции Майера (1.62) как

$$f_{ij}^{(k)} = \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{(k)} X_j^{(k)}} - 1, \quad i = 0, 1. \quad (1.77)$$

С учетом соотношений (1.60) для свободной энергии (1.75) получим

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_k z_k \ln X_i^{(k)} \right) - \sum_k \frac{z_k}{2} \sum_{i,j=0}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{(k)} X_j^{(k)}} - 1 \right). \quad (1.78)$$

Для определения средних потенциалов базисной системы, в соответствии со сформулированным в предыдущем разделе вариационным условием, необходимо продифференцировать выражение (1.78) относительно последних и приравнять производные нулю. В силу соотношений (1.76) соответствующая производная может быть записана как

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_i^{(k)}} = -\beta X_i^{(k)} \frac{\partial F}{\partial X_i^{(k)}} = 0, \quad (1.79)$$

откуда следует, что вместо производной по средним потенциалам может быть вычислена производная свободной энергии по величинам $X_i^{(k)}$.

Производная соотношения (1.78) по $X_i^{(k)}$ приводит к уравнению

$$-c_i \frac{z_k}{X_i^{(k)}} + c_i \frac{z_k}{\left(X_i^{(k)}\right)^2} \sum_{j=0}^1 c_j \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_j^{(k)}} = 0, \quad (1.80)$$

которое может быть записано в форме

$$X_i^{(k)} = \sum_{j=0}^1 \frac{W_{ij}^{(k)} c_j}{X_j^{(k)}}. \quad (1.81)$$

Система уравнений (1.81) показывает, что средние потенциалы для различных соседей не зависят друг от друга и их радиус действия такой же, как и для прямого взаимодействия, поскольку при $J_k = 0$ $W_{ij}^{(k)} = 1$ и $X_i^{(k)} = 1$, т. е. $\phi^{(k)}(i) = 0$.

Решение системы уравнений (1.81) будем искать в виде

$$X_1^{(k)} = \eta_k X_0^{(k)}, \quad (1.82)$$

что позволяет записать систему уравнений (1.82) как

$$\begin{cases} \left(X_0^{(k)}\right)^2 \eta_k = c_0 \eta_k + c_1, \\ \left(X_0^{(k)}\right)^2 \eta_k = c_0 + c_1 W_k / \eta_k. \end{cases} \quad (1.83)$$

Исключение из этой системы уравнений $X_0^{(k)}$ приводит к квадратному уравнению относительно η_k [81]:

$$\eta_k^2 c_0 + (c_1 - c_0) \eta_k - c_1 W_k = 0. \quad (1.84)$$

В силу обозначений (1.76) и (1.82) физический смысл имеет лишь положительный корень уравнения (1.84):

$$\eta_k = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W_k}. \quad (1.85)$$

Из соотношения (1.82) и первого уравнения системы (1.83) следует

$$X_i^{(k)} = (\eta_k)^i \sqrt{c_0 + (c_1 / \eta_k)}. \quad (1.86)$$

При учете взаимодействия только между ближайшими соседями в соотношениях (1.80)–(1.86) $k = 1$, и эти соотношения представляют собой стандартный вариант квазихимического приближения (КХП). Для $J_k \neq 0$ при $k \geq 2$ они могут рассматриваться как обобщение этого приближения. Такое обобщенное квазихимическое приближение (ОКХП) позволяет исследовать, по крайней мере с качественной точки зрения, решеточные системы с произвольным радиусом взаимодействия.

Деление обеих частей уравнения (1.81) на $X_i^{(k)}$ и использование условий нормировки для концентраций частиц и вакансий

$$c_1 + c_0 = 1 \quad (1.87)$$

позволяет записать

$$\sum_{j=0}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{(k)} X_j^{(k)}} - 1 \right) c_j = 0, \quad (1.88)$$

откуда следует, что диаграммы, содержащие свободную вершину (т. е. вершину, связанную только с одной другой вершиной), при усреднении по состояниям этой вершины не дают вклад в разложение свободной энергии. Очевидно, что рассматриваемые при построении ОКХП двухвершинные диаграммы являются именно такими диаграммами и в этом приближении диаграммная часть свободной энергии равна нулю, а свободная энергия исходной системы определяется свободной энергией базисной системы.

Тем не менее при таком определении свободной энергии опосредованно, через средние потенциалы, учтен большой класс диаграмм со свободными вершинами, которые при разложении свободной энергии по стандартным функциям Майера отличны от нуля. Перенормировка функций Майера с помощью средних потенциалов позволяет сделать равными нулю вклады всех диаграмм со свободными вершинами. Этим объясняется тот факт, что уже квазихимическое приближение приводит к удовлетворительным полуколичественным результатам для свободной энергии и химического потенциала решеточной системы. Однако эта аппроксимация наталкивается на трудности в описании фазовых

переходов, параметры которых, как правило, чрезвычайно чувствительны к малым вариациям названных термодинамических функций.

Так, например, в табл. 1.6 представлены значения критической температуры решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на плоских шестиугольной (ШГ), квадратной (КВ) и треугольной (ТР) решетках и на объемных простой кубической (ПК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решетках и проведено их сравнение с точными значениями критической температуры или наилучшей ее оценкой.

Таблица 1.6
Значение критической температуры $k_B T_c / J$
для решеток различных типов

Тип решетки	КХП	Точное значение (или наилучшая оценка)	Относительная погрешность
ШГ	0,455 12	0,379 66	0,198 76
КВ	0,721 35	0,567 3	0,271 55
ТР	1,233 15	0,910 24	0,354 75
ПК	1,233 15	1,127 7	0,093 51
ОЦК	1,738 03	1,588 32	0,094 26
ГЦК	2,742 41	2,448 81	0,119 89

Из таблицы следует, что критическая температура КХП существенно отличается от своего точного значения.

1.5.4. Самосогласованное диаграммное приближение

Для построения приближений следующих порядков необходим более полный учет межчастичных корреляций. Простейший метод такого учета состоит в рассмотрении дополнительных диаграмм в разложении свободной энергии при сохранении средних потенциалов базисной системы равными их квазихимическим значениям. Такой выбор средних потенциалов удобен, прежде всего, потому, что с его помощью удается сделать равным нулю вклад большого числа диаграмм. Это, во-первых, все диаграммы, содержащие связи, превышающие радиус действия потенциала взаимодействия, и, во-вторых, диаграммы со свободными вершинами. Однако следует отметить, что при непосредственной реализации данной стратегии

улучшение получаемых результатов происходит весьма медленно и не носит монотонного характера. Так, например, для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной решетке переход от квазихимического приближения к приближению, учитывающему вклады замкнутых диаграмм с 4, 6, 7 и 8 связями, приводит к снижению ошибки в определении критической температуры с 27 до 7%. При этом фазовые диаграммы продолжают существенно отличаться от точных результатов, полученных в [86–88]. Поэтому более предпочтительной оказывается схема самосогласованного диаграммного приближения (ССДП), в которой радиус действия средних потенциалов превосходит радиус действия потенциалов взаимодействия [81–83, 89–93].

Рассмотрим, например, решеточный флюид с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной решетке. Средние потенциалы взаимодействия для ближайших соседей примем равными их значениям в КХП. Средние же потенциалы взаимодействия вторых соседей рассмотрим в качестве малых поправок, учитывающих корреляционные эффекты. Более далекие соседи ($k > 2$) не учитываются.

В диаграммном разложении свободной энергии учтем двух-, трех- и четырехвершинные диаграммы, содержащие по одной связи между вторыми соседями:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -2 \text{ (diag)} - 4 \text{ (diag)} - 2 \text{ (diag)} - \text{ (diag)}, \quad (1.89)$$

и представим входящие в выражение (1.89) диаграммы через средние потенциалы:

$$\text{diag} = \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right), \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} \text{diag} &= \sum_{i,j,k=0}^1 c_i c_j c_k \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) \left(\frac{W_{ik}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_k^{(1)}} - 1 \right) \left(\frac{W_{kj}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_j^{(1)}} - 1 \right) = \\ &= \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) B_{ij}, \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$\text{diag} = \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j (B_{ij})^2, \quad (1.92)$$

$$\text{diag} = \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) (B_{ij})^2. \quad (1.93)$$

Суммирование по индексу k в соотношении (1.91) произведено следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^1 c_k \left(\frac{W_{ik}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_k^{(1)}} - 1 \right) \left(\frac{W_{kj}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_j^{(1)}} - 1 \right) &= \sum_{k=0}^1 c_k \frac{W_{ik}^{(1)} W_{kj}^{(1)}}{X_i^{(1)} (X_k^{(1)})^2 X_j^{(1)}} - \\ &- \sum_{k=0}^1 c_k \left(\frac{W_{ik}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_k^{(1)}} - 1 \right) - \sum_{k=0}^1 c_k \left(\frac{W_{kj}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_j^{(1)}} - 1 \right) + \sum_{k=0}^1 c_k. \end{aligned} \quad (1.94)$$

При этом второе и третье слагаемые в (1.94) равны нулю в силу (1.88). Таким образом, окончательно получим

$$\sum_{k=0}^1 c_k \left(\frac{W_{ik}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_k^{(1)}} - 1 \right) \left(\frac{W_{kj}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_j^{(1)}} - 1 \right) = B_{ij} = \text{diag}, \quad (1.95)$$

где

$$B_{ij} = \sum_{k=0}^1 c_k \left(\frac{W_{ik}^{(1)} W_{kj}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_j^{(1)} (X_k^{(1)})^2} + 1 \right), \quad (1.96)$$

а «серые» вершины диаграммы соответствуют решеточным узлам, по состояниям которых усреднение не проведено.

Аналогично в (1.92) и (1.93) проведено частичное суммирование по индексам, относящимся к двум вершинам, не связанным непосредственно друг с другом.

Подставив (1.90)–(1.93) в (1.89), можно записать диаграммную часть свободной энергии следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{F^{(d)}}{k_B T} &= -2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) \left(1 + 2B_{ij} + (B_{ij})^2 \right) - \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j (B_{ij})^2 = \\ &= -2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) (1 + B_{ij})^2 - \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j (B_{ij})^2. \end{aligned} \quad (1.97)$$

Тогда полное выражение для свободной энергии принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) - \\ &- 2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} - 1 \right) (B_{ij} + 1)^2 - \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j (B_{ij})^2. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Как и в ОКХП, при определении средних потенциалов взаимодействия для вторых соседей согласно принципу минимальной восприимчивости дифференцирование выражения (1.98) по средним потенциалам вторых соседей может быть заменено дифференцированием по $X_i^{(2)}$. При этом необходимо учесть, что величины B_{ij} зависят только от средних потенциалов взаимодействия ближайших соседей. Производная зависимости (1.98) по $X_i^{(2)}$ приводит к следующему уравнению для средних потенциалов:

$$-c_i \frac{z_2}{X_i^{(2)}} + c_i \frac{4}{(X_i^{(2)})^2} \sum_{i,j=0}^1 c_j \frac{W_{ij}^{(2)} (B_{ij} + 1)^2}{X_j^{(k)}} = 0, \quad (1.99)$$

которое для плоской квадратной решетки ($z_2 = 4$) записывается в виде

$$X_i^{(2)} = \sum_{j=0}^1 c_j \frac{J_{ij}}{X_j^{(2)}}, \quad (1.100)$$

где

$$J_{ij} = W_{ij}^{(2)} (B_{ij} + 1)^2, \quad J_{ij} = J_{ji}. \quad (1.101)$$

Эта система уравнений имеет структуру уравнений КХП (1.81), и ее решение также может быть найдено в виде (1.82):

$$X_1^{(2)} = \eta_2 X_0^{(2)}, \quad (1.102)$$

что позволяет переписать систему уравнений (1.100) следующим образом:

$$\begin{cases} (X_0^{(2)})^2 \eta_2 = J_{00} c_0 \eta_2 + J_{01} c_1, \\ (X_0^{(2)})^2 \eta_2 = J_{10} c_0 + J_{11} c_1 / \eta_2. \end{cases} \quad (1.103)$$

Исключение из этой системы уравнений $X_0^{(2)}$ приводит к квадратному уравнению для η_2 :

$$\eta_2^2 J_{00} c_0 + (c_1 - c_0) J_{01} \eta_2 - J_{11} c_1 = 0. \quad (1.104)$$

Как и в ОКХП, физический смысл имеет лишь положительный корень этого уравнения:

$$\eta_2 = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} \frac{J_{01}}{J_{00}} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0} \frac{J_{01}}{J_{00}} \right)^2 + \frac{c_1}{c_0} \frac{J_{11}}{J_{00}}}. \quad (1.105)$$

Из соотношения (1.102) и первого уравнения системы (1.103) следует

$$X_i^{(2)} = (\eta_2)^i \sqrt{c_0 J_{00} + \frac{c_1}{\eta_2} J_{01}}. \quad (1.106)$$

Поскольку величины B_{ij} не равны нулю, средние потенциалы вторых соседей отличны от нуля вследствие статистических эффектов даже при $W_{ij}^{(2)} = 1$.

Умножая обе части уравнения (2.52) на $c_i / X_i^{(2)}$ и проводя суммирование по i , с учетом (1.100) получим

$$\sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \frac{W_{ij}^{(2)} (B_{ij} + 1)^2}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} = 1. \quad (1.107)$$

Величина B_{ij} соответствует диаграмме, содержащей две свободные вершины i и j (1.95), и в силу равенства средних потенциалов ближайших соседей их значениям в КХП можно записать

$$\sum_{i=0}^1 B_{ij} c_i = \sum_{i=0}^1 B_{ij} c_j = 0. \quad (1.108)$$

Таким образом, выражение для диаграммной части свободной энергии (1.89) в ССДП может быть записано как

$$\begin{aligned} \frac{F^{(d)}}{k_B T} &= -2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j \frac{W_{ij}^{(2)} (1+B_{ij})^2}{X_i^{(2)} X_j^{(2)}} + 2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i (1+B_{ij})^2 - \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i (B_{ij})^2 = \\ &= -2 + 2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i + 4 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j B_{ij} + 2 \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i (B_{ij})^2 - \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i (B_{ij})^2 = \\ &= \sum_{i,j=0}^1 c_i c_i (B_{ij})^2 = \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right]. \end{aligned} \quad (1.109)$$

Непосредственными вычислениями было показано, что вклады более сложных диаграмм приблизительно пропорциональны вкладу (1.109) [90]. Поэтому окончательное выражение для свободной энергии решеточного флюида запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + \lambda_{\text{кв}} \sum_{i,j=0}^1 c_i c_j (B_{ij})^2 = \\ &= \frac{F^{(0)}}{k_B T} + \lambda_{\text{кв}} \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right], \end{aligned} \quad (1.110)$$

где множитель $\lambda_{\text{кв}}$ определяется из условия равенства критической температуры ее точному значению (см. табл. 1.6) и для плоской квадратной решетки равен 0,2606.

Аналогично рассматривается решеточный флюид на решетках любых типов симметрии. Так, например, для решеточного флюида на простой кубической решетке учет диаграмм аналогичных типов приводит к следующему выражению для диаграммной части свободной энергии:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -6 \left[\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right] - 12 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right] - 6 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \quad \bullet \end{array} \right] - 3 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \end{array} \right]. \quad (1.111)$$

При переходе от квадратной к кубической решетке изменяются координационные числа z_1, z_2 ($z_1 = z_2 = 4$ для квадратной решетки,

$z_1 = 6$ и $z_2 = 12$ для простой кубической решетки), что и приводит к изменению весовых коэффициентов в соотношении (1.111). Результат можно получить проще, если принять во внимание, что при рассмотрении только первых и вторых соседей ПК решетка представляется системой трех взаимно перпендикулярных плоскостей, в каждой из которых расположена квадратная решетка. Действительно, коэффициенты при графах в выражении (1.111) равны утроенным значениям соответствующих коэффициентов уравнения (1.89). При этом не изменяется ни вид уравнения (1.100) для определения средних потенциалов вторых соседей, ни вид его ядра (1.101), и выражение для свободной энергии принимает вид [91]

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + 3\lambda_{\text{кв}} \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right], \quad (1.111)$$

где $\lambda_{\text{кв}} = -0,1318$.

Переход к ОЦК-решетке также не вызывает трудностей, поскольку соответствующий диаграммный ряд по своему виду аналогичен рядам (1.89) и (1.111), а все изменения в нем обусловлены увеличением числа ближайших ($z_1 = 8$) и вторых ($z_2 = 6$) соседей и касаются лишь весовых коэффициентов диаграмм:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -3 \left[\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right] - 12 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right] - 18 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \quad \bullet \end{array} \right] - 12 \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \quad \bullet \quad \bullet \end{array} \right], \quad (1.112)$$

$$J_{ij} = W_{ij}^{(2)} (1 + 4B_{ij} + 6B_{ij}^2), \quad (1.113)$$

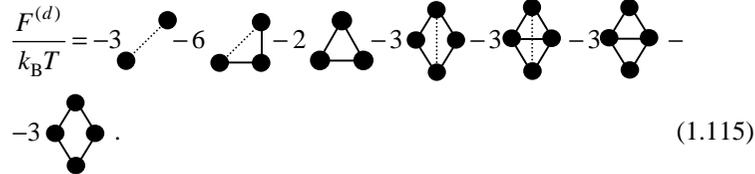
$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + 6\lambda_{\text{кв}} \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right], \quad (1.114)$$

где $\lambda_{\text{кв}} = -0,854$.

Анализ соотношений (1.89), (1.111) и (1.112) позволяет сделать вывод о том, что для построения простейшего варианта ССДП в диаграммном ряду для свободной энергии следует учитывать все отличные от нуля в КХП и содержащие не более одной связи между вторыми соседями диаграммы, вплоть до наиболее простой замкнутой неприводимо связанной по связям между ближайшими соседями диаграммы, так называемой кольцевой диаграммы, допускающей наличие в ней связи между вторыми соседями. Более ранний обрыв диаграммного ряда при сохранении требования его линейности относительно связей между вторыми соседями

приводит к занулению соответствующих средних потенциалов, т. е. не позволяет улучшить КХП.

Соблюдение сформулированного выше правила приводит к необходимости учета двух-, трех- и четырехвершинных диаграмм в случае решеточного флюида на треугольной (ТР) решетке ($z_1 = z_2 = 6$):

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -3 \cdot \text{diag}_1 - 6 \cdot \text{diag}_2 - 2 \cdot \text{diag}_3 - 3 \cdot \text{diag}_4 - 3 \cdot \text{diag}_5 - 3 \cdot \text{diag}_6 - \dots$$


(1.115)

При этом ядро уравнения (1.100) J_{ij} может быть записано как

$$J_{ij} = W_{ij}^{(2)} \left[(B_{ij} + 1)^2 + \sum_{k,l=0}^1 c_k c_l D_{ikj} \left(\frac{W_{kl}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_l^{(1)}} - 1 \right) D_{ilj} \right], \quad (1.116)$$

где B_{ij} определяется соотношением (1.96), а

$$D_{ikj} = \left(\frac{W_{ik}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_k^{(1)}} - 1 \right) \left(\frac{W_{kj}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_j^{(1)}} - 1 \right), \quad B_{ij} = \sum_{k=0}^1 c_k D_{ikj}. \quad (1.117)$$

Определив средний потенциал взаимодействия вторых соседей согласно уравнению (1.100) с ядром (1.116) и проведя частичное суммирование диаграмм для диаграммной части свободной энергии, получим

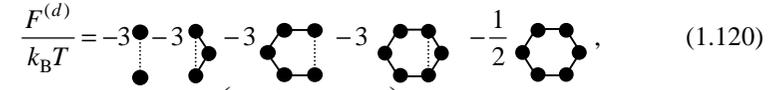
$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -2 \cdot \text{diag}_1, \quad (1.118)$$


что позволяет записать для полной свободной энергии системы следующее выражение:

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + 2\lambda_{\text{тр}} \left\{ \text{diag}_1 \right\}, \quad (1.119)$$

где коэффициент $\lambda_{\text{тр}} = -1,720\,49$.

Рассмотрение решеточного флюида на шестиугольной (ШГ) решетке ($z_1 = 3$, $z_2 = 6$) влечет необходимость учета двух-, трех-, пяти- и шестивершинных диаграмм:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -3 \cdot \text{diag}_1 - 3 \cdot \text{diag}_2 - 3 \cdot \text{diag}_3 - 3 \cdot \text{diag}_4 - 3 \cdot \text{diag}_5 - \frac{1}{2} \cdot \text{diag}_6, \quad (1.120)$$


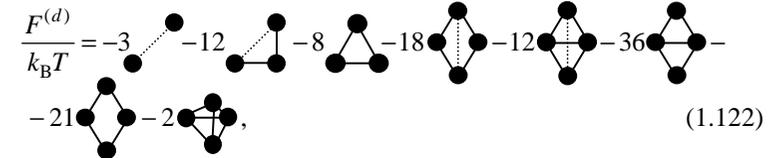
$$J_{ij} = W_{ij}^{(2)} (B_{ij} + 1) \left(1 + \sum_{k=0}^1 c_k B_{ik} B_{kj} \right). \quad (1.121)$$

Решив в этом случае систему уравнений (1.100) с ядром (1.121) и проведя затем частичное суммирование диаграмм в ряде (1.120), получим

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + \frac{5}{2} \lambda_{\text{шг}} \left\{ \text{diag}_6 \right\},$$

где $\lambda_{\text{шг}} = 0,859\,26$.

Еще одним типом решетки является гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка. Как и для ТР решетки, для нее возможно построение трехвершинных диаграмм, замкнутых по связям между ближайшими соседями. Поэтому большая часть диаграмм для этих двух решеток отличается лишь весовыми коэффициентами. Однако соответствие между двух- и трехмерной системой не является столь полным, как в случае КВ, ПК и ОЦК решеток, поскольку для ГЦК решетки можно построить объемную четырехвершинную диаграмму, отсутствующую, естественно, на плоской ТР решетке. Таким образом, при учете вкладов двух-, трех- и четырехвершинных диаграмм выражения для диаграммной части свободной энергии и ядра уравнения (1.100) принимают вид

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -3 \cdot \text{diag}_1 - 12 \cdot \text{diag}_2 - 8 \cdot \text{diag}_3 - 18 \cdot \text{diag}_4 - 12 \cdot \text{diag}_5 - 36 \cdot \text{diag}_6 - \dots$$


(1.122)

$$J_{ij} = W_{ij}^{(2)} \left[(1 + 2B_{ij})^2 + 2(B_{ij})^2 \right] + 4W_{ij}^{(2)} \sum_{k,l=0}^1 c_k c_l D_{ikj} \left(\frac{W_{kl}^{(1)}}{X_k^{(1)} X_l^{(1)}} - 1 \right) D_{ilj}, \quad (1.123)$$

где матрицы B_{ij} и D_{ikj} определяются соотношениями (1.96) и (1.117) соответственно.

Частичное суммирование диаграмм, проводимое после

определения средних потенциалов первых и вторых соседей, позволяет записать диаграммную часть свободной энергии как

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = -8 \left[\text{triangle} \right] - 3 \left[\text{square} \right] - 24 \left[\text{pentagon} \right] - 2 \left[\text{hexagon} \right]. \quad (1.124)$$

В дальнейшем ряд (1.124) может быть упрощен, если принять предположение о том, что по аналогии с рядом для ТР решетки его вклад, как и вклад полного диаграммного ряда, пропорционален вкладу простейшей диаграммы из ряда (1.124). Это позволяет представить свободную энергию системы в следующем виде:

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{(k)} \right) + 8 \lambda_{\text{тр}} \left\{ \text{triangle} \right\}, \quad (1.125)$$

где коэффициент $\lambda_{\text{тр}} = -2,3435$.

Обобщение ССДП на случай взаимодействия более далеких соседей, нежели ближайшие, также не представляет труда. При этом средние потенциалы узлов, обладающих реальным взаимодействием (соседи порядка $k = 1, 2, \dots, l$), и узлов, относящихся ко всем невзаимодействующим координационным сферам за исключением первой из них ($k \geq l + 2$), вычисляются на основе КХП, а средние потенциалы первой невзаимодействующей координационной сферы ($k = l + 1$) рассматриваются в качестве малых корреляционных поправок.

Аналогичным образом метод ССДП может быть также реализован в формализме большого канонического ансамбля [92]. В этом случае условие равенства числа частиц в базисной и исходной системе заменяется условием равенства их химических потенциалов, а концентрации частиц определяются в виде производных большого термодинамического потенциала системы по химическому потенциалу. При этом проведенные вычисления показали [92], что в рамках КХП концентрации частиц в базисной и исходной решеточных системах совпадают, а при учете диаграммной части потенциала вида (1.89) различия между ними не превышают 2% и приводят к незначительному сдвигу концентрационного поведения химического потенциала лишь в окрестности критической точки. Это позволяет в дальнейшем пренебречь столь незначительными различиями в концентрациях частиц для этих систем при проведении приближенных вычислений их равновесных характеристик.

1.5.5. Обобщенное самосогласованное диаграммное приближение

Дальнейшее уточнение ССДП может быть реализовано путем отказа от КХП при определении средних потенциалов взаимодействия ближайших соседей, т. е. путем учета более широкого класса диаграмм. Один из способов такого учета предложен в работе [93], где рассмотрено построение обобщенного самосогласованного диаграммного приближения (ОССДП). Суть этого приближения состоит в переходе от двухузельных перенормированных функций Майера вида (1.62) к их многоузельным аналогам. Это позволяет, удерживая такие же по структуре, как и ранее, начальные члены диаграммного разложения, учесть корреляции большего радиуса.

Рассмотрим n частиц с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной решетке, содержащей N узлов. Энергия взаимодействия рассматриваемой системы определяется соотношением (1.3), а статистическая сумма и свободная энергия могут быть представлены в виде (1.56) и (1.71) соответственно.

В качестве переменных, по которым осуществляется разложение диаграммной части свободной энергии, могут быть использованы четырехузельные перенормированные функции Майера. Для этого все пространство узлов решетки разобьем на четырехузельные кластеры так, чтобы отдельная бинарная связь, соответствующая парному взаимодействию, входила только в один кластер. В результате получим совокупность повторяющихся областей V_i и S_j ($i, j = 1, 2, \dots, N/2$) V - и S -кластеров, представленную на рис. 1.4.

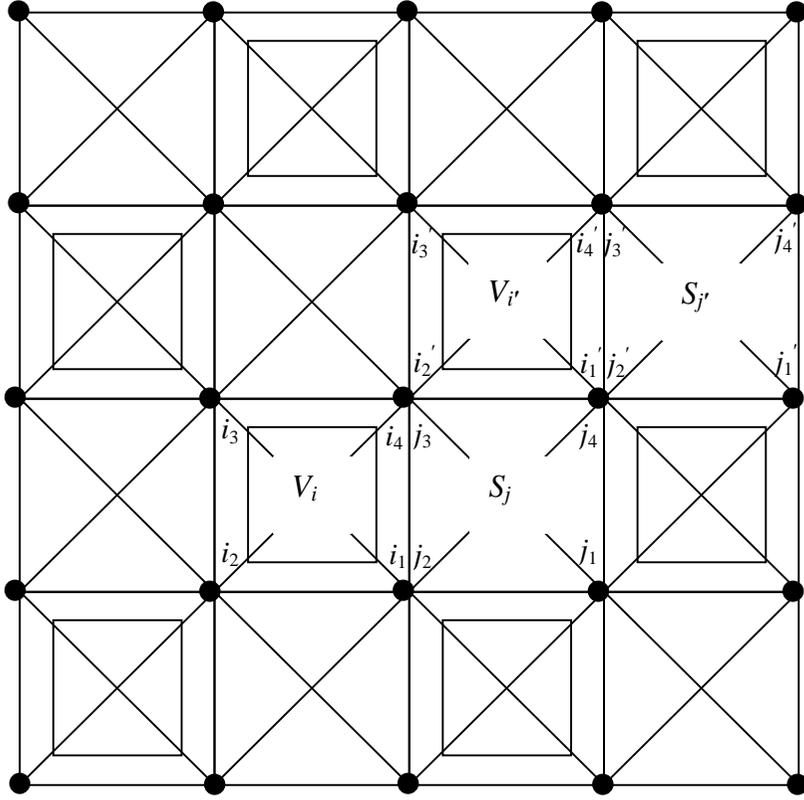


Рис. 1.4. Схема разбиения решетки на четырехузловые V - и S -кластеры. Линиями обозначены межчастичные взаимодействия и соответствующие им средние потенциалы

В V -кластеры включены все взаимодействия между ближайшими соседями и половина корреляционных взаимодействий между вторыми соседями. Кластеры типа S содержат оставшиеся взаимодействия вторых соседей. При учете взаимодействия первых и вторых соседей разность энергий исходной и базисной систем представится в виде

$$\Delta U_N = \sum_{i=1}^{N/2} \Delta U_{V_i} + \sum_{i=1}^{N/2} \Delta U_{S_i}, \quad (1.126)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta U_{V_i} &= \Delta U_{i_1 i_2} + \Delta U_{i_2 i_3} + \Delta U_{i_3 i_4} + \Delta U_{i_4 i_1} + \Delta U_{i_1 i_3} + \Delta U_{i_2 i_4}, \\ \Delta U_{S_i} &= \Delta U_{j_1 j_3} + \Delta U_{j_2 j_4}. \end{aligned} \quad (1.127)$$

Здесь и далее для перечисления узлов, входящих в V - и S -кластеры, используются локальные переменные i_1, i_2, i_3, i_4 . Порядок их следования (по часовой стрелке от правого нижнего узла кластера) характеризует относительное расположение узлов в кластере (рис. 1.4). Область значений этих переменных такая же, как и у чисел заполнения.

Опираясь на представление свободной энергии в виде (1.71), сформируем перенормированные функции Майера для V -кластеров:

$$f_{V_i} = f_{V_{i_1 i_2 i_3 i_4}} = \exp(-\beta \Delta U_{V_i}) - 1 = \frac{W_{V_i}}{X_{i_1}^{(V)} X_{i_2}^{(V)} X_{i_3}^{(V)} X_{i_4}^{(V)}} - 1, \quad (1.128)$$

где

$$\begin{aligned} W_{V_i} &= \exp\{-\beta J_1 (i_1 i_2 + i_2 i_3 + i_3 i_4 + i_4 i_1)\} \exp\{-\beta J_2 (i_1 i_3 + i_2 i_4)\}, \\ X_{i_1}^{(V)} &= \exp\{-\beta (2\varphi_{i_2}^{(1)}(i_1) + \varphi_{i_3}^{(2)}(i_1))\}. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Функции Майера для S -кластеров сохраняются двухузельными:

$$f_{S_j} = f_{S_{j_1 j_3}} = \exp(-\beta \Delta U_{S_j}) - 1 = \frac{W_{S_j}}{X_{j_1}^{(S)} X_{j_3}^{(S)}} - 1, \quad (1.130)$$

где

$$W_{S_j} = \exp\{-\beta J_2 j_1 j_3\}, \quad X_{j_1}^{(S)} = \exp(-\beta \varphi_{j_3}^{(2)}(j_1)). \quad (1.131)$$

С учетом выражений (1.128), (1.130) находим, что простейшие слагаемые в разложении диаграммной части свободной энергии по перенормированным функциям Майера пропорциональны средним значениям функций f_V и f_S , следующие члены включают комбинации этих функций.

Ограничиваясь в (1.71) этими простейшими диаграммами и используя сформулированный ранее принцип минимальной восприимчивости свободной энергии к вариации средних потенциалов, получим систему уравнений для определения последних:

$$X_i^{(V)} = \sum_{i_2, i_3, i_4} \frac{W_{i_2 i_3 i_4}}{X_{i_2}^{(V)} X_{i_3}^{(V)} X_{i_4}^{(V)}} c_{i_2} c_{i_3} c_{i_4}, \quad (1.132)$$

$$X_{j_1}^{(S)} = \sum_{j_3} \frac{W_{S_{j_3}}}{X_{j_3}^{(S)}} c_{j_3}. \quad (1.133)$$

Построенное приближение может рассматриваться как прямой аналог ОКХП. Ему присуще основное достоинства этого подхода – полное обнуление диаграммной части свободной энергии. В этом случае для свободной энергии решеточного флюида может быть записано следующее выражение:

$$\beta F = \beta F^{(0)} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - 2 \ln X_i^{(V)} X_i^{(S)} \right). \quad (1.134)$$

Кроме того, как и в ОКХП, радиус действия средних потенциалов совпадает с радиусом действия потенциалов взаимодействия. Поэтому для учета далеких межузельных корреляций с помощью $X_i^{(S)}$ при их определении может быть рассмотрен диаграммный ряд, аналогичный (1.89), с учетом перехода от двухузельных к четырехузельным перенормированным функциям Майера для V -кластеров:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = - \text{[diagram 1]} - 2 \text{[diagram 2]} - \text{[diagram 3]} - \frac{1}{2} \text{[diagram 4]}. \quad (1.135)$$

Использование принципа минимальной восприимчивости позволяет записать систему уравнений для средних потенциалов в S -кластерах:

$$X_{j_1}^{(2)} = \sum_{j_3} \frac{A_{j_1 j_3}}{X_{j_3}^{(2)}} c_{j_3}, \quad (1.136)$$

где

$$A_{j_1 j_3} = \left(\sum_{i_4=0}^1 c_{i_4} \pi_{j_1 i_4} \pi_{i_4 j_3} \right)^2, \quad \pi_{j_1 j_2} = \sum c_{j_3} c_{j_4} \left(f_{V_{j_1 j_2 j_3 j_4}} + 1 \right). \quad (1.137)$$

Дальнейшее частичное суммирование диаграмм приводит к следующему выражению для свободной энергии системы:

$$\beta F = \beta F^{(0)} = \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln c_i - 2 \ln X_i^{(V)} X_i^{(S)} \right) + \frac{1}{2} \text{[diagram 5]}. \quad (1.138)$$

Рассмотренный подход во многом схож с предложенным ранее методом консолидации решетки [94, 95] и позволяет повысить точность получаемых результатов. Так, например, критическая температура в ОСДП $T_c \cong 0,565J/k_B$ практически совпадает с точным значением $T_c \cong 0,567J/k_B$ (в КХП $T_c \cong 0,721J/k_B$). Таким образом, предложенный вариант ССДП обеспечивает высокую точность без дополнительной перенормировки критической температуры. Вместе с тем его применение тесно связано с геометрическими характеристиками решетки, а именно с видом используемых кластеров, что приносит нетривиальные особенности при рассмотрении каждого вида решеток. Как будет показано в дальнейшем, ССДП обеспечивает достаточную точность определения равновесных характеристик решеточных систем, и значительные усложнения, связанные с улучшением метода, вряд ли могут быть оправданы в большинстве его практических приложений.

1.5.6. Диаграммное приближение

Как было отмечено выше, простейший метод улучшения результатов КХП состоит в последовательном учете дополнительных диаграмм в разложении свободной энергии при равенстве средних потенциалов их квазихимическим значениям. Неявно данная стратегия может быть реализована в рамках диаграммного приближения (ДП), которое основано на предположении о пропорциональности полного ряда для свободной энергии вкладу первой отличной от нуля диаграммы [96].

В случае системы с взаимодействием только ближайших соседей при определении средних потенциалов согласно КХП первая ненулевая диаграмма представляет собой простейшую кольцевую диаграмму, т. е. замкнутую неприводимо связанную диаграмму, содержащую минимально возможное число связей и вершин.

Введем в рассмотрение матрицу \mathbf{V} , элементы которой

$$V_{ij} = c_i (f_{ij}^{(1)} + 1) = c_i \frac{W_{ij}^{(1)}}{X_i^{(1)} X_j^{(1)}} = c_i \frac{\eta_1}{Y} \frac{W_{ij}^{(1)}}{\eta_1^{i+j}}, \quad (1.139)$$

где η_1 определяется соотношением (1.85) при $k = 1$, и с учетом (1.85) и (1.86)

$$Y = (X_0^{(1)})^2 \eta_1 = c_0 \eta_1 + c_1 = 0,5(1 + \sqrt{1 + 4c_1 c_0 (W_1 - 1)}). \quad (1.140)$$

В терминах матрицы V_{ij} уравнение (1.88) может быть записано как

$$\sum_i V_{ij} = 1. \quad (1.141)$$

С помощью (1.141) не составляет труда показать [96], что

$$\sum_{j,k,K,l} f_{ij}^{(1)} c_j f_{jk}^{(1)} c_k \mathbf{K} c_l f_{ls}^{(1)} = \sum_{j,k,K,l} (f_{ij}^{(1)} + 1) V_{jk} \mathbf{K} V_{ls} - 1. \quad (1.142)$$

Соотношение (1.142) соответствует линейной диаграмме – цепи со свободными концевыми вершинами, не содержащей самопересечений и узлов ветвления. В силу соотношения (1.88) усреднение по состояниям любой из этих вершин приводит к нулевому вкладу диаграммы. Таким образом, умножив соотношение (1.142) на c_i и проведя суммирование по i , получим

$$\sum_{j,k,K,l} c_i (f_{ij}^{(1)} + 1) V_{jk} \mathbf{K} V_{ls} - 1 = 0, \quad (1.143)$$

или, учитывая определение (1.139),

$$\sum_{j,k,K,l} V_{ij} V_{jk} \mathbf{K} V_{ls} = 1. \quad (1.144)$$

Последнее выражение представляет собой внутреннее произведение матриц и может быть записано как

$$\sum_i (\mathbf{V}^m)_{is} = 1, \quad (1.145)$$

где показатель степени m равен числу сомножителей вида V_{ij} в (1.144).

Таким образом, вклад произвольной m -вершинной кольцевой диаграммы в разложение свободной энергии может быть записан как

$$d_m = \sum_i (\mathbf{V}^m)_{ii} - 1 = \text{Tr}(\mathbf{V}^m) - 1. \quad (1.146)$$

В силу условия (1.145) для элементов матрицы

$$\mathbf{V}^m = \begin{pmatrix} a & c \\ e & b \end{pmatrix} \quad (1.147)$$

справедливы следующие соотношения:

$$e = 1 - a, \quad c = 1 - b, \quad (1.148)$$

которые приводят к простому соотношению между следом и детерминантом матрицы \mathbf{V}^m :

$$\text{Det}(\mathbf{V}^m) = \text{Tr}(\mathbf{V}^m) - 1. \quad (1.149)$$

Следовательно, для вклада произвольной m -вершинной кольцевой диаграммы в разложение свободной энергии (1.146) можно записать:

$$d_m = \text{Det}(\mathbf{V}^m) = [\text{Det}(\mathbf{V})]^m = d^m, \quad (1.150)$$

где детерминант d матрицы \mathbf{V} равен

$$d = c_1 c_0 (W_1 - 1) / Y^2. \quad (1.151)$$

Выражение для свободной энергии приобретает вид

$$\frac{F}{k_B T} = c_0 \ln c_0 + c_1 \ln c_1 - \frac{z_1}{2} \ln Y + \frac{z_1}{2} (c_0 - c_1) \ln \eta_1 - q \lambda d^m, \quad (1.152)$$

где q и m – вес и число вершин простейшей кольцевой диаграммы соответственно; λ – коэффициент, определяемый из условия равенства критической температуры ее точному значению или наилучшей его оценке.

Условие равенства нулю второй производной свободной энергии (1.152) по концентрации частиц, вычисленной в критической точке ($c = 0,5$, $T = T_c$), позволяет определить введенный коэффициент λ :

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2) \sqrt{W_c} - z_1}{4qmd_c^m}, \quad (1.153)$$

где

$$W_c = \exp(-J_1 / k_B T_c), \quad (1.154)$$

$$d_c = (\sqrt{W_c} - 1) / (\sqrt{W_c} + 1), \quad (1.155)$$

$J_1 / k_B T_c$ – точное значение обратной критической температуры (для 2D-решеток) или его наилучшая оценка (для 3D-решеток). Значения параметра λ для ряда двух- и трехмерных решеток приведены в табл. 1.7 [96].

Таблица 1.7

Значения параметров в выражении для свободной энергии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на решетках различных типов

Тип решетки	z_1	m	q	$-k_B T_c / J_1$	λ
ШГ	3	6	0,5	0,380	1,647
КВ	4	4	1	0,567	1,759
ТР	6	3	2	0,910	2,015
ПК	6	4	3	1,128	2,134
ОЦК	8	4	9	1,588	2,571
ГЦК	12	3	8	2,449	2,623

При этом необходимо отметить, что наличие замкнутого выражения для свободной энергии системы в диаграммном приближении позволяет получить аналитические выражения, например, для химического потенциала системы μ и вероятности двум ближайшим узлам быть занятыми частицами $P_1(1; 1)$ (см. гл. 2):

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T = \ln \frac{c_1}{c_0} - z_1 \ln \frac{Y - c_1}{1 - c_1} - qm\lambda d^m \frac{1 - 2c_1}{c_1 c_0 (2Y - 1)}, \quad (1.156)$$

$$P_1(1; 1) = \frac{c^2(1 - c)}{Y(Y - c)} W_1 - \frac{2mq\lambda d^m W_1}{z_1(2Y - 1)(W - 1)}. \quad (1.157)$$

1.6. Диаграммное и самосогласованное диаграммное приближения при наличии в системе подрешеточной структуры

Структурный фазовый переход в решеточном флюиде характеризуется возникновением дальнего порядка, когда радиус корреляций в заполнении решеточных узлов становится сопоставимым с

размером системы. Типичными примерами таких систем являются решеточный флюид с отталкиванием ближайших соседей и изинговский антиферромагнетик.

Исследование возможности ветвления решений, являющегося индикатором возникновения в бесконечной системе дальнего порядка, требует достаточно точного (иногда абсолютно точного) знания термодинамических потенциалов, что недостижимо для подавляющего большинства систем с межчастичным взаимодействием, представляющих практический интерес.

Более практичный и широко используемый подход состоит в исследовании возможного понижения симметрии системы. Его реализация связана с разбиением всей решетки на совокупность подрешеток. Введение подрешеток является средством, позволяющим выявить возможность существования в системе дальнего порядка при определенных термодинамических условиях и проверить, устойчиво ли такое состояние системы. Например, при температуре ниже критической устойчивым может оказаться состояние, при котором средняя концентрация частиц на отдельной подрешетке отличается от средней концентрации по системе в целом. В результате в системе возникает внутренняя пространственно однородная структура, что рассматривается как структурный фазовый переход.

В простейших случаях (решеточный флюид с отталкиванием ближайших соседей, отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей на ШГ, КВ, ПК и ОЦК решетках) число подрешеток равно двум. На рис. 1.5 в качестве примера показано разбиение КВ решетки на систему двух подрешеток.

Что касается ТР и ГЦК решеток, то они относятся к классу сильноупакованных решеток, и для описания даже простейшей модели решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей ТР решетку необходимо разбить на систему трех, а ГЦК решетку

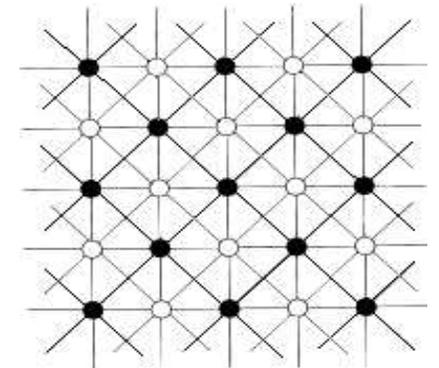


Рис. 1.5. Разбиение КВ решетки на систему из двух подрешеток. Узлы двух подрешеток обозначены темными и светлыми кружками. Упорядоченная фаза соответствует ситуации, когда концентрации частиц на подрешетках не одинаковые 67

– четырех подрешеток [97]. Термин «сильноупакованная решетка» отражает возможность предельного заполнения ее объема твердыми сферами.

На примерах решеток с двумя подрешетками рассмотрим обобщение ранее развитых диаграммных методов для случая, когда в системе возможны структурные фазовые переходы [98–100]. Отметим, что такое обобщение не является тривиальным, поскольку в предыдущей главе свободная энергия корректировалась диаграммами, учитывающими локальные корреляции в системе. Такая стратегия оказывается не эффективной при наличии в системе дальнего порядка, и корректировка должна затрагивать сам механизм установления дальнего порядка.

1.6.1. Параметр порядка и свободная энергия базисной системы

Как и в подразд. 1.5, наряду с исходной решеточной системой рассмотрим базисную. При наличии подрешеточной структуры энергии исходной и базисной решеточных систем могут быть соответственно записаны [100] в виде

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} n_i^\alpha n_j^\beta, \quad (1.158)$$

$$U_N^{(0)} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \varphi_j^\beta(n_i^\alpha), \quad (1.159)$$

где греческие индексы α и β принимают значения A либо B и определяют принадлежность соответствующего решеточного узла к одной из подрешеток, обозначенных как A и B .

Условие нормировки (1.4) заменяется условиями вида

$$n_A = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^A, \quad n_B = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^B, \quad n_A + n_B = n, \quad (1.160)$$

позволяющими определить средние концентрации частиц и вакансий на подрешетках:

$$\begin{aligned} c_A = c_1^A = 2n_A / N, \quad c_B = c_1^B = 2n_B / N, \\ c_0^A = 1 - c_1^A, \quad c_0^B = 1 - c_1^B. \end{aligned} \quad (1.161)$$

Средние концентрации частиц c_1 и вакансий c_0 на всей решетке и параметр порядка δc определяются как

$$c = c_1 = (c_A + c_B) / 2, \quad c_0 = 1 - c_1, \quad \delta c = (c_A - c_B) / 2, \quad (1.162)$$

что позволяет записать для подрешеточных концентраций (1.161)

$$\begin{aligned} c_1^A = c_1 + \delta c, \quad c_0^A = c_0 - \delta c, \\ c_1^B = c_1 - \delta c, \quad c_0^B = c_0 + \delta c. \end{aligned} \quad (1.163)$$

Статистическая сумма может быть по-прежнему представлена в виде (1.56), где статистическая сумма базисной системы и диаграммная часть статистической суммы определены следующим образом:

$$Q_N^{(0)} = \left[\prod_{l=0}^1 \left(Q_l^A / c_l^A \right)^{c_l^A} \left(Q_l^B / c_l^B \right)^{c_l^B} \right]^{N/2}, \quad (1.164)$$

$$Q_N^{(d)} = \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^N \left(1 + f_{ij}^{\alpha\beta} \right) \right\rangle_0, \quad (1.165)$$

$$Q_{n_i^\alpha}^\alpha = \exp \left[-\beta \left(\sum_{j=1}^N \varphi_j^\beta(n_i^\alpha) \right) \right], \quad (1.166)$$

$$f_{ij}^{\alpha\beta}(n_i^\alpha; n_j^\beta) = \exp \left\{ -\beta \left(J_{ij}^{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta - \varphi_j^\beta(n_i^\alpha) - \varphi_i^\alpha(n_j^\beta) \right) \right\} - 1, \quad (1.167)$$

$$\left\langle A_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\kappa} \right\rangle_0 = A_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\kappa} c_i^\alpha c_j^\beta c_k^\gamma c_l^\kappa. \quad (1.168)$$

Перемножение и суммирование по индексам i и j в (1.165) осуществляется по всей решетке, т. е. узлы могут принадлежать как одной подрешетке ($\alpha = \beta$), так и разным ($\alpha \neq \beta$). При этом, поскольку индексы i и α изменяются согласованно, произведение по первому из них автоматически означает произведение по обоим.

Представление статистической суммы решеточного флюида в виде (1.56) позволяет записать его свободную энергию в расчете на решеточный узел в виде суммы базисной и диаграммной частей:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (1.169)$$

где

$$F^{(0)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(0)}, \quad (1.170)$$

$$F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(d)}. \quad (1.171)$$

Логарифмирование выражения (1.164) позволяет записать первую из этих частей в виде

$$F^{(0)}(c; \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_{k=1} z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right), \quad (1.172)$$

где

$$\exp(-\beta \phi^{(k)}(n_i^\alpha)) = X_{n_i}^{\alpha(k)}. \quad (1.173)$$

Необходимо отметить, что свободная энергия базисной системы является функцией двух переменных. В их качестве могут быть приняты, например, концентрации частиц на каждой из подрешеток, однако более удобным является выбор средней концентрации частиц по всей решетке и параметра порядка (1.162).

Как и ранее, оптимальный выбор средних потенциалов должен обеспечить приемлемое базисное приближение. На его основе может быть развита процедура формирования диаграммной части свободной энергии для существенного повышения точности результатов.

1.6.2. Разложение диаграммной части свободной энергии

Разложение диаграммной части свободной энергии (1.171) по перенормированным функциям Майера (1.167) строится по аналогии со случаем отсутствия подрешеточной структуры. При этом необходимо учитывать увеличение числа учитываемых диаграмм, обусловленное неэквивалентностью узлов, принадлежащих разным подрешеткам, и соответствующих им средних потенциалов базисной системы.

В дальнейшем узлы, принадлежащие подрешетке A , будут обозначаться светлыми кружками, а подрешетке B – темными. Например, для плоской квадратной решетки диаграммный ряд (2.41) принимает вид [98]

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = - \begin{array}{c} \bullet \\ \vdots \\ \bullet \end{array} - \begin{array}{c} \circ \\ \vdots \\ \circ \end{array} - 2 \begin{array}{c} \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \end{array} - 2 \begin{array}{c} \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \\ \bullet \\ \vdots \\ \bullet \end{array} - \begin{array}{c} \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \\ \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \end{array} - \begin{array}{c} \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \\ \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \\ \bullet \\ \vdots \\ \bullet \\ \circ \\ \vdots \\ \circ \end{array}. \quad (1.174)$$

Нетрудно видеть, что при вырождении подрешеточной структуры ($A \equiv B$) соотношение (1.174) переходит в (1.89).

Параметр порядка решеточной системы δc определим из условия экстремальности свободной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия:

$$\left(\frac{\partial F(c; \delta c)}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = 0. \quad (1.175)$$

Замена переменной дифференцирования в (1.175) позволяет записать

$$\left(\frac{\partial F(c; \delta c)}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = \sum_{\alpha=A}^B \left(\frac{\partial F(c_1, \delta c)}{\partial c_1^\alpha} \right)_T \times \left(\frac{\partial c_1^\alpha}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}}, \quad (1.176)$$

где, согласно (1.163),

$$\left(\frac{\partial c_1^A}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = 1, \quad \left(\frac{\partial c_1^B}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = -1. \quad (1.177)$$

Таким образом, соотношение (1.175) выражает условие равенства химических потенциалов на подрешетках

$$\mu_A = \mu_B, \quad (1.178)$$

где

$$\mu_\alpha = \left(\frac{\partial F(c_1, \delta c)}{\partial c_1^\alpha} \right)_T, \quad \alpha = A, B. \quad (1.179)$$

Сами же средние потенциалы могут быть определены на основе принципа минимальной восприимчивости свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X_i^{\alpha(k)}} \right)_{T, \delta c} = 0. \quad (1.180)$$

1.6.3. Обобщенное квазихимическое и диаграммное приближения

Рассмотрим свободную энергию базисной системы с учетом

вклада двухвершинных диаграмм. Для решеток слабоупакованного типа соответствующее выражение для свободной энергии может быть записано в диаграммном виде:

$$F = -\frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \left(c_0^\alpha \ln \frac{Q_0^\alpha}{c_0^\alpha} + c_1^\alpha \ln \frac{Q_1^\alpha}{c_1^\alpha} \right) - k_B T \left(\frac{z_1}{2} \bullet \circ + \frac{z_2}{4} \bullet \bullet + \frac{z_2}{4} \circ \circ + K \right) \quad (1.181)$$

или через средние потенциалы:

$$F = -\frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_k z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right) - \frac{k_B T}{2} \sum_k \frac{z_k}{2} \sum_{\alpha, \beta=A}^B \sum_{i, j=0}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{\alpha(k)} X_j^{\beta(k)}} - 1 \right), \quad (1.182)$$

где $W_{ij}^{(k)}$ вычисляется по уравнению (1.76), а соотношение между индексами α и β , определяющими принадлежность узлов подрешеткам, зависит от геометрии решетки и индекса соседства узлов i и j . Так, например, для КВ решетки $\alpha = \beta$ для $k = 2, 3, 5, 7, \dots$ и $\alpha \neq \beta$ для $k = 1, 4, 6, 8, \dots$.

В соответствии со сформулированным выше условием минимальной восприимчивости варьирование выражения (1.182) относительно величин $X_i^{\alpha(k)}$ приводит к следующей системе уравнений для их определения:

$$-\frac{1}{2} c_i^\alpha \frac{z_k}{X_i^{\alpha(k)}} + \frac{1}{2} c_i^\alpha \frac{z_k}{(X_i^{\alpha(k)})^2} \sum_{i, j=0}^1 c_j^\beta \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_j^{\beta(k)}} = 0, \quad (1.183)$$

либо

$$X_i^{\alpha(k)} = \sum_{j=0}^1 \frac{W_{ij}^{(k)} c_j^\beta}{X_j^{\beta(k)}}. \quad (1.184)$$

При $\alpha = \beta$ ($k = 2, 3, 5, 7, \dots$) система уравнений (1.184) не отличается от системы уравнений (1.81), за исключением того, что при наличии подрешеточной структуры необходимо решать фактически две системы уравнений (для каждой из подрешеток).

Рассмотрим более подробно решение системы при $\alpha \neq \beta$ ($k = 1, 4,$

6, 8, ...). Как и при $\alpha = \beta$, решение системы уравнений (1.184) будем искать в виде

$$X_1^{\alpha(k)} = \eta_k^\alpha X_0^{\alpha(k)}, \quad (1.185)$$

что позволяет записать эту систему в виде

$$\begin{aligned} X_0^{A(k)} X_0^{B(k)} &= c_0^B + c_1^B / \eta_k^B, & X_0^{A(k)} X_0^{B(k)} \eta_k^A &= c_0^B + c_1^B W_k / \eta_k^B, \\ X_0^{A(k)} X_0^{B(k)} &= c_0^A + c_1^A / \eta_k^A, & X_0^{A(k)} X_0^{B(k)} \eta_k^B &= c_0^A + c_1^A W_k / \eta_k^A. \end{aligned} \quad (1.186)$$

Исключение из этой системы уравнений произведения $X_0^{A(k)} X_0^{B(k)}$ позволяет записать систему двух уравнений для η_k^α :

$$\begin{aligned} c_0^A + c_1^A / \eta_k^A &= c_0^B + c_1^B / \eta_k^B, \\ c_0^A / \eta_k^B + c_1^A W_k / \eta_k^A \eta_k^A &= c_0^B / \eta_k^A + c_1^B W_k / \eta_k^B \eta_k^A. \end{aligned} \quad (1.187)$$

В свою очередь, система уравнений (1.187) может быть разделена на два независимых уравнения для η_k^B и η_k^A соответственно:

$$(\eta_k^\alpha)^2 c_0^\alpha + (c_1^\beta - c_0^\alpha - W_k (c_0^\alpha - c_0^\beta)) \eta_k^\alpha - c_1^\alpha W_k = 0, \quad \alpha \neq \beta. \quad (1.188)$$

Физический смысл имеет лишь положительный корень:

$$\begin{aligned} \eta_k^\alpha &= -\frac{c_1^\beta - c_0^\alpha - W_k (c_0^\alpha - c_0^\beta)}{2c_0^\alpha} + \\ &+ \sqrt{\left(\frac{c_1^\beta - c_0^\alpha - W_k (c_0^\alpha - c_0^\beta)}{2c_0^\alpha} \right)^2 + \frac{c_1^\alpha}{c_0^\alpha} W_k}. \end{aligned} \quad (1.189)$$

Отметим, что, в отличие от случая $\alpha = \beta$, при $\alpha \neq \beta$ отсутствует непосредственная возможность определения средних потенциалов для каждой из подрешеток. Вместо этого вычисляется их сумма:

$$\begin{aligned} \exp(\Phi^{(k)}(n_i^{(\alpha)} + \Phi^{(k)}(n_j^{(\beta)}))) &= X_i^{A(k)} X_j^{B(k)} = \\ &= (\eta_k^A)^i (\eta_k^B)^j \left(c_0^A + \frac{c_1^A}{\eta_k^A} \right) = (\eta_k^A)^i (\eta_k^B)^j \left(c_0^B + \frac{c_1^B}{\eta_k^B} \right). \end{aligned} \quad (1.190)$$

Однако, поскольку в эту сумму входят средние потенциалы соседей одинакового порядка, выражение для свободной энергии

является вполне определенным. Действительно, при учете соотношений (1.163) базисная часть свободной энергии (1.172) приобретает вид

$$F^{(0)}(c; \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) + \sum_{k=1} z_k \ln(X_i^{A(k)} X_i^{B(k)}) \right) + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_{i=0}^1 \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - \sum_{k=1} z_k \ln \frac{\eta_k^A}{\eta_k^B} \right). \quad (1.191)$$

Диаграммная часть свободной энергии определяется с помощью разложения по перенормированным функциям Майера, в каждую из которых входит именно сумма средних потенциалов:

$$f_{ij}^{\alpha\beta(k)}(n_i^\alpha; n_j^\beta) = \frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{\alpha(k)} X_j^{\beta(k)}} - 1. \quad (1.192)$$

Уравнения (1.184) определяют ОКХП для решеточного флюида, в котором может произойти структурный фазовый переход. Как и ранее, средние потенциалы базисной системы, относящиеся к различным координационным сферам, являются взаимно независимыми, и радиус взаимодействия по средним потенциалам такой же, как и радиус действия потенциала взаимодействия.

Уравнение (1.184), по аналогии с соотношением (1.88), может быть переписано в терминах перенормированных функций Майера:

$$\sum_{j=0}^1 \left(\frac{W_{ij}^{(k)}}{X_i^{\alpha(k)} X_j^{\beta(k)}} - 1 \right) c_j^\beta = 0, \quad (1.193)$$

откуда следует, что как и для систем, не испытывающих структурных фазовых переходов, в ОКХП диаграммы, содержащие свободную вершину, при усреднении по состояниям этой вершины не дают вклад в разложение свободной энергии. Это приводит к обращению в нуль диаграммной части свободной энергии исследуемой решеточной системы.

Как было отмечено выше, ОКХП позволяет исследовать решеточные системы с произвольным радиусом взаимодействия частиц. В качестве примера таких систем может быть рассмотрен решеточный флюид с отталкиванием ближайших и притяжением

вторых соседей [100]. Отметим, что стандартный вариант КХП [34] не позволяет получить даже качественное описание таких систем, поскольку учитывает корреляции только между ближайшими соседями, что оказывается меньше радиуса взаимодействия.

Прежде чем перейти к построению на базе ОКХП более точных аппроксимаций, рассмотрим зависимость свободной энергии решеточного флюида от параметра порядка. Рис. 1.6 иллюстрирует такую зависимость для плоской квадратной решетки при температуре $k_B T = 0,454 |J_{NN}|$ ($T \approx 0,8 T_c$).

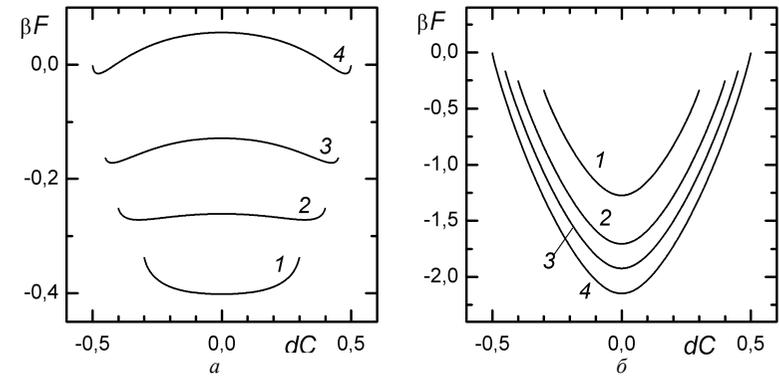


Рис. 1.6. Зависимость свободной энергии решеточного флюида с отталкиванием (а) и притяжением (б) ближайших соседей на КВ решетке при температуре $0,5 T_c$ и концентрации $c = 0,3$ (1); $0,4$ (2); $0,45$ (3); $0,5$ (4)

Приведенные зависимости ясно показывают, что для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей (рис. 1.6, а) при температурах ниже критической имеется область концентраций, при которых термодинамически устойчивым является состояние с отличным от нуля параметром порядка, что соответствует наличию в системе упорядоченности.

Для систем с притяжением (рис. 1.6, б) устойчивое состояние соответствует равному нулю параметру порядка. В этом случае макроскопическая упорядоченность отсутствует и обе подрешетки эквивалентны друг другу.

Отличие параметра порядка от нуля можно использовать в качестве критерия для нахождения линии структурного фазового перехода, а изменение знака кривизны зависимости $F(c = 0,5; \delta c)$

позволяет определить критическую температуру из уравнения

$$\left(\frac{\partial^2 F(0,5; \delta c)}{\partial \delta c^2} \right)_{\delta c=0} = 0. \quad (1.194)$$

Как и в случае решеточных флюидов с притяжением, для системы с отталкиванием ближайших соседей на базе КХП может быть развито диаграммное приближение [101]. Для его построения, оставляя средние потенциалы базисной системы равными их значениям в КХП, предположим, что диаграммная часть свободной энергии пропорциональна первой неприводимой ненулевой, т. е. простейшей кольцевой, диаграмме. Коэффициент пропорциональности λ определяется из условия равенства критической температуры ее точному значению или наилучшей ее оценке.

Отметим, что в системе с двумя подрешетками любые два ближайших соседних узла принадлежат различным подрешеткам и любая кольцевая диаграмма (в том числе и простейшая) содержит четное число связей и вершин.

По аналогии с соотношением (1.139) для систем с отталкиванием ближайших соседей в рассмотрение может быть введена матрица \mathbf{V}

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^\alpha \mathbf{V}^\beta, \quad \alpha \neq \beta. \quad (1.195)$$

Элементы матриц \mathbf{V}^α ($\alpha = A, B$) определяются следующим образом:

$$V_{ij}^\alpha = c_i^\alpha \frac{W_{ij}^{(1)}}{X_i^{\alpha(1)} X_j^{\beta(1)}} = c_i^\alpha \frac{\sqrt{\eta_1^A \eta_1^B}}{Y} \frac{W_{ij}^{(1)}}{(\eta_1^\alpha)^i (\eta_1^\beta)^j}, \quad (1.196)$$

где

$$Y = X_0^{A(1)} X_0^{B(1)} \sqrt{\eta_1^A \eta_1^B}; \quad (1.197)$$

η_1 вычисляется по уравнению (1.189) при $k = 1$.

Для определенной таким образом матрицы \mathbf{V} , в силу (1.193) и сделанных к этому выражению замечаний, справедливо соотношение

$$\sum_i V_{ij} = 1. \quad (1.198)$$

С его помощью можно показать (см. соотношения (1.142)–(1.150)), что вклад произвольной m -вершинной кольцевой диаграммы в

разложение свободной энергии записывается в виде

$$\begin{aligned} d_m &= \sum_i \left(\mathbf{V}^m \right)_{ii} - 1 = \text{Tr} \left(\mathbf{V}^m \right) - 1 = \text{Det} \left(\mathbf{V}^m \right) = \\ &= \text{Det} \left((\mathbf{V}^A)^{m/2} (\mathbf{V}^B)^{m/2} \right) = d_A^{m/2} d_B^{m/2}, \end{aligned} \quad (1.199)$$

где детерминанты d_α матриц \mathbf{V}^α (1.196) равны

$$d_\alpha = \frac{W_1 - 1}{Y^2} c_0^\alpha c_1^\alpha. \quad (1.200)$$

Таким образом, диаграммная часть свободной энергии может быть записана в виде (1.150), где

$$d = \frac{W_1 - 1}{Y^2} \sqrt{c_0^A c_1^A c_0^B c_1^B}, \quad (1.201)$$

а полное выражение для свободной энергии приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A}^B \left(c_0^\alpha \ln c_0^\alpha + c_1^\alpha \ln c_1^\alpha + z_1 (c_0^\alpha - c_1^\alpha) \ln \eta_1^\alpha \right) - \\ &- \frac{z_1}{2} \ln Y - q \lambda d^m, \end{aligned} \quad (1.202)$$

где q – вес простейшей кольцевой диаграммы; λ – коэффициент пропорциональности, определяемый из условия равенства критической температуры ее точному значению или наилучшей его оценке; m – число вершин в простейшей кольцевой диаграмме.

Условие равенства нулю второй производной свободной энергии (1.202) по параметру порядка (1.194), вычисленной в критической точке ($c = 0,5$, $\delta c = 0$, $T = T_c$), позволяет определить введенный коэффициент λ :

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2) (\sqrt{W_c})^{-1} - z_1}{4 q m d_c^m}, \quad (1.203)$$

где W_c и d_c вычисляются из соотношений (1.154) и (1.155):

$$W_c = \exp(-J_1 / k_B T_c), \quad d_c = \frac{\sqrt{W_c} - 1}{\sqrt{W_c} + 1}. \quad (1.204)$$

Поскольку для энергий взаимодействия частиц решеточных флюидов с притяжением и отталкиванием ближайших соседей (J_1^a и J_1^r) на решетках слабоупакованного типа справедливо

$$J_1^r = -J_1^a, \quad (1.205)$$

между соответствующими значениями критических параметров (1.204) существуют соотношения

$$W_c^a = (W_c^r)^{-1}, \quad d_c^a = -d_c^r. \quad (1.206)$$

Для всех слабоупакованных решеток число вершин в простейшей кольцевой диаграмме является четным (см. табл. 1.7), и изменение знака при d_c при переходе к системе с отталкиванием между частицами не влияет на численное значение коэффициента λ . С учетом (1.206) и сделанного замечания выражение для коэффициента λ приводится к виду

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2)\sqrt{W_c^a} - z_1}{4qm(d_c^a)^m}, \quad (1.207)$$

которое полностью совпадает с выражением (1.153) для систем с притяжением.

Таким образом, для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на ШГ, КВ, ПК и ОЦК решетках значение коэффициента λ , обеспечивающего равенство критической температуры системы ее точному значению или наилучшей его оценке, равно соответствующему значению λ для систем с притяжением ближайших соседей (см. табл. 1.7).

1.6.4. Самосогласованное диаграммное приближение

Аналогично может быть проведено обобщение ССДП на случай систем, испытывающих структурный фазовый переход. Как и ранее, средние потенциалы взаимодействия ближайших соседей примем равными их значениям в КХП, а при определении средних потенциалов вторых соседей в диаграммном разложении свободной энергии учтем линейные по соответствующим связям двух-, трех- и четырехвершинные неприводимо связанные диаграммы. С учетом подрешеток выражение для диаграммной части свободной энергии

для КВ решетки записывается в виде (1.174). Для рассмотрения решеточного флюида на трехмерной простой кубической решетке достаточно умножить весовые коэффициенты разложения (1.174) на 3. Аналогичным образом может быть проведено и рассмотрение решеточного флюида на ОЦК решетке.

Представляя входящие в (1.174) диаграммы через средние потенциалы согласно (1.90)–(1.93) с учетом подрешеток и проводя частичное суммирование диаграмм согласно (1.95)–(1.98), для диаграммной части свободной энергии получим следующее выражение [100]:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = - \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i,j=0}^1 c_i^\alpha c_j^\alpha \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{\alpha(2)} X_j^{\alpha(2)}} - 1 \right) \left((1 + B_{ij}^{\alpha\alpha})^2 + \frac{(B_{ij}^{\alpha\alpha})^2}{2} \right), \quad (1.208)$$

где

$$B_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k=0}^1 c_k^\beta \left(\frac{W_{ik}^{(1)} W_{kj}^{(1)}}{X_i^{\alpha(1)} X_j^{\alpha(1)} (X_k^{\beta(1)})^2} + 1 \right), \quad \alpha, \beta = A, B; \beta \neq \alpha. \quad (1.209)$$

Полное выражение для свободной энергии имеет вид

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A}^B F_\alpha, \quad (1.210)$$

где парциальная свободная энергия для каждой из подрешеток F_α равна

$$\begin{aligned} \frac{F_\alpha}{k_B T} = & \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right) - \\ & - 2 \sum_{i,j=0}^1 c_i^\alpha c_j^\alpha \left(\frac{W_{ij}^{(2)}}{X_i^{\alpha(2)} X_j^{\alpha(2)}} - 1 \right) \left(B_{ij}^{\alpha\alpha} + 1 \right)^2 - \sum_{i,j=0}^1 c_i^\alpha c_j^\alpha (B_{ij}^{\alpha\alpha})^2. \end{aligned} \quad (1.211)$$

Нетрудно видеть, что F_α зависит от $X_i^{\alpha(2)}$ и не зависит от $X_i^{\beta(2)}$ ($\alpha \neq \beta$). Поэтому, используя вариационное условие минимальной восприимчивости и дифференцируя выражения (1.210)–(1.211) по $X_i^{\alpha(2)}$, получим две независимые (при заданных подрешеточных концентрациях и определенных в КХП средних потенциалах взаимодействия ближайших соседей) системы уравнений для нахождения средних потенциалов вторых соседей:

$$X_i^{\alpha(2)} = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha \frac{J_{ij}^{\alpha\alpha}}{X_j^{\alpha(2)}}, \quad \alpha = A, B, \quad (1.212)$$

где

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = W_{ij}^{(2)} (B_{ij}^{\alpha\alpha} + 1)^2. \quad (1.213)$$

Полученные системы уравнений являются аналогами рассмотренной выше системы (1.100). Поэтому их решение может быть получено из решения системы (1.105), (1.106) с помощью замены соответствующих величин (средняя концентрация для полной решетки заменяется подрешеточными концентрациями и т. д.):

$$X_i^{\alpha(2)} = (\eta_2^\alpha)^i \sqrt{c_0^\alpha J_{00}^{\alpha\alpha} + \frac{c_1^\alpha}{\eta_2^\alpha} J_{01}^{\alpha\alpha}}, \quad (1.214)$$

где

$$\eta_2^\alpha = -\frac{c_1^\alpha - c_0^\alpha J_{01}^{\alpha\alpha}}{2c_0^\alpha J_{00}^{\alpha\alpha}} + \sqrt{\left(\frac{c_1^\alpha - c_0^\alpha J_{01}^{\alpha\alpha}}{2c_0^\alpha J_{00}^{\alpha\alpha}}\right)^2 + \frac{c_1^\alpha J_{11}^{\alpha\alpha}}{c_0^\alpha J_{00}^{\alpha\alpha}}}. \quad (1.215)$$

Как и для решеточного флюида с притяжением между частицами, данный выбор средних потенциалов вторых соседей позволяет провести дальнейшее частичное суммирование диаграмм (1.174) (см. соотношение (1.109)) и записать выражение для свободной энергии решеточного флюида на КВ решетке в следующем виде:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_{k=1}^2 z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right) + \text{diagram}. \quad (1.216)$$

В случае решеточного флюида на ПК решетке в диаграммной части свободной энергии появится дополнительный множитель 3 (см. (1.111)).

Ранее, при отсутствии структурных фазовых переходов, дальнейшее повышение точности ССДП осуществлялось путем учета дополнительных диаграмм в представлении свободной энергии (1.216). При наличии в системе структурных преобразований такой подход оказывается малоэффективным, поскольку он основывается на учете корреляций небольшого радиуса, тогда как при структурном фазовом переходе радиус корреляций сопоставим с размерами

системы, и в диаграммном разложении определяющую роль играют сложные многовершинные диаграммы. В частности, найденная без учета этого факта фазовая диаграмма оказывается значительно уже диаграммы, полученной моделированием по методу Монте-Карло. Это свидетельствует о недостаточной точности такого подхода для изучения структурного поведения системы. В тоже время, другие равновесные характеристики решеточного флюида хорошо согласуются с результатами машинного моделирования. Аналогичные замечания справедливы и для развитого выше обобщения ДП.

Ввиду сложности непосредственного расчета многовершинных диаграмм рассмотрим схему их опосредованного учета, основанную на переопределении средних потенциалов базисной системы. Для этого при нахождении средних потенциалов вторых соседей в разложение диаграммной части свободной энергии (1.174) введем множитель λ , вычисляемый из условия равенства критической температуры системы ее точному значению либо наилучшей его оценке:

$$\frac{F^{(d)}}{k_B T} = - \text{diagram} - 2\lambda \text{diagram} - 2\lambda \text{diagram} - \lambda^2 \text{diagram} - \lambda^2 \text{diagram} - \lambda^2 \text{diagram} - \lambda^2 \text{diagram}. \quad (1.217)$$

Введение этого множителя можно интерпретировать как введение корреляционного поля $\Delta\phi$ [46], переопределяющего значения средних потенциалов взаимодействия для ближайших соседей:

$$\lambda = \exp(-\Delta\phi / 4k_B T), \quad \phi^{(1)}(n_i^\alpha) \text{ а } \phi^{(1)}(n_i^\alpha) + \Delta\phi, \quad (1.218)$$

и графически представить следующим образом (см. (1.95)):

$$\text{diagram} \text{ a } \lambda \text{diagram}, \quad \text{diagram} \text{ a } \lambda \text{diagram}. \quad (1.219)$$

Введение параметра λ , таким образом, приводит к переопределению ядер систем уравнений (1.212), которые теперь могут быть записаны как

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = W_{ij}^{(2)} (\lambda B_{ij}^{\alpha\alpha} + 1)^2, \quad \alpha = A, B. \quad (1.220)$$

При этом вид решений систем уравнений (1.214), (1.215) не изменяется.

С учетом коэффициента λ свободная энергия решеточного флюида на КВ решетке может быть записана в виде

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F^{(0)}}{k_B T} + \lambda^2 \cdot \text{diag} \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \\ \bullet \end{array} \begin{array}{c} \bullet \\ \circ \\ \bullet \end{array} \quad (1.221)$$

Для ПК решетки перед λ^2 необходимо добавить множитель 3.

Необходимо отметить, что в соотношении (1.221) свободная энергия базисной системы может быть определена без учета перенормировки средних потенциалов ближайших соседей (1.218), поскольку ее учет приводит лишь к возникновению несущественного аддитивного члена в выражении для свободной энергии. При этом коэффициенты λ для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ и ПК решетках оказываются равными 1,0348 и 1,2393 соответственно.

Дополнительно, для повышения точности ССДП, на базисную систему может быть наложено требование ее структурного подобия исходной решеточной системе, которое выражается равенством параметров порядка исходной и базисной систем [98]:

$$\left(\frac{\partial F^{(0)}(c; \delta c)}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = 0. \quad (1.222)$$

Последнее уравнение удобно записать в виде

$$(c_1 c_0 + \delta c^2)(\pi_B - \pi_A) + \delta c(\pi_B + \pi_A) = 0, \quad (1.223)$$

где

$$\pi_\alpha = \prod_k (\eta_\alpha^{(k)})^{z_k}. \quad (1.224)$$

1.7. Компьютерное моделирование равновесных характеристик решеточных систем по методу Монте-Карло.

Алгоритм Метрополиса

Метод Монте-Карло (МКМ) широко используются для статистического моделирования сложных систем, в том числе систем многих тел [102, 103]. В их основе лежит использование случайных

чисел для машинной имитации вероятностных распределений. МКМ характеризуются простотой и прозрачностью алгоритмов, обеспечивают получение детальной информации о модельных системах, микроскопические свойства которых (кинематика и межчастичные взаимодействия) заданы. Возможность получения достоверной информации о макроскопических свойствах модельных систем позволяет, с одной стороны, путем сравнения результатов расчета с данными физического эксперимента проверить, насколько хорошо модельная система аппроксимирует реальную систему, а с другой – сравнивая результаты МКМ с результатами различных аналитических теорий – проверить те или иные приближения, используемые при аналитических исследованиях. При непосредственном сравнении теории с экспериментом часто бывает трудно разделить влияние ошибок, связанных с используемыми приближениями, и ошибок, обусловленных неудачным выбором модели.

МКМ, являясь в принципе точным (при пренебрежении статистическими ошибками, которые при наличии достаточных ресурсов машинного времени могут быть сделаны сколь угодно малыми), может рассматриваться в качестве «экспериментального» базиса при разработке и проверке различных аппроксимационных схем. При этом имеется возможность органичного сочетания МКМ с различными аналитическими аппроксимациями. Например, в [104, 105] рассмотрен «гибридный» метод, основанный на сочетании машинного моделирования процессов диффузии с методом вариации кластеров Кикучи. При этом использование метода Кикучи обеспечивает получение выражений для свободной энергии и энтропии в виде функционалов от вероятностей образования кластеров, а сами вероятности определяются моделированием решеточной системы по МКМ. Это позволяет избежать решения системы нелинейных уравнений, а также приводит к повышению точности получаемых результатов для энтропийной и энергетической частей свободной энергии. Кроме того, появляется возможность не только вычислять значения свободной энергии и энтропии в равновесном состоянии, но и изучать их эволюцию при переходе системы из произвольного неравновесного состояния в равновесное [105].

Один из наиболее простых алгоритмов МК-моделирования – алгоритм Метрополиса – был предложен в 1953 г., когда Метрополисом и его коллегами была исследована «жидкость»,

состоящая из твердых сфер [106]. В настоящее время этот алгоритм широко используется при изучении равновесных и неравновесных свойств решеточных флюидов. При этом используются как канонический, так и большой канонический ансамбли.

При изучении равновесных свойств решеточного флюида в большом каноническом ансамбле в качестве независимых переменных рассматриваются химический потенциал μ и параметр взаимодей-

ствия J . При постоянной температуре микросостояние решеточного флюида определяется заданием набора чисел заполнения решеточных узлов $\{n_i\}$, который может быть представлен в виде N -мерного вектора состояния системы \mathbf{n} .

Термодинамическое среднее значение любого наблюдаемого A записывается в виде

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{\mathbf{n}\}} A(\mathbf{n}) \exp[-(U_N(\mathbf{n}) - \mu n) / k_B T]}{\sum_{\{\mathbf{n}\}} \exp[-(U_N(\mathbf{n}) - \mu n) / k_B T]}, \quad (1.225)$$

где $U_N(\mathbf{n})$ – энергия взаимодействия частиц системы в микросостоянии \mathbf{n} ; n – полное число частиц в системе.

Поскольку суммирование в (1.225) проводится по всем возможным микросостояниям системы, непосредственное применение этого нию, основанное на использовании центральной предельной теоремы, приведено в [103].

Применительно к решеточной системе вычислительный алгоритм, предложенный в [106], 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 или регулярным образом выбирается узел решетки. Если этот узел занят частицей, то данная частица изымается, если же он вакантен, то частица добавляется, и определяется изменение энергии δE_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 для каждого из узлов решетки формирует один шаг МКМ (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 нельзя учитывать.

Время достижения равновесного состояния существенно увеличивается при наличии метастабильных состояний системы и близости конечного состояния к критической точке. В последнем случае, вследствие критического замедления, время достижения системой состояния теплового равновесия τ_0 возрастает [107] с увеличением линейного размера системы по степенному закону L^{z+d} , где для вычислительных алгоритмов типа алгоритма Метрополиса $z \approx 2$. Поскольку время моделирования системы τ должно удовлетворять условию $\tau \gg \tau_0$, то это обстоятельство приводит к значительному увеличению требуемого машинного времени и затрудняет изучение систем при больших значениях L .

Причина такого поведения кроется в локальном характере алгоритма Метрополиса. Для преодоления указанных трудностей был предложен ряд кластерных методов [107–112], суть которых состоит в объединении по определенному правилу отдельных узлов в некоторую их совокупность – кластер и согласованном изменении состояния всего кластера. Такие кластерные методы могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с обычным алгоритмом Метрополиса. Так, например, в [112] для изучения распределения вероятностей параметра порядка был применен комплексный метод, в котором один шаг алгоритма Метрополиса дополнялся 5 или 10 шагами кластерного алгоритма Вольфа [107].

Оценка времени достижения системой равновесного состояния (т. е. числа отбрасываемых начальных МК шагов) не представляет особого труда. Наиболее простой метод основан на наблюдении за поведением некоторой термодинамической величины, например концентрации частиц в системе. Процесс эквilibризации можно считать законченным, когда указанная величина начинает флуктуировать около равновесного значения.

Анализ процесса эквilibризации показал, что время достижения состояния термодинамического равновесия существенно увеличивается для систем, в которых при температурах ниже T_c образуется фаза с дальним порядком, т. е. систем, в которых

возможен фазовый переход второго рода. Примером может служить решеточный флюид с отталкиванием ближайших соседей [113–115]. Уменьшение времени эквализации может быть достигнуто за счет специального выбора начального распределения частиц, а именно – замены случайного начального распределения упорядоченным для той области термодинамических параметров, где существует упорядоченная фаза.

При фазовых переходах первого рода также существует замедление, проявляющееся в виде гистерезиса, когда результаты зависят от того, начато ли моделирование из области высоких или низких концентраций. Такой гистерезис означает, что система претерпевает фазовый переход, хотя локализовать его положение затруднительно. На практике для этих целей используют правило равных площадей Максвелла [102].

Очевидно, что с помощью метода Монте-Карло моделируются системы конечных размеров. Число узлов в моделируемой решетке, как правило, не превосходит 10^3 – 10^5 , в то время как практический интерес представляют свойства системы в термодинамическом пределе. Необходимым условием корректности предельного перехода является правильный выбор граничных условий [102, 116–119].

Наиболее часто используются периодические граничные условия [102, 116, 117]. Они применимы к системам различной симметрии и для решетки с линейными размерами $L_1, L_2, \dots, L_\alpha$ могут быть записаны как

$$A(i) = A(i + L_\nu), \quad \nu = 1, K, \alpha, \quad (1.231)$$

где $A(i)$ – наблюдаемая величина; i нумерует узлы решетки.

Необходимо отметить, что в общем случае только выбором граничных условий невозможно устранить влияние конечных размеров системы на получаемые результаты. Поэтому для корректного перехода к термодинамическому пределу необходимо провести моделирование для достаточно большого набора значений L и осуществить экстраполяцию результатов в пределе $L \rightarrow \infty$. При этом надо не только подобрать подходящую аналитическую зависимость результатов моделирования от L , на которой основывается экстраполяция, но и определить область изменений L , где осуществляется выход на асимптотический режим [102, 117, 120].

Эффекты, связанные с конечностью размеров моделируемой системы, проявляются в первую очередь в окрестности критической точки. Для этой области характерно наличие при $T \rightarrow T_c$ особенностей у многих термодинамических величин, например

теплоемкости и магнитной восприимчивости, обусловленных расходимостью радиуса корреляций при $T \rightarrow T_c$.

Для систем с конечными размерами при $T \rightarrow T_c$ радиус корреляций становится равным размеру системы L , и расходимость исчезает, заменяясь в лучшем случае на куполообразный пик [117]. Вслед за ней исчезают расходимости и в термодинамических характеристиках системы. Это существенным образом затрудняет локализацию точек фазовых переходов.

EQUATION SECTION 2 Глава 2

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ГЕОМЕТРИИ РЕШЕТКИ НА РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДОВ

2.1. Равновесные свойства решеточных флюидов с притяжением ближайших соседей

2.1.1. Решеточный флюид на плоской квадратной и простой кубической решетках

Знание свободной энергии решеточного флюида позволяет определить любые его термодинамические характеристики, например химический потенциал может быть найден ее дифференцированием по концентрации:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial c} \right)_T. \quad (2.1)$$

В ряде случаев эта производная может быть вычислена аналитически. Так, например, после дифференцирования выражения (1.153) для химического потенциала в ДП может быть записано аналитическое выражение (1.157) [96]:

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T = \ln \frac{c_1}{c_0} - z_1 \ln \frac{Y - c_1}{1 - c_1} - qm\lambda d^m \frac{1 - 2c_1}{c_1 c_0 (2Y - 1)}, \quad (2.2)$$

где $\beta = 1 / (k_B T)$ – обратная температура, а первых два слагаемых определяют значение химического потенциала в КХП. Однако для ССДП получаемое таким образом выражение достаточно сложное, и его анализ проще проводить численно.

На рис. 2.1 и 2.2 представлены изотермы химического потенциала и дано их сравнение с результатами моделирования по методу Монте-Карло. Для моделирования двухмерной системы использовались решетки, содержащие $50 \times 50 = 2500$ узлов [115], а трехмерной – $30 \times 30 \times 30 = 27\,000$ узлов [91].

Сравнение значений химических потенциалов дано при одинаковых относительных температурах. Это связано с тем, что во многих приближениях, например КХП, критическая температура

существенно отличается от ее точного значения и сопоставление данных в абсолютных температурах теряет смысл, так как области гомогенности по точному и приближенному решениям существенно отличаются. С другой стороны, при малых концентрациях или высоких температурах приближенные решения близки к точным при использовании абсолютных температур. Следовательно, существуют области, в которых нельзя пользоваться ни приведенными, ни абсолютными температурами, если критическая температура рассматриваемой аппроксимации значительно отличается от действительной. Этот недостаток отсутствует у ССДП и ДП, для которых критическая температура совпадает с точным значением или ее наилучшей оценкой.

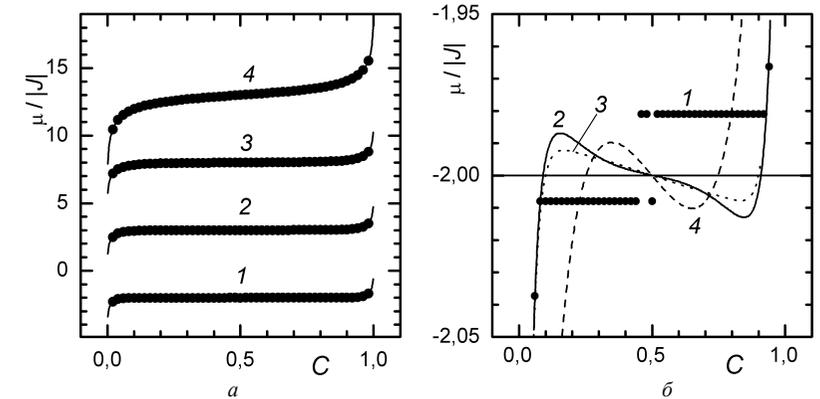


Рис. 2.1. Зависимость химического потенциала решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ решетке от концентрации: $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4) (каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси: первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = -2$ при $c = 0,5$; линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ); $b -$ МКМ (1), ССДП (2), ДП (3) и КХП (4) изотермы при $T/T_c = 0,95$ в большем масштабе (их пересечения с линией $\mu = -2|J|$ определяют точки фазового перехода решеточный газ – решеточная жидкость)

Из проведенного сравнения видно, что результаты ССДП и 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 ССДП и ДП характеризуются широким плато, порождающим известные особенности поведения системы в

окрестности критической точки.

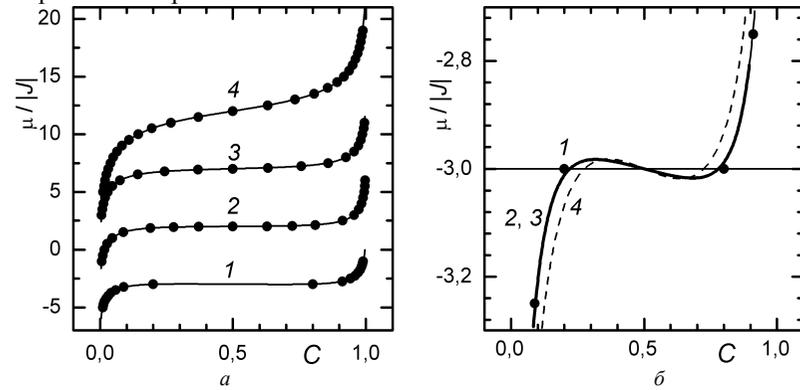


Рис. 2.2. Зависимость химического потенциала решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ПК решетке от концентрации: $a - T/T_c = 0,95$ (J); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4) (каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси: первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/J = -2$ при $c = 0,5$; линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ); $b -$ МКМ (1), ССДП (2), ДП (3) и КХП (4) изотермы при $T/T_c = 0,95$ в большем масштабе

Даже в двухфазной области различие между результатами МКМ, с одной стороны, и ССДП и ДП, с другой, мало. МКМ отражает здесь постоянство химического потенциала, в то время как теоретические расчеты дают ванн-дер-ваальсовскую петлю, соответствующую фазовому переходу первого рода. Теоретическая кривая характеризуется незначительными колебаниями относительно горизонтальной прямой. Построение Максвелла позволяет определять точки фазового перехода.

Рис. 2.1 показывает, что изотермы химического потенциала вычислены с точностью, достаточной для построения кривой фазового равновесия. При $T = 0,95T_c$ в двухфазной области отклонения μ/J от постоянной величины не превосходят 0,01. При температурах, более близких к T_c , эти отклонения еще меньше. В то же время, диапазон изменения μ/J примерно на два порядка больше. Это является причиной того, что многие приближенные методы описывают фазовые переходы в решеточных системах с недостаточной степенью точности. С другой стороны, малые отклонения теоретической изотермы от постоянного значения в двухфазной области означают, что нестабильность соответствующих термодинамических состояний является очень

слабой. Моделирование решеточного флюида в каноническом ансамбле показало [92], что система в области термодинамически неустойчивых состояний при температуре ниже T_c меняет свою структуру от первоначально однородной очень медленно.

Благодаря высокой точности ССДП оно может использоваться вместо МКМ, требующего гораздо больших (на порядки величины) затрат машинного времени. Это особенно важно для трехмерных решеток, где моделирование даже равновесных характеристик требует значительных временных затрат.

Фазовые диаграммы перехода первого рода «решеточный газ – решеточная жидкость» показаны на рис. 2.3. Аналогия между характеристиками решеточного флюида и магнетиков [30], определяемая соотношением

$$m = 1 - 2c, \quad (2.3)$$

где m – намагниченность, позволяет сопоставить линии фазовых переходов в ССДП и ДП с соответствующими точными зависимостями намагниченности, полученными Янгом, Поттсом и Найя [86–88] для двухмерных систем (рис. 2.3, a). Для трехмерных систем, ввиду отсутствия точных результатов, сравнение может быть проведено только с результатами МКМ (рис. 2.3, b).

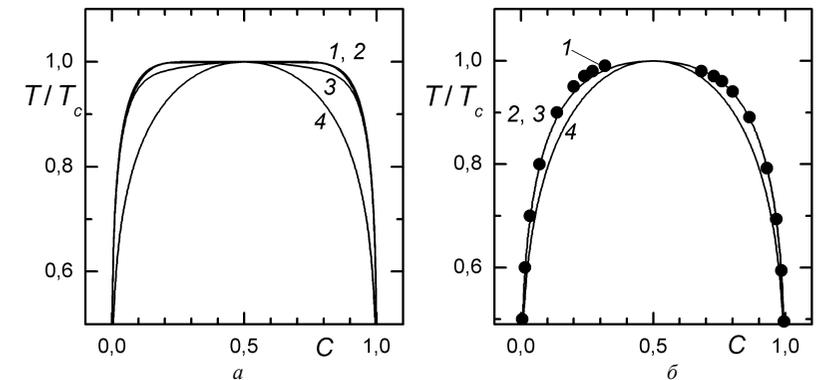


Рис. 2.3. Фазовые диаграммы решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ (a) и ПК (b) решетках: 1 – точное решение Янга (a) и результаты МКМ (b); 2 – ССДП; 3 – ДП; 4 – КХП

При околоскритических температурах фазовая диаграмма для ПК решетки не столь плоская, как в случае КВ решетки, поскольку

изотермы химического потенциала в их центральной части содержат менее резко выраженный плоский участок по сравнению с двухмерным случаем.

В масштабе рисунка результаты ССДП и точного решения Янга для квадратной решетки, а также результаты ССДП и ДП для кубической решетки практически не отличаются друг от друга. В то же время, в КХП фазовая диаграмма оказывается уже и не удается воспроизвести характерную особенность фазовых диаграмм двухмерных систем – почти плоскую вершину фазовой диаграммы.

На рис. 2.4 проведено сопоставление фазовых диаграмм решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на решетках

различных типов, построенных с помощью ДП, с точными результатами для двухмерных систем и результатами МКМ для трехмерных. Соответствие результатов можно признать вполне удовлетворительным, хотя безразмерные критические температуры для разных решеток отличаются почти на порядок величины.

Структурные свойства решеточного флюида могут быть

изучены с помощью термодинамического фактора, обратная величина которого характеризует флуктуации концентрации и может быть представлена в терминах вероятностей заполнения пар узлов частицами. Последние определяют структуру ближнего порядка, так что термодинамический фактор может рассматриваться как некоторая интегральная структурная характеристика системы, играющая важную роль в коллективных динамических процессах, таких как, например, диффузия (см. гл. 3). Вместе с тем термодинамический фактор может быть определен и по термодинамическому соотношению

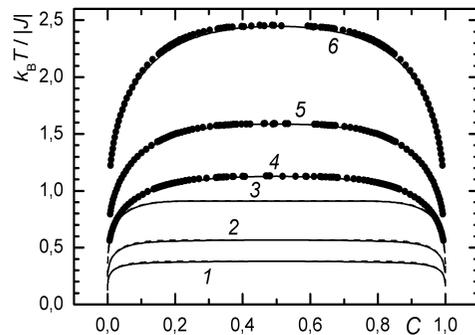


Рис. 2.4. Фазовые диаграммы решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ШГ (1), KB (2), TR (3), ПК (4), ОЦК (5) и ГЦК (6) решетках. Сплошной линией показаны результаты ДП, пунктирной – точные результаты для 2d систем [86–88], точками –

$$\chi_T = \frac{\partial(\mu / k_B T)}{\partial \ln c}, \quad (2.4)$$

поскольку изотермы химического потенциала известны.

Зависимости от концентрации и температуры термодинамического фактора для квадратной и кубической решеток представлены на рис. 2.5 и 2.6.

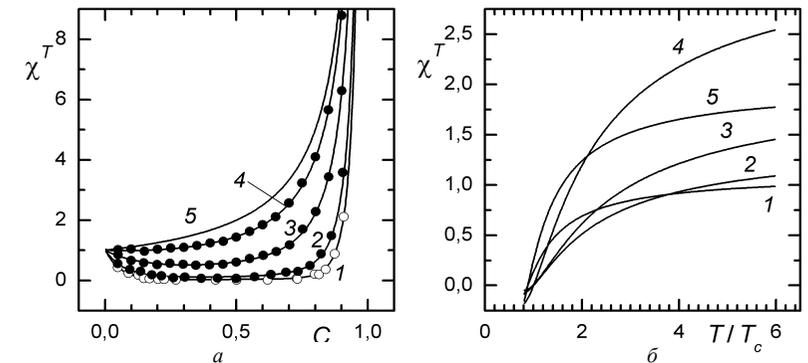


Рис. 2.5. Зависимость от концентрации (а) и температуры (б) термодинамического фактора решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на KB решетке: $a - T / T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4) и невзаимодействующий решеточный флюид $T / T_c \rightarrow \infty$ (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Малые значения термодинамического фактора в широком диапазоне концентраций являются характерной особенностью околокритической изотермы $T = 1,05T_c$ и отражают наличие больших флуктуаций концентрации, которые намного сильнее выражены в двухмерном случае.

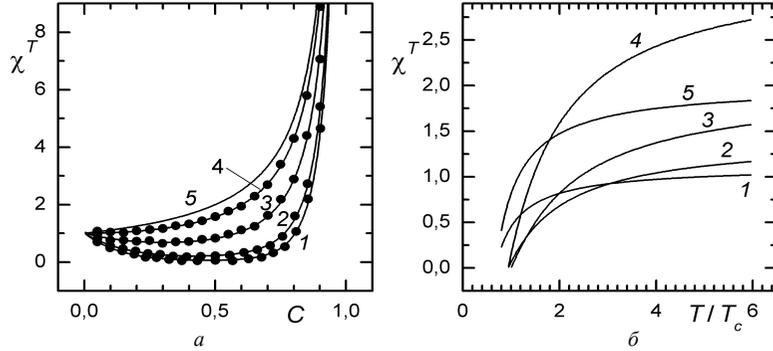


Рис. 2.6. Зависимость от концентрации (а) и температуры (б) термодинамического фактора решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ПК решетке: $a - T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4) и невзаимодействующий решеточный флюид $T/T_c \rightarrow \infty$ (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

В трехмерной системе изотермы химического потенциала не содержат столь ярко выраженных почти плоских сегментов, что обусловлено более высокой критической температурой ($k_B T_c = 0,567|J|$ для КВ решетки и $k_B T_c = 1,127|J|$ для ПК решетки).

Увеличение температуры приводит к усилению хаотизации системы, что подавляет дальние корреляции. Отличие между двух- и трехмерными системами практически исчезает при температурах $T \geq 2T_c$.

Как отмечено выше, статические корреляции могут быть также исследованы посредством функций $P_k(n_i; n_j)$, определяющих вероятность того, что решеточные узлы i и j , являющиеся соседями порядка k , находятся в состояниях n_i и n_j соответственно. Такие вероятности являются аналогами двухчастичной функции распределения непрерывных систем [74, 95]. Для ее определения рассмотрим производную свободной энергии по параметру взаимодействия [83]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_T &= -\frac{k_B T}{N Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial J_k} \right)_T = -\frac{k_B T}{N Q_N} \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \left\{ \frac{\partial \exp(-\beta U_N)}{\partial J_k} \right\} = \\ &= \frac{1}{N} \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_2\}} \left\{ \left(\frac{\partial U_N}{\partial J_k} \right)_T \frac{\exp(-\beta U_N)}{Q_N} \right\} = \frac{1}{N} \left\langle \left(\frac{\partial U_N}{\partial J_k} \right)_T \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \frac{\partial}{\partial J_k} \left(\frac{1}{2} \sum_k \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^{z_k} J_k n_i n_j \right) \right\rangle_T = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^{z_k} n_i n_j \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по каноническому гибсовскому распределению, а суммирование по $j(i)$ означает суммирование по z_k соседям порядка k узла i . Следовательно,

$$P_k(1; 1) = \frac{1}{N z_k} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{z_k} n_i n_k \right\rangle = \frac{2}{z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_T. \quad (2.6)$$

В рассмотренном ранее диаграммном приближении эта производная может быть вычислена аналитически для $k = 1$, т. е. для случая ближайших соседей [96]:

$$P_1(1; 1) = \frac{c^2(1-c)}{Y(Y-c)} W_1 - \frac{2mq\lambda d^m W_1}{z_1(2Y-1)(W-1)}, \quad (2.7)$$

где W_1 , Y , d , λ , m , q , z_1 определяются соотношениями (1.76), (1.141), (1.152), (1.154) и по данными табл. 1.7.

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

$$P_k(0; 1) = P_k(1; 0) = c_1 - P_k(1; 1), \quad P_k(0; 0) = c_0 - P_k(0; 1). \quad (2.8)$$

Для демонстрации влияния взаимодействия и с целью получения большей наглядности при высоких и низких концентрациях, где значения функций вероятности близки к нулю либо единице, полезно значения этих функций разделить на соответствующие значения для ленгмюровского газа и ввести корреляционные функции $g_k(i; j)$ [74]:

$$g_k(i; j) = \frac{P_k(i; j)}{c_i c_j}, \quad i, j = 0, 1. \quad (2.9)$$

Корреляционные функции для двух частиц $g_1(1; 1)$ и для частицы и вакансии $g_1(1; 0)$ на плоской квадратной и простой кубической решетках представлены на рис. 2.7 и 2.8.

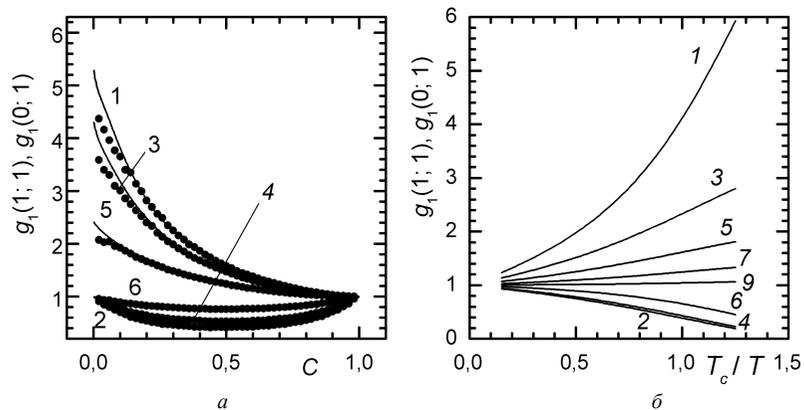


Рис. 2.7. Зависимость корреляционных функций (вероятности) от концентрации (а) и температуры (б) для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ решетке. Кривые 1, 3, 5, 7 и 8 представляют $P_1(1; 1) / c_1^2$; 2, 4 и 6 – $P_1(1; 0) / c_1 c_0$. $a - T / T_c = 1,05$ (кривые 1, 2); 1,20 (3, 4); 2,0 (5, 6); $b - c = 0,1$ (1, 2); 0,3 (3, 4); 0,5 (5, 6); 0,7 (7, 4); 0,9 (8, 2). Сплошная линия – результаты ССДП, точки – МКМ

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 в ССДП совпадают с результатами МКМ в пределах одного процента.

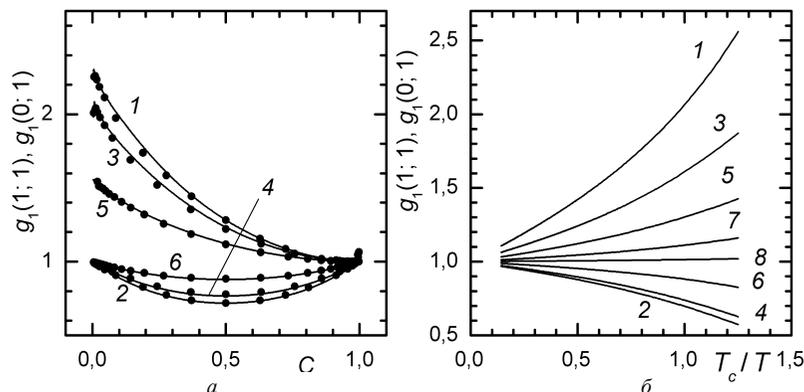


Рис. 2.8. Зависимость корреляционных функций (вероятности) от концентрации (а) и температуры (б) для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ПК решетке. Кривые 1, 3, 5, 7 и 8 представляют $P_1(1; 1) / c_1^2$; 2, 4 и 6 – $P_1(1; 0) / c_1 c_0$.

$a - T / T_c = 1,05$ (кривые 1, 2); 1,20 (3, 4); 2,0 (5, 6); $b - c = 0,1$ (1, 2); 0,3 (3, 4); 0,5 (5, 6); 0,7 (7, 4); 0,9 (8, 2). Сплошная линия – результаты ССДП, точки – МКМ

Сравнение соответствующих корреляционных функций (вероятностей) показало, что отклонения от ленгмюровского газа в трехмерных решеточных системах меньше по сравнению с двухмерными системами при той же приведенной температуре.

Причина состоит в том, что, как отмечено выше, критическая температура двухмерной системы существенно ниже из-за отличия, в основном, числа ближайших соседей.

2.1.2. Решеточный флюид на плоских треугольной и шестиугольной, пространственных грани- и объемноцентрированных кубических решетках

На рис. 2.9–2.12 представлены изотермы химического потенциала (2.2) и зависимость от концентрации корреляционных функций $g_1(1; 1)$ и $g_1(0; 1)$ (2.9) для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ШГ, ТР, ОЦК и ГЦК решетках соответственно, определенные в ДП.

Анализ равновесных свойств решеточного флюида показывает, что переход от КВ и ПК решеток к ШГ и ОЦК решеткам соответственно 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. При этом остаются в силе все замечания, касающиеся различий в поведении равновесных характеристик в случае двух- и трехмерных систем, сделанные при сопоставлении КВ и ПК решеток.

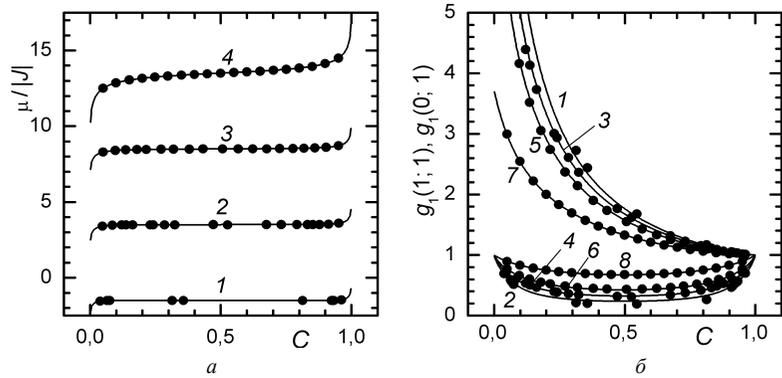


Рис. 2.9. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) от концентрации для решеточного флюида на ШГ решетке: $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = -z_1/2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3 и 5 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4 и 6 – $g_1(0; 1)$. $T/T_c = 0,95$ (кривые 1, 2); 1,05 (3, 4); 1,2 (5, 6); 2,0 (7, 8). Линиями представлены результаты ДП, а точками – МКМ

В тоже время, решеточный флюид на ТР и ГЦК решетках, т. е. на решетках плотноупакованного типа, обладает существенными особенностями в своих структурных свойствах. В отличие от решеточного флюида на слабоупакованных решетках зависимость корреляционной функции $g_1(1; 1)$ (рис. 2.7, 2.8, 2.9, 2.11) перестает быть монотонной в области низких концентраций (рис. 2.10, 2.12).

Влияние этих эффектов наблюдается и при компьютерном моделировании решеточных систем указанных типов. Однако точность моделирования не позволяет детально изучать структурные свойства систем, подверженных сильной кластеризации.

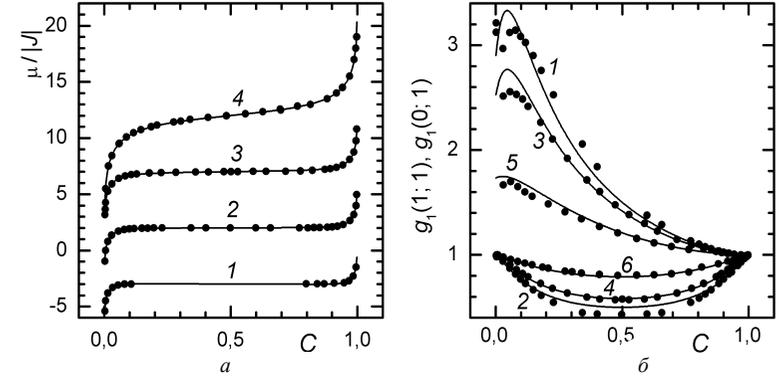


Рис. 2.10. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) от концентрации для решеточного флюида на ТР решетке: $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = -z_1/2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3 и 5 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4 и 6 – $g_1(0; 1)$. $T/T_c = 0,95$ (кривые 1, 2); 1,05 (3, 4); 1,2 (5, 6); 2,0 (7, 8). Линиями представлены результаты ДП, а точками – МКМ

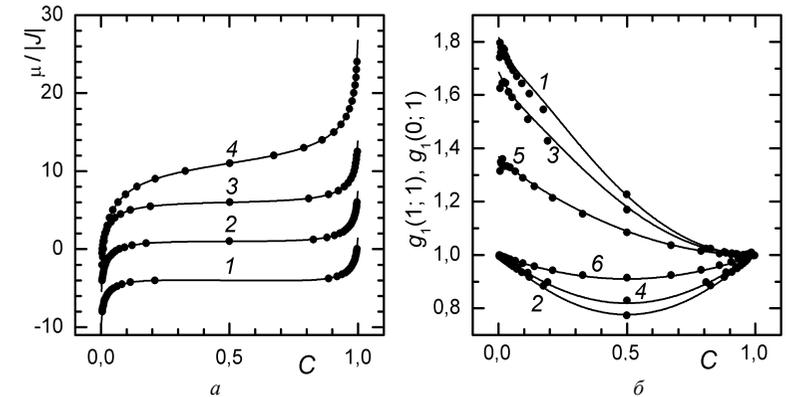


Рис. 2.11. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) от концентрации для решеточного флюида на ОЦК решетке: $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = -z_1/2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3 и 5 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4 и 6 – $g_1(0; 1)$. $T/T_c = 0,95$ (кривые 1, 2); 1,05 (3, 4); 1,2 (5, 6); 2,0 (7, 8)

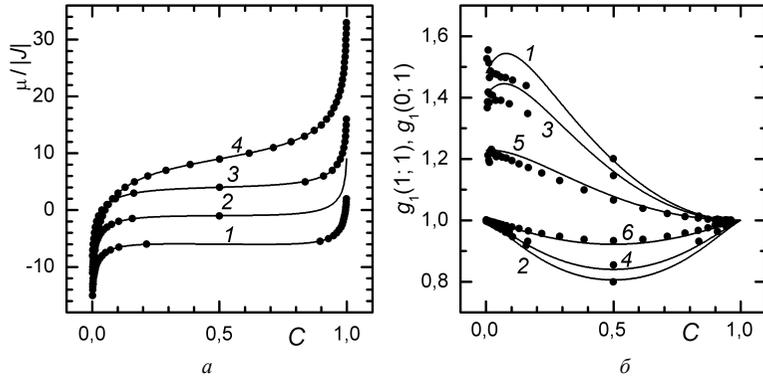


Рис. 2.12. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) от концентрации для решеточного флюида на ГЦК решетке: $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/J = -z_1/2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3 и 5 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4 и 6 – $g_1(0; 0)$. $T/T_c = 0,95$ (кривые 1, 2); 1,05 (3, 4); 1,2 (5, 6); 2,0 (7, 8)

В целом сопоставление результатов ДП с результатами МКМ, проведенное на рис 2.9–2.12, показывает, что ДП позволяет аналитически определять равновесные характеристики решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двух- и трехмерных решетках любых типов с точностью порядка точности метода МКМ.

2.2. Равновесные свойства решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей

2.2.1. Решеточный флюид на плоской квадратной и простой кубической решетках

Определение параметра порядка решеточного флюида в ССДП сводится к решению системы нелинейных уравнений, состоящей из уравнений (1.185), (1.213) с ядром (1.214) и уравнения (1.224):

$$X_i^{\alpha(1)} = \sum_{j=0}^1 \frac{W_{ij}^{(1)} c_j^{\beta}}{X_j^{\beta(1)}}, \quad X_i^{\alpha(2)} = \sum_{j=0}^1 c_j^{\alpha} \frac{J_{ij}^{\alpha\alpha}}{X_j^{\alpha(2)}}, \quad (2.10)$$

$$(c_1 c_0 + \delta c^2)(\pi_B - \pi_A) + \delta c(\pi_B + \pi_A) = 0.$$

Эта система уравнений может быть решена только численно. На рис. 2.13 приведены зависимости параметра порядка от концентрации частиц для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ и ПК решетках при температуре $0,8T_c$, полученные в КХП, ДП, ССДП и МКМ [100].

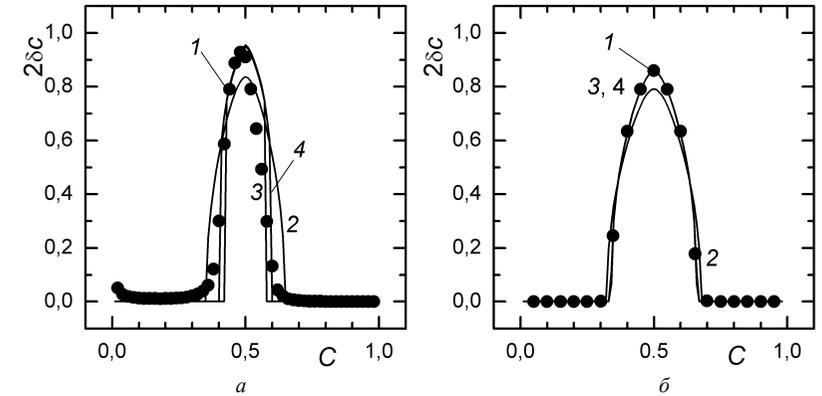


Рис. 2.13. Зависимость параметра порядка решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ (а) и ПК (б) решетках при температуре $0,8T_c$: 1 – результаты МКМ (сплошные кружки); 2 – КХП; 3 – ДП; 4 – ССДП

Сравнение диаграмм показывает, что переход от КХП к ДП и ССДП положительно сказывается на точности результатов, которые для ССДП фактически совпадают с результатами машинного моделирования. Кроме того, для ССДП и ДП, в отличие от МКМ, отсутствуют погрешности, связанные с гистерезисом. Эти погрешности проявляются в нарушении симметрии параметра порядка относительно концентрации $c = 0,5$ по результатам МКМ. Особенно заметная асимметрия параметра порядка имеет место для двумерной решеточной системы (рис. 2.13, а).

Как уже отмечалось, отличие параметра порядка от нуля позволяет определять точки фазового перехода. Соответствующие фазовые диаграммы структурного фазового перехода порядок – беспорядок показаны на рис. 2.14 [98–100].

Анализ полученной в ССДП фазовой диаграммы решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей показывает, что при $T \rightarrow 0$ на КВ решетке упорядоченная фаза существует в диапазоне концентраций 0,39–0,61, а на ПК решетке – в диапазоне 0,245–0,755. Нижний предел этого диапазона соответствует перколяционному

переходу и хорошо согласуется с соответствующими величинами, полученными при рассмотрении решеточного газа твердых сфер с исключением ближайших соседей (0,37 для КВ решетки и 0,215 для ПК решетки [4]).

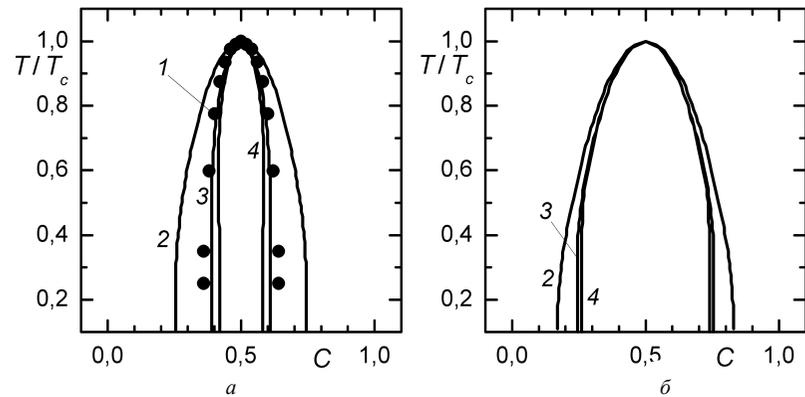


Рис. 2.14. Фазовые диаграммы решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ (а) и ПК (б) решетках: 1 – результаты МКМ [115]; 2 – КХП; 3 – ДП; 4 – ССДП

Как показывает сравнение фазовых диаграмм решеточного флюида на плоской квадратной решетке, полученных с помощью различных приближенных подходов, с результатами машинного моделирования, фазовая диаграмма в КХП оказывается шире, а в ДП – уже результатов ССДП, которые фактически совпадают с результатами МКМ. Для трехмерных решеток отличия фазовых диаграмм, полученных в ДП и ССДП, малы и практически исчезают при температуре, большей $0,5T_c$. Это позволяет заключить, что для трехмерных систем оба подхода хорошо описывают область структурных фазовых переходов.

Аналогичным образом может быть проведена локализация точек фазовых переходов для решеточного флюида на слабоупакованных решетках всех традиционных типов. Соответствующие фазовые диаграммы представлены на рис. 2.15.

Сопоставление фазовых диаграмм для решеток различных типов показывает, что увеличение первого координационного числа и размерности пространства приводит к уширению фазовой диаграммы, т. е. к увеличению области существования упорядоченной фазы.

Химический потенциал решеточного флюида определяется

соотношением (2.1).

Изотермы химического потенциала представлены на рис. 2.16 и 2.17, где проводится сравнение результатов ССДП и ДП с результатами МКМ. Как и ранее, химические потенциалы приведены при одинаковых относительных температурах [99, 100].

Результаты этого сравнения показывают высокую точность ССДП во всей области изменения термодинамических параметров, за исключением ближайшей окрестности точек структурного фазового перехода, для двухмерных систем. В последнем случае расхождения с результатами машинного моделирования вызваны, прежде всего, тем, что при определении химического потенциала соответствующая производная свободной энергии системы по концентрации вычисляется численно, а в окрестности точки структурного фазового перехода зависимость $\delta c(c)$ характеризуется большим значением этой производной. Это и приводит к резкому росту погрешности вычислений.

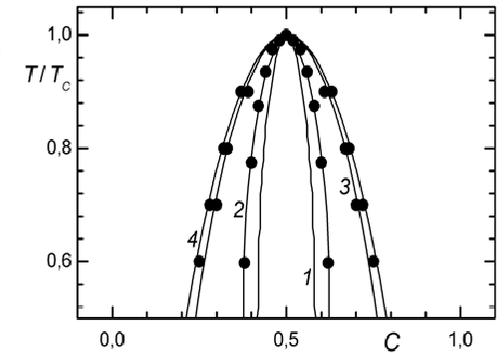


Рис. 2.15. Фазовые диаграммы решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на Γ (1), КВ (2) ПК (3) и ОЦК (4) решетках. Сплошная линия – результаты ССДП, точки – МКМ

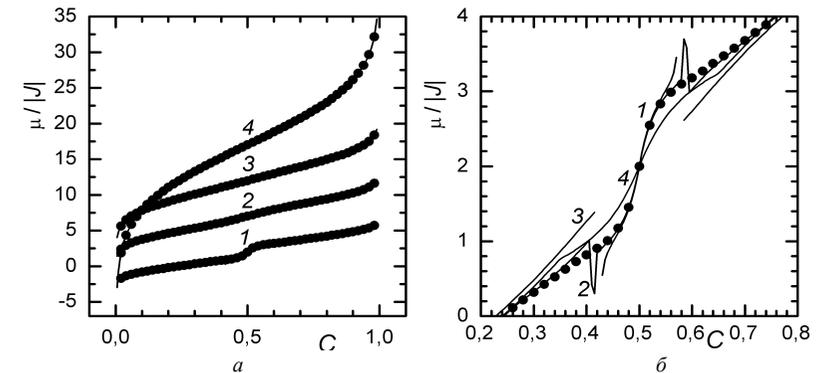


Рис. 2.16. Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ решетке: а – $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3);

6,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = 2$ при $c = 0,5$). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ; б – МКМ (1, точки), ССДП (2), ДП (3) и КХП (4) изотермы при $T/T_c = 0,8$ в большем масштабе

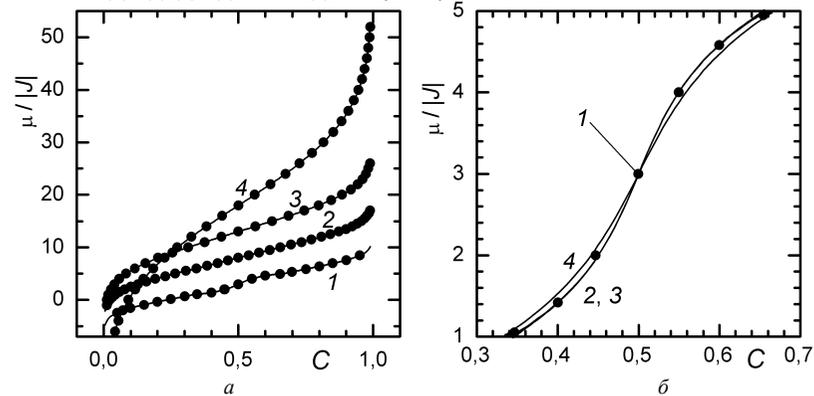


Рис. 2.17. Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ решетке: а – $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = 3$ при $c = 0,5$). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ; б – МКМ (1, точки), ССДП (2), ДП (3) и КХП (4) изотермы при $T/T_c = 0,8$ в большем масштабе

В отличие от этого рост параметра порядка в трехмерных решетках происходит более медленно (см. рис. 2.13, б), и соответствующие производные вычисляются со значительно большей точностью.

Таким образом, можно заключить, что в общем случае ССДП позволяет правильно описывать термодинамические свойства решеточных систем как в неупорядоченной, так и в упорядоченной фазах, за исключением области в окрестности линий структурных фазовых переходов.

Результаты ДП для решеточного флюида на КВ решетке уступают по точности результатам ССДП. В первую очередь это относится к областям в окрестности точек структурных фазовых переходов, где ДП приводит даже к большим погрешностям, чем КХП. Кроме того, для ДП область, где результаты диаграммных подходов заметно отклоняются от результатов МКМ, оказывается существенно шире, нежели для ССДП. Тем не менее вне этой области ДП позволяет описывать термодинамические характеристики решеточной системы с точностью порядка точности МКМ и в

неупорядоченной, и в упорядоченной фазах, тогда как применение КХП приводит в последнем случае к весьма существенным погрешностям.

Как и для решеточного флюида с притяжением между ближайшими соседями, в случае трехмерных систем отличия между результатами ДП и ССДП малы и в масштабе рисунка не обнаруживаются.

Анализ изотерм химического потенциала позволяет сделать вывод о том, что переход между упорядоченной и неупорядоченной фазами в решеточном флюиде с отталкиванием ближайших соседей является фазовым переходом второго рода.

Важнейшей структурной характеристикой решеточного флюида, в значительной мере определяющей его равновесные свойства, является рассмотренный выше параметр порядка.

Флуктуации плотности решеточного флюида могут быть изучены с помощью термодинамического фактора (2.4). Зависимости данной величины от концентрации и температуры для двух- и трехмерных систем представлены на рис. 2.18 и 2.19 соответственно.

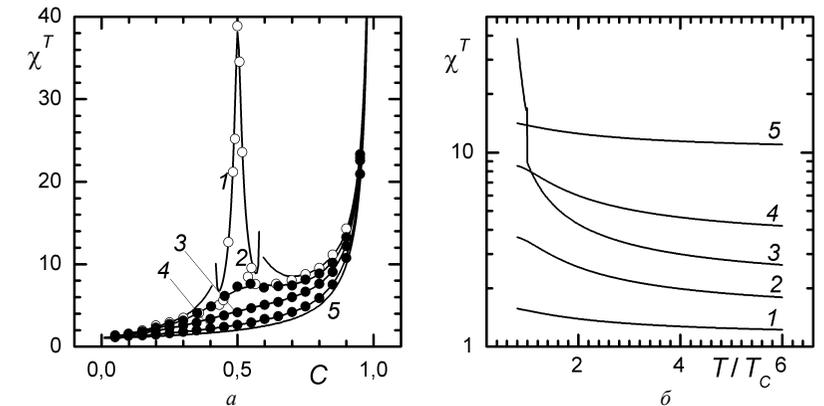


Рис. 2.18. Зависимость от концентрации (а) и температуры (б) термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке: а – $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4) и не взаимодействующий решеточный флюид ($T/T_c \rightarrow \infty$, 5); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

В отличие от системы с притяжением между частицами,

зависимость термодинамического фактора от концентрации перестает быть монотонной. В области существования упорядоченной фазы наблюдается высокий пик термодинамического фактора с максимумом при концентрации 0,5, отвечающий резкому уменьшению флуктуаций плотности с ростом упорядоченности. Физически это означает, что изменение числа частиц в системе встречает затруднения ввиду энергетических и энтропийных особенностей состояний, близких к идеально упорядоченному.

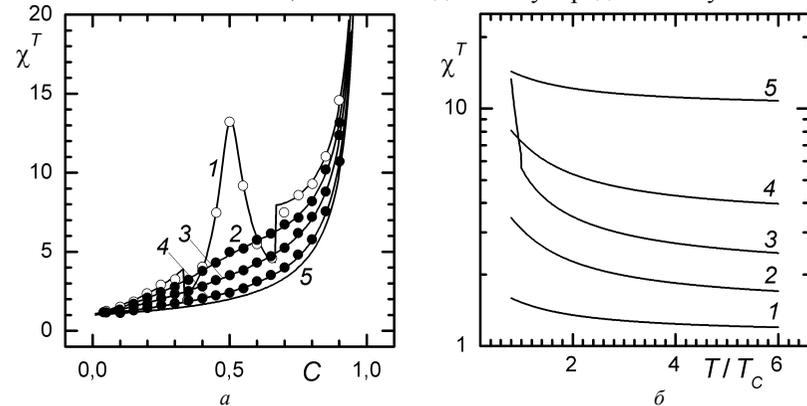


Рис. 2.19. Зависимость от концентрации (а) и температуры (б) термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на простой кубической решетке: а – $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4) и не взаимодействующий решеточный флюид ($T/T_c \rightarrow \infty$, 5); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Термодинамический фактор, согласно соотношению (2.4), определяется второй производной свободной энергии по концентрации

$$\chi^T = \frac{c}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_T, \quad (2.11)$$

и поскольку переход между упорядоченной и неупорядоченной фазами является фазовым переходом второго рода, его зависимость от концентрации должна содержать особенности в точках фазовых переходов. Эти особенности могут быть обнаружены с помощью ССДП как для двух-, так и для трехмерных решеточных систем (рис. 2.18, а и 2.19, б, кривые 1). Однако точность ССДП не позволяет

провести детальное изучение свойств решеточных систем в окрестностях точек фазовых переходов второго рода.

Температурные зависимости термодинамического фактора для систем с отталкиванием и притяжением также существенно отличаются. Можно отметить резкий рост термодинамического фактора (снижение флуктуаций плотности) при температуре ниже критической для концентрации $c = 0,5$, т. е. в области существования в системе сильно упорядоченной фазы. Физические причины его возникновения такие же, как и пика на кривой зависимости термодинамического фактора от температуры при этой концентрации.

В целом можно заключить, что в случае отталкивания между частицами, в силу эффектов, связанных с макроскопической упорядоченностью, флуктуации плотности ниже, чем для систем с межчастичным притяжением.

Корреляционные функции, определяемые соотношениями (2.9), для случая решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ и ПК решетках представлены на рис. 2.20 и 2.21.

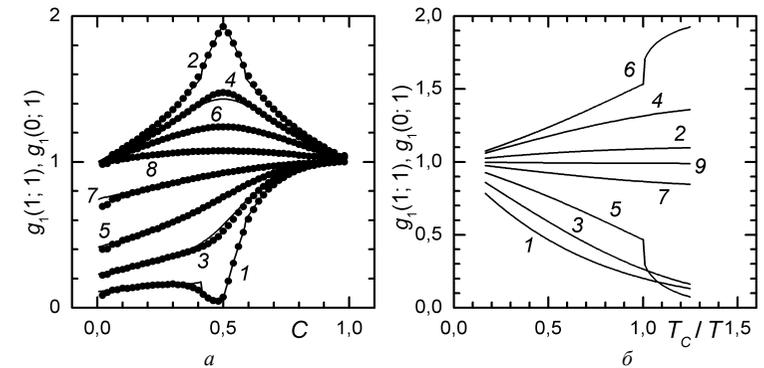


Рис. 2.20. Зависимость корреляционных функций (вероятности) от концентрации (а) и температуры (б) для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке. Кривые 1, 3, 5, 7 и 9 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4, 6 и 8 – $g_1(1; 0)$; а – $T/T_c = 0,8$ (кривые 1, 2); 1,2 (3, 4); 2,0 (5, 6); 6,0 (7, 8); б – $c = 0,1$ (1, 2); 0,3 (3, 4); 0,5 (5, 6); 0,7 (7, 4); 0,9 (9, 2)

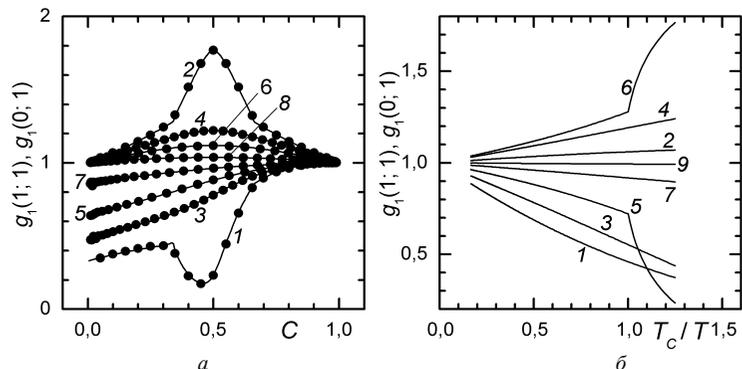


Рис. 2.21. Зависимость корреляционных функций (вероятности) от концентрации (а) и температуры (б) для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на простой кубической решетке. Кривые 1, 3, 5, 7 и 9 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4, 6 и 8 – $g_1(1; 0)$; $a - T/T_c = 0,8$ (кривые 1, 2); 1,2 (3, 4); 2,0 (5, 6); 6,0 (7, 8); $b - c = 0,1$ (1, 2); 0,3 (3, 4); 0,5 (5, 6); 0,7 (7, 4); 0,9 (9, 2)

Результаты ССДП и МКМ для корреляционных функций хорошо согласуются между собой. Сопоставление корреляционных функций для двух- и трехмерных систем показывает, что их поведение отличается не существенно.

Естественно, характер межчастичного взаимодействия непосредственно влияет на поведение корреляционных функций, и это влияние усиливается эффектом дальних корреляций. Так, концентрационная зависимость корреляционных функций имеет противоположный характер для случаев притяжения и отталкивания между частицами, а резкий экстремум функций $g_1(1; 0)$ и $g_1(1; 1)$ при $c = 0,5$ (максимум и минимум соответственно) обусловлен эффектом возникновения дальнего порядка.

При температурах ниже критической возникает упорядоченная структура типа $c(2 \times 2)$ («шахматный порядок») и расположение частиц при концентрации близкой к 0,5 становится почти полностью упорядоченным. Вероятность обнаружить в качестве ближайших соседей вакансию и частицу близка к 1, тогда как вероятности состояний частица – частица и вакансия – вакансия близки к нулю.

Эти же причины приводят к сильной нелинейной температурной зависимости рассматриваемых корреляционных функций при температурах ниже критической и концентрации 0,5 (рис. 2.20, б и 2.21, б, кривые 5, 6). Для других концентраций такая зависимость является существенно более гладкой, поскольку упорядоченность в системе либо полностью отсутствует (для $c = 0,1$ и 0,9), либо не

является столь сильной, как при $c = 0,5$ (для $c = 0,3$ и 0,7). В случае решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на ПК решетке зависимость корреляционных функций от температуры при концентрациях частиц 0,1, 0,3, 0,7 и 0,9 близка к линейной.

2.2.2. Решеточный флюид на плоской шестиугольной и объемноцентрированной кубической решетках

Как показало сопоставление результатов для решеточного флюида на КВ решетке, в случае систем с отталкиванием ССДП позволяет получать заметно более точные результаты, чем ДП (в первую очередь, для структурных характеристик системы). Поэтому рассмотрение решеточного флюида с отталкиванием на решетках иных типов целесообразно провести именно в этом приближении.

На рис. 2.22 и 2.23 представлены изотермы химического потенциала и зависимости от концентрации корреляционных функций $g_1(1; 1)$ и $g_1(0; 1)$ для решеточного флюида на ШГ и ОЦК решетках соответственно.

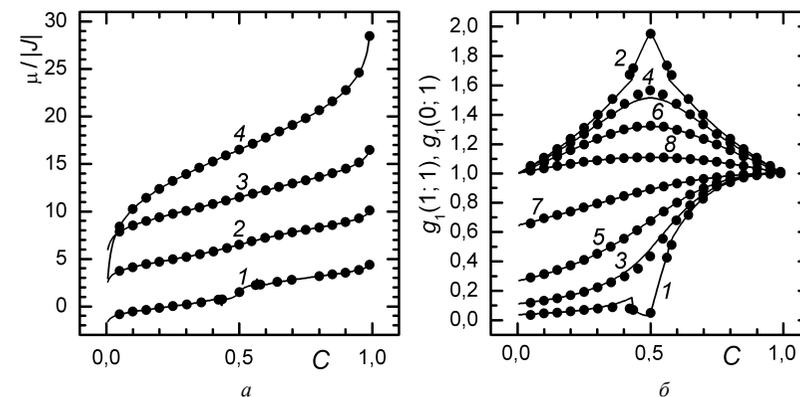


Рис. 2.22. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) для решеточного флюида на ШГ решетке от концентрации: $a - T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4). Каждая кривая смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J| = z_1/2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3, 5, и 7 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4, 6 и 8 – $g_1(1; 0)$. $T/T_c = 0,8$ (кривые 1, 2), 1,2 (3, 4); 2,0 (5, 6); 6,0 (7, 8)

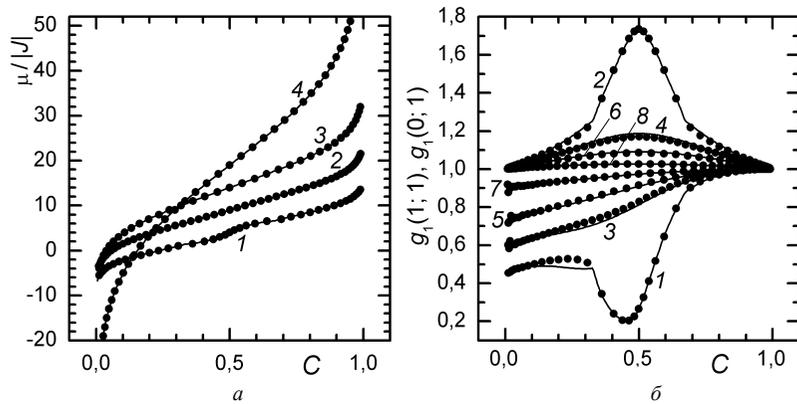


Рис. 2.23. Зависимость химического потенциала (а) и корреляционных функций (б) для решеточного флюида на ОЦК решетке от концентрации: $a - T / T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4). Каждая кривая смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu / |J| = z_1 / 2$ при $c = 0,5$); б – кривые 1, 3, 5, и 7 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4, 6 и 8 – $g_1(1; 0)$. $T / T_c = 0,8$ (кривые 1, 2), 1,2 (3, 4); 2,0 (5, 6); 6,0 (7, 8)

Сравнение результатов ССДП и МКМ показывает, что для решеточного флюида на ОЦК решетке результаты двух этих методов практически совпадают во всей области изменения термодинамических параметров системы, за исключением ближайшей окрестности точек структурных фазовых переходов.

При сопоставлении полученных результатов с аналогичными для КВ и ПК решеток можно отметить, что, как и в случае притяжения между частицами, отличия в равновесных свойствах плотно- и слабоупакованных решеток являются незначительными и носят количественный характер.

2.3. Решеточный флюид с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей

В качестве примера системы с радиусом взаимодействия, превышающим расстояние между ближайшими соседями, рассмотрим решеточный флюид с притяжением ближайших и равным ему по величине отталкиванием вторых соседей на плоской квадратной решетке [100]. Машинное моделирование

равновесных и транспортных свойств подобных систем было осуществлено в работах [113–115].

Статистико-механическое рассмотрение проведем с помощью простейшего варианта диаграммных приближений – ОКХП. Отметим, что стандартный вариант КХП [34] не позволяет даже получить качественное описание таких систем, поскольку учитывает корреляции только между ближайшими соседями, и радиус этих корреляций оказывается меньше радиуса взаимодействия.

В ОКХП средние потенциалы базисной системы определяются согласно системе уравнений (1.185). Ее решение для узлов, являющихся ближайшими соседями ($\alpha \neq \beta$), определяется соотношениями (1.190), (1.191), а для узлов, являющихся вторыми соседями ($\alpha = \beta$), – соотношениями (1.86), (1.87). Свободная энергия решеточной системы записывается в виде (1.203), а параметр порядка определяется, как и ранее, решением уравнения (2.10).

Таким образом, указанные соотношения полностью определяют свободную энергию системы и, следовательно, все ее равновесные свойства в ОКХП.

2.3.1. Термодинамические свойства

На рис. 2.24 представлены изотермы химического потенциала при различных значениях безразмерного параметра взаимодействия $k_B T / |J|$, полученные в ОКХП и с помощью МКМ. Сопоставление результатов показывает, что ОКХП верно отражает термодинамические свойства во всей области изменения термодинамических параметров за исключением ближайших окрестностей точек фазовых переходов.

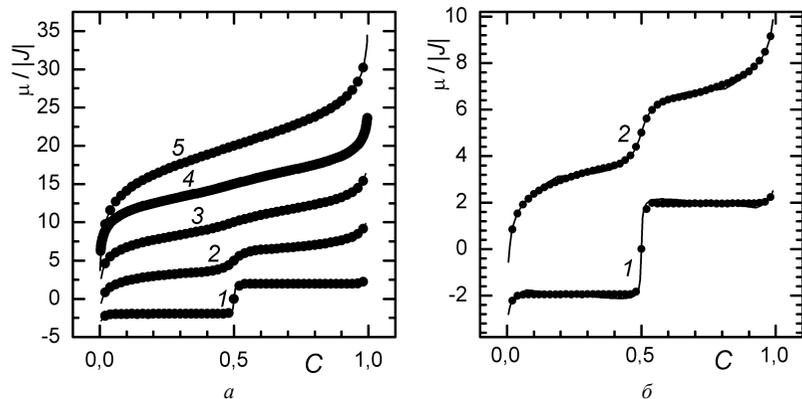


Рис. 2.24. Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей на плоской квадратной решетке: $a - k_B T / |J| = 0,524$ (1); 1,048 (2); 1,3755 (3); 1,572 (4); 2,62 (5). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu / |J| = 0$ при $c = 0,5$). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ; b – изотермы $k_B T / |J| = 0,524$ (1) и 1,048 (2) в увеличенном масштабе

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей и равным ему по интенсивности притяжением вторых соседей при температуре ниже критической доминирующей структурой является упорядоченная структура типа $c(2 \times 2)$, отделенная от неупорядоченного состояния структурным фазовым переходом второго рода. Однако, в отличие от решеточного флюида с отталкиванием только ближайших соседей, имеется так называемая трикритическая температура T_t , ниже которой существуют две симметричные относительно концентрации 0,5 смешанные фазы $c(2 \times 2) +$ решеточный флюид и $c(2 \times 2) +$ решеточная жидкость. Здесь наблюдается фазовый переход первого рода, о чем свидетельствует петля Ван-дер-Ваальса на изотерме химического потенциала (рис. 2.24, b , кривая 1), полученной с помощью ОКХП.

Как и для случая притяжения между ближайшими соседями, точка фазового перехода первого рода определяется с помощью построения Максвелла. Необходимо отметить, что в изучаемой системе при температуре $T < T_t$ фазовый переход первого рода дополняется структурным фазовым переходом из неупорядоченного состояния в упорядоченное. Это существенно затрудняет

построение Максвелла и негативно влияет на точность получаемых результатов, особенно в ближайшей окрестности трикритической точки. В этой ситуации требуется высокая точность решения соответствующих систем нелинейных уравнений и рациональный выбор шага, с которым производится вычисление и последующее дифференцирование свободной энергии. Выше трикритической температуры локализация точек фазового перехода второго рода осуществлена по параметру порядка.

Полученная в результате фазовая диаграмма представлена на рис. 2.25, где также приведены результаты МКМ [115].

Сопоставление результатов позволяет заключить, что ОКХП дает верную качественную картину фазовых переходов, происходящих в

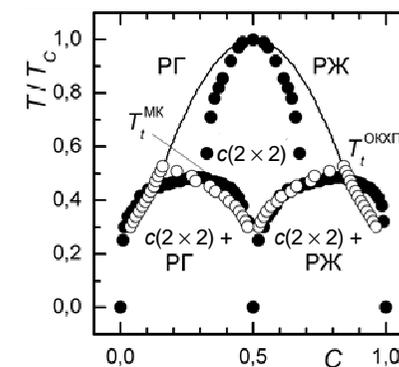


Рис. 2.25. Фазовая диаграмма решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей. Темными кружками представлены результаты МКМ [115], светлыми кружками и сплошной линией – ОКХП ниже и выше трикритической температуры T_t , соответственно

моделированию.

2.3.2. Структурные свойства

решеточной системе, а значение трикритической температуры, полученное в ОКХП ($0,528T_c$), оказывается близким к значению, определенному при МКМ ($0,5T_c$). Однако само значение критической температуры в ОКХП ($k_B T_c / |J| = 1,74$) заметно отличается от результатов МКМ ($k_B T_c / |J| = 1,31$). Кроме того, как и в случае применения стандартного КХП к решеточному флюиду с отталкиванием ближайших соседей, область упорядоченных состояний на фазовой диаграмме оказывается несколько шире, чем при компьютерном

Различие в ширине фазовой диаграммы в области температур выше трикритической точки напрямую связано с погрешностями ОКХП при определении параметра порядка решеточной системы. На рис. 2.26 в качестве примера приведены зависимости параметра порядка от концентрации при температуре $k_B T / |J| = 1,048$, полученные в ОКХП и при МК моделировании. Как и в случае решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей (рис. 2.15, а), область существования упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы оказывается шире. Таким образом, важная структурная характеристика – параметр порядка упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы – в ОКХП существенно отличается от результатов машинного моделирования при их сравнении в абсолютных температурных единицах.

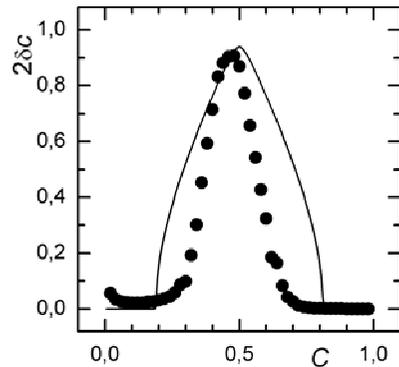


Рис. 2.26. Зависимость от концентрации параметра порядка решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей при температуре $k_B T / |J| = 1,048$. Темными кружками представлены результаты М К М [1 1 5] ,

следует также отметить, что использование абсолютной температурной шкалы приводит к тому, что, например, изотерма $k_B T / |J| = 1,3755$ в ОКХП соответствует температуре ниже критической, а при МКМ – выше нее. Как следствие, в ОКХП структурные характеристики системы при рассматриваемых температурах обнаруживают некоторые особенности, заведомо отсутствующие в результатах машинного моделирования. Поэтому при изучении равновесных характеристик целесообразно использовать приведенные температуры.

На рис. 2.27 и 2.28 представлены зависимости термодинамического фактора (2.4) и корреляционных функций (2.9) от концентрации и температуры. Анализ зависимости указанных величин от концентрации показывает, что при температурах выше трикритической качественное поведение системы с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей такое же, как и системы с отталкиванием ближайших соседей. Следовательно, при достаточно высоких температурах определяющая

структурообразующая роль принадлежит взаимодействию ближайших соседей, несмотря на равенство интенсивностей отталкивания первых и притяжения вторых соседей. Взаимодействие вторых соседей стабилизирует упорядоченное состояние, так что при его наличии критическая температура повышается почти в три раза. В свою очередь, повышение температуры приводит к возрастанию флуктуаций плотности в области существования упорядоченной фазы по сравнению со случаем, когда взаимодействие вторых соседей не учитывается.

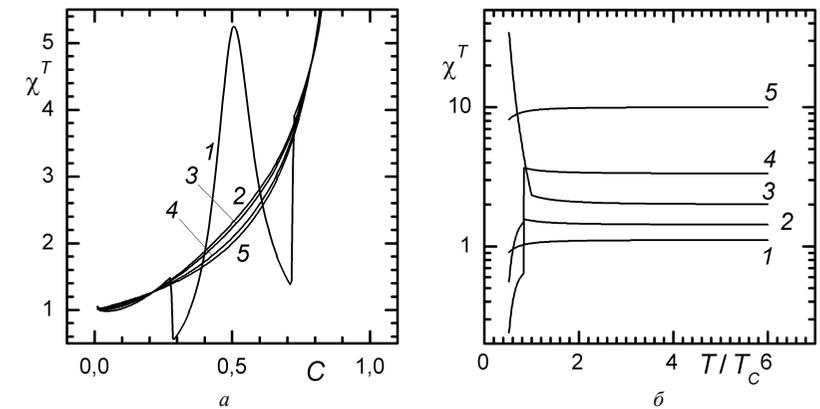


Рис. 2.27. Зависимость термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей на плоской квадратной решетке от концентрации (а) и температуры (б): а – $T / T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4) и невзаимодействующий решеточный флюид ($T / T_c \rightarrow \infty$, 5); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Различия структурных свойств систем с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей по сравнению с системами с отталкиванием ближайших соседей проявляются при анализе температурной зависимости их характеристик. Так, например, при температуре ниже критической наблюдается уменьшение термодинамического фактора для концентраций, отличных от 0,5. Такое поведение термодинамического фактора объясняется тем, что в рассматриваемой системе наряду с фазовым переходом второго рода имеет место фазовый переход первого рода, т. е. существует область смешения фаз. При $c < 0,5$ смешанная фаза может быть интерпретирована как островки упорядоченной фазы в

окружении неупорядоченного решеточного флюида. Флуктуации плотности в таком состоянии велики, а это, в свою очередь, приводит к малым значениям термодинамического фактора. При концентрации 0,5 область смешения фаз отсутствует (рис. 2.25), и при температуре ниже критической решеточный флюид находится практически в полностью упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазе, как и в случае решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей. Поэтому структурные свойства двух этих систем весьма схожи.

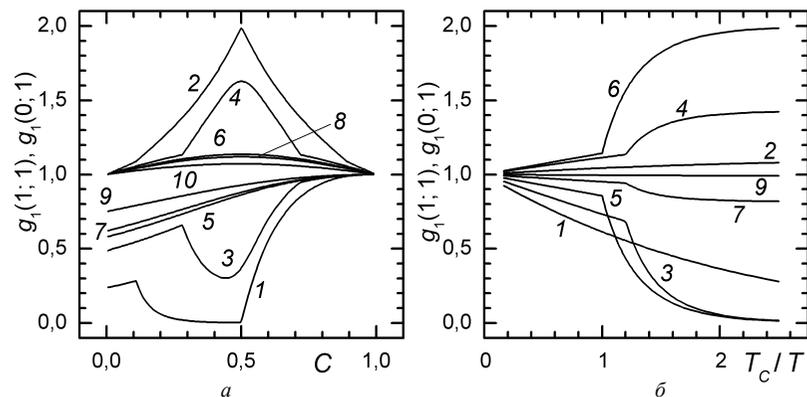


Рис. 2.28. Зависимость корреляционных функций от концентрации (а) и температуры (б) для решеточного флюида с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей на плоской квадратной решетке. Кривые 1, 3, 5, 7 и 9 представляют $g_1(1; 1)$; 2, 4, 6, 10 – $g_1(0; 0)$. а – $T/T_c = 0,40$ (кривые 1, 2); 0,80 (3, 4); 1,05 (5, 6); 1,2 (7, 8); 2,0 (9, 10); б – $c = 0,1$ (1, 2); 0,3 (3, 4); 0,5 (5, 6); 0,7 (7, 4); 0,9 (9, 2)

Различия в температурных зависимостях корреляционных функций для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей и отталкиванием ближайших притяжением вторых соседей могут быть интерпретированы с помощью фазовых диаграмм соответствующих систем. В первом случае (рис. 2.15) фазовая диаграмма является достаточно узкой, т. е. возникновение упорядоченного состояния возможно для небольшого диапазона концентраций частиц. В противоположность этому для системы с учетом взаимодействия вторых соседей при достаточно низких температурах макроскопическая упорядоченность в расположении частиц существует практически при любых концентрациях либо в виде чистой упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы, либо в смеси упорядоченной и неупорядоченной фаз. Хотя с ростом температуры

область существования упорядоченности сужается (рис. 2.26), это сужение происходит довольно медленно.

Наличие даже частичного упорядочения приводит к уменьшению вероятности $P_1(1; 1)$ и росту $P_1(0; 1)$ и проявляется в виде сильной нелинейной зависимости соответствующих корреляционных функций $g_1(1; 1)$ и $g_1(0; 1)$ от температуры. Для системы с отталкиванием ближайших соседей, в силу узости фазовой диаграммы, такая зависимость проявляется лишь при концентрации 0,5.

Добавление притяжения вторых соседей расширяет фазовую диаграмму и приводит к особенностям при концентрациях 0,3 и 0,7. Для этих концентраций сильная нелинейность также проявляется при температуре ниже фазового перехода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что учет взаимодействия за пределами первой координационной сферы приводит к нетривиальным особенностям в поведении равновесных термодинамических и структурных свойств решеточных систем.

2.4. Фазовые равновесия в наноразмерных решеточных системах заряженных частиц

Технологические возможности получения наноразмерных частиц открыли широкие перспективы их использования в различных областях науки и технических приложениях. В частности, в проблеме создания надежных и емких источников энергии наноразмерное структурирование накопителей может обеспечить необходимую быстроту обмена аккумулируемого агента между твердотельной матрицей и газовой фазой [121, 122]. Благодаря такому структурированию возможно существенное увеличение электропроводности твердых электролитов [123].

Однако теоретическое описание наноструктурированных композиционных материалов наталкивается на специфические трудности. Одна из них связана с тем, что количество атомов или молекул в наночастице может составлять величину порядка $10^2 - 10^4$, что приводит к значительным флуктуациям их физико-химических характеристик, возрастанию роли граничных эффектов и, как следствие, неоднородности в пределах наночастицы действующих полей и распределения ее физических свойств. Вторая трудность связана с взаимным влиянием наночастиц в композите.

Одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных

частиц является рассмотрение упрощенных моделей, позволяющих понять влияние различных факторов на свойства таких частиц. Ниже в данном подразделе рассматриваются результаты моделирования [124, 125] по методу Монте-Карло двухмерной решеточной системы заряженных частиц ограниченного размера с целью исследования особенностей фазовых переходов в них.

2.4.1. Модель и методика компьютерного моделирования

Рассмотрим систему заряженных частиц, которые располагаются на плоской квадратной решетке размером $N = l \times l$ узлов ($l = 32$). Каждый узел решетки может быть занят не более чем одной частицей. Заряды нейтрализующей подсистемы предполагаются распределенными на сопряженной решетке размером $m \times m$ узлов, расположенных в центрах квадратов, образованных узлами основной решетки. Рассматриваются два варианта образования сопряженной решетки: $m = 31$ (основная решетка охватывает сопряженную) или $m = 33$ (сопряженная решетка охватывает основную). При параметре решетки 0,3–0,5 нм размер системы составит 10–16 нм.

При моделировании в большом каноническом ансамбле гамильтониан системы имеет вид

$$H_n = J \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N n_i n_j r_{ij}^{-1} - J \frac{n}{M} \sum_{i=1}^N n_i U_i + J \frac{n^2}{M^2} W - \mu n, \quad (2.12)$$

где

$$J = q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon a; \quad n = \sum_{i=1}^N n_i; \quad M = m^2; \quad U_i = \sum_{j=1}^M R_{ij}^{-1}; \quad W = \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M r_{ij}^{-1}.$$

Здесь J – параметр взаимодействия; q – заряд частицы; ϵ и ϵ_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно; a – параметр решетки; n – число частиц в системе; n_i – число заполнения (равно 1, если i -й узел решетки заполнен частицей, или 0, если он вакантен); r_{ij} – расстояние между i -м и j -м узлами основной или сопряженной решетки; R_{ij} – расстояние между узлами разных подрешеток; μ – химический потенциал. Суммирование выполняется по N узлам основной или M узлам сопряженной решетки. В уравнении (2.12)

U_i определяет потенциал нейтрализующего фона в i -м узле решетки (кристаллическое поле), W пропорционально потенциальной энергии

зарядов, составляющих фон.

Моделирование по методу Монте-Карло состояло в попытках поместить в случайно выбранный i -й узел решетки (если он пустой) или изъять из него (если он заполнен) частицу. Используется алгоритм Метрополиса [117], в соответствии с которым определяется изменение энергии ΔE_i системы в случае реализации попытки. Для гамильтониана (2.12)

$$\Delta E_i(n_i) = (-1)^{n_i} \Delta U_i - J U_i / M + J W / M^2, \\ \Delta U_i = J \left[\sum_{j=1}^N n_j r_{ij}^{-1} - \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N n_j U_j - \frac{n}{M} U_i + \frac{2n}{M^2} W \right] - \mu. \quad (2.13)$$

Все вычисления выполняются по исходному состоянию системы, так что $n_i = 1$ соответствует попытке изъять частицу из узла i , а $n_i = 0$ – попытке поместить частицу в этот узел.

Изменение состояния системы принимается, если $\Delta U_i < 0$. В противоположном случае вычисляется вероятность $P = \exp(-\Delta U_i / k_B T)$ и сопоставляется со случайной величиной $P_r \in [0; 1]$, разыгрываемой с помощью датчика случайных чисел (здесь k_B – постоянная Больцмана, T – температура). При $P \geq P_r$ изменение состояния системы принимается, в противном случае отвергается.

Число попыток, равное числу узлов решетки N , рассматривается как один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ). Первые $2 \cdot 10^3$ МКШ использовались для эквипробации системы. Последующее усреднение выполнялось в течение 10^4 МКШ. При заданных значениях химического потенциала и температуры определялось среднее число частиц в системе $\langle n \rangle$ и средняя концентрация $c = \langle n \rangle / N$.

2.4.2. Результаты моделирования и их обсуждение

Вследствие ограниченности системы заряды нейтрализующего фона создают в узлах основной решетки неоднородное поле. Так, при $m = 31$ в центре ячейки моделирования $U_i = 538$, на периферии в центре стороны квадрата $U_i = 369$, а в углах квадрата $U_i = 271$. При $m = 33$ это поле составляет 574, 429 и 335 соответственно. Во втором случае поле является более однородным, поскольку отношение наибольшего и наименьшего его значений равно 1,711, тогда как в первом случае 1,986.

На рис. 2.29 показаны изотермы химического потенциала системы при $m = 31$. Изотермы 1 и 2, соответствующие приведенным температурам $t = 2,0$ и $2,2$ ($t = k_B T / J$), имеют характерные горизонтальные участки, свидетельствующие о наличии фазового перехода первого рода решеточный газ – решеточная жидкость. При температуре $t = 2,24$ такой горизонтальный участок отсутствует, и можно заключить, что эта температура близка к критической. Из рисунка видно, что кривые 4, 5 и 6 соответствуют сверхкритическим температурам.

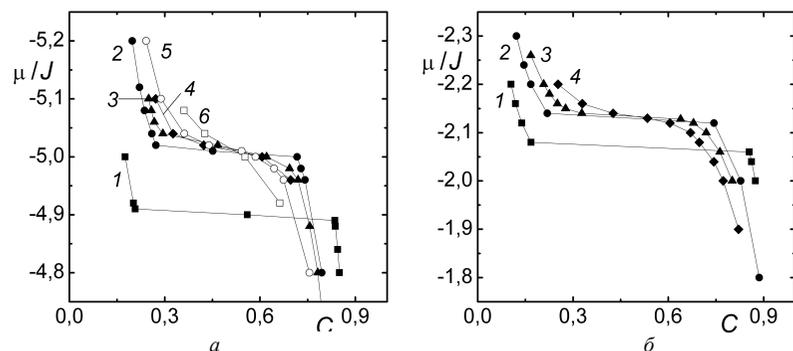


Рис. 2.29. Изотермы химического потенциала: а – $l = 32$, $m = 31$, $t = 2,0$ (1), $2,2$ (2), $2,24$ (3), $2,28$ (4), $2,32$ (5), $2,4$ (6); б – $l = 32$, $m = 33$, $t = 0,72$ (1), $0,80$ (2), $0,84$ (3), $0,88$ (4)

Существенной особенностью рассматриваемой системы являются большие флуктуации числа частиц, что характерно для области фазовых переходов. Так, при температуре $t = 2,0$, которая значительно ниже критической, и при $\mu = -4,5$ средняя концентрация $c = 0,56$ получается в результате усреднения по двум состояниям с концентрациями вблизи $0,21$ и $0,84$, между которыми происходят случайные переключения системы.

В бесконечных системах, обычно моделируемых с помощью периодических (или циклических) граничных условий, концентрации, лежащие в области двухфазного состояния, не наблюдаются. Барьер между состояниями системы, соответствующими жидкой и газообразной фазам (при одинаковом значении химического потенциала), оказывается большим, и в процессе моделирования система не может переключаться из одного состояния в другое. В рассматриваемой здесь ограниченной системе наблюдаются случайные переходы между состояниями с большой и малой

концентрациями частиц. В результате даже при температуре, значительно ниже критической ($t = 2,0$), фазовый переход оказывается размытым. При $\mu = -4,91$ система устойчиво сохраняет низкую концентрацию со средним значением $c \cong 0,207$, тогда как при $\mu = -4,88$ средняя концентрация равна $0,837$. При $\mu = -4,89$ и $\mu = -4,90$ концентрация частиц в системе в основном близка к одному из указанных средних значений. Однако при $\mu = -4,91$ и $\mu = -4,88$ флуктуации числа частиц велики по сравнению с их значениями вдали от линий фазового перехода. В больших системах столь значительных флуктуаций не наблюдается.

Результаты моделирования системы при $m = 33$, т. е. при условии, что подрешетка нейтрализующего фона охватывает моделируемую систему, представлены на рис. 2.29, б. Качественное поведение изотерм химического потенциала и флуктуаций числа частиц остается таким же, как и при $m = 31$, но критическая температура ($t_c = 0,84$) и соответствующий ей химический потенциал уменьшаются почти в три раза. Столь существенное изменение термодинамических параметров критической точки вызвано значительно менее ярко выраженным изменением неоднородности кристаллического потенциала в узлах основной решетки. Причина состоит в изменении поляризации периферийной области системы.

Поле U_i входит в гамильтониан (2.12) с отрицательным знаком, и его неоднородность создает тенденцию частицам на основной решетке располагаться ближе к центру ячейки. На рис. 2.30 показано отношение значений кристаллического потенциала в узлах вдоль диагонали и вдоль линии, проходящей через центр ячейки моделирования параллельно ее ребру, к их значениям в центре ячейки при $m = 31$ и $m = 33$. Вместе с тем взаимное отталкивание частиц системы обуславливает противоположную тенденцию. В результате вблизи границ ячейки создается неоднородное и чувствительное к термодинамическим условиям распределение плотности числа частиц, приводящее к возникновению поля, воздействующего на частицы центральной зоны.

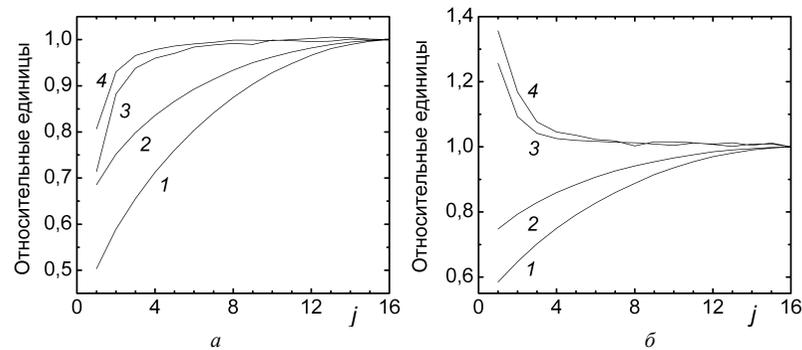


Рис. 2.30. Распределение кристаллического потенциала (кривые 1, 2) и концентрации (3, 4) вдоль диагонали (1, 3) и параллельно ребру (2, 4) моделируемой системы: $a - l = 32, m = 31, t = 2,0$ и $c = 0,83$; $b - l = 32, m = 33, t = 0,8$ и $c = 0,744$

На этом же рисунке представлены результаты моделирования распределения плотности числа частиц. Хотя кристаллический потенциал фактически изменяется во всей области моделирования, глубина приграничной неоднородной зоны при не слишком малых или больших концентрациях составляет 2–3 слоя и во всей остальной области частицы распределены практически равномерно, несмотря на существенную неоднородность кристаллического поля. Кроме того, при $m = 31$ наблюдается избыток частиц в периферийной области ячейки, что свидетельствует о более сильном влиянии взаимного отталкивания между частицами по сравнению с воздействием кристаллического поля. Анализ поведения вероятностей заполнения двух узлов частицами или вакансиями показывает, что их отклонения от произведений соответствующих средних концентраций не велики и быстро убывают с увеличением порядка соседства узлов ввиду экранирования взаимодействия.

Как следует из рис. 2.30, фазовая диаграмма системы в околоскритической области содержит широкий почти плоский участок и напоминает фазовые диаграммы решеточных систем с притяжением между ближайшими соседями [96, 126]. Наличие фазового перехода первого рода является важной в прикладном отношении особенностью, поскольку при незначительном изменении внешних условий (температуры или химического потенциала) можно скачкообразно изменить состояние системы от разреженного решеточного флюида до практически целиком заполненной решетки.

Таким образом, результаты моделирования по методу Монте-Карло системы частиц с дальнедействующим кулоновским взаимодействием на решетке нанометрового размера показали высокую чувствительность ее характеристик к граничным условиям. Для двух способов реализации нейтрализующего фона критические температура и химический потенциал отличаются почти в три раза. Причиной этой чувствительности является конкуренция между взаимным отталкиванием частиц, эффектами экранирования, кристаллическим потенциалом и поляризацией периферийной области наноразмерной системы.

Поведение изотерм химического потенциала показывает, что система претерпевает фазовый переход первого рода, сопровождаемый большими изменениями концентрации частиц и развитыми флуктуациями.

Глава 3 ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДОВ НА УПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТКАХ

3.1. Методы изучения диффузионных процессов в решеточных системах

Многочисленные массо- и зарядообменные процессы происходят на поверхностях и в объеме твердых тел. С ними сопряжены такие поверхностные явления, как адсорбция, десорбция, каталитические реакции, плавление, рост пленок и кристаллов, а также происходящие в объеме твердых тел твердотельные реакции, диффузия атомов и ионов в молекулярных и ионных кристаллах и стеклах, ионная электропроводность твердых электролитов и ионных кристаллов, миграция электронов и примесных атомов в полупроводниках и т. п. Необходимость понимания упомянутых явлений диктуется задачами управления этими процессами с целью их оптимизации и наиболее целесообразного использования в различных технологических установках для получения новых материалов с заданными свойствами, производства энергии, анализа состояния окружающей среды и т. д. Диффузия является одним из важнейших механизмов массопереноса. Во многих случаях электропроводность также может быть изучена на основе представлений о диффузии заряженных частиц [127].

Процесс диффузии в кристаллах характеризуется наличием, по меньшей мере, двух сильно отличающихся (на несколько порядков величины) характерных временных масштабов. В качестве одного из них может быть принят период колебаний частиц вблизи их положений равновесия, а второй определяется временем оседлой жизни частиц. Динамика системы многих частиц описывается обратимыми уравнениями движения, например уравнениями Гамильтона. Однако сложно проследить за высокочастотными колебаниями частицы вблизи положений равновесия в течение нескольких ее переходов между различными узлами решетки, что необходимо для исследования процесса диффузии.

Решение проблемы состоит в раздельном рассмотрении упомянутых двух масштабов времени [128]. Динамика на малых временах используется для получения информации о вероятностях

перехода между узлами, тогда как для описания блужданий частиц по узлам решетки привлекается марковское основное кинетическое уравнение решеточного флюида. Последнее является необратимым по времени, поскольку переход к основному кинетическому уравнению решеточного флюида связан с усреднением и сокращением описания (исключаются из рассмотрения импульсы частиц). Марковский характер процесса блужданий обеспечивается существенным различием характеристических масштабов времени, т. е. тем, что за время нахождения в узле частица «забывает» свою историю [129].

Примеры определения вероятностей перехода в рамках метода условных распределений Л. А. Ротта [80] приведены в работах [130, 131]. Здесь же рассматривается описание диффузии в рамках основного кинетического уравнения в предположении что вероятности перехода известны. Такой подход обеспечивается эффективностью решеточных моделей [13, 15, 23, 24, 132–135], использование которых позволяет получать достаточно простое и наглядное описание, отражающее основные характеристики изучаемых явлений, что предоставляет возможность, с одной стороны, проанализировать важные характеристики диффузионных процессов, не поддающиеся рассмотрению в реальных экспериментах, а с другой – дать статистико-механическую интерпретацию получаемым в экспериментальных исследованиях результатам.

Для применимости решеточных моделей энергия активации диффузии (т. е. характерная высота барьеров, которые преодолеваются частицами при перепрыгивании из узла в узел) должна быть существенно больше $k_B T$. В частности, показано [136], что применение дискретной решеточной модели обосновано при энергии активации, превышающей $2k_B T$, и позволяет получать весьма точные результаты при энергии активации, большей $4k_B T$. Для меньших активационных барьеров процесс диффузии подобен течению жидкости и модель решеточного флюида оказывается недостаточно точной.

Иными словами, применение модели решеточного флюида для описания процессов массопереноса становится возможным в случае существования двух значительно различающихся характеристических времен t_1 и t_2 , первое из которых является средним временем нахождения частицы вблизи некоторой узловой точки, а второе – средним периодом колебаний частицы, причем $t_1 \gg t_2$. Такое соотношение характеристических времен позволяет считать, что за

время нахождения в узле частица «забывает» свою историю и процесс ее диффузионного блуждания по решетке является марковским стохастическим процессом [129]. Динамика частицы на временах порядка t_2 описывается обратимыми во времени уравнениями движения Гамильтона. Ее изучение необходимо лишь для получения информации о вероятности межузельных прыжков.

Второе условие применимости решеточных моделей состоит в требовании малости воздействия диффундирующих частиц, моделируемых решеточным флюидом, на частицы, формирующие решеточную структуру. При этом принимается, что роль последних сводится к созданию некоторого профиля потенциальной энергии, на фоне которого и происходит диффузия решеточного флюида [137].

Коэффициенты диффузии являются одними из наиболее важных неравновесных характеристик решеточных систем. Рассматривая лангмюровский газ (систему частиц при отсутствии латерального взаимодействия, но при учете эффективного отталкивания вследствие запрета двум или более частицам одновременно занимать один и тот же узел решетки), Кутнер [138] исследовал цепочку уравнений для кинетических частичных функций распределения и показал, что коэффициент химической диффузии не зависит от концентрации частиц и определяется простым выражением

$$D_0 = \frac{z_1 w a^2}{2d}, \quad (3.1)$$

где w – заданная вероятность перехода частицы между узлами в единицу времени; a – расстояние между ближайшими узлами (длина прыжка частицы); d – размерность пространства.

Коэффициенты диффузии взаимодействующих спинов в модели Изинга были рассмотрены Кавасаки [139–141] и Кадановым и Свифтом [142] в рамках теории линейного отклика Кубо [143]. В дальнейшем Тарасенко и Чумак [144] использовали метод неравновесного статистического оператора Зубарева, но ограничились учетом лишь квазиравновесной функции распределения. Ридом и Эрлихом [145, 146] на основе полуфеноменологического подхода была введена средняя вероятность перескока частицы в соседний узел, через которую коэффициент диффузии взаимодействующего решеточного флюида представляется в форме, аналогичной соотношению (3.1).

Жданов [147] использовал квазиравновесную функцию

распределения непосредственно для решения основного кинетического уравнения решеточного флюида и получил простое выражение для средней частоты перескока частиц, содержащее только равновесные характеристики решеточного флюида и вероятность перескока в пределе малых концентраций. В дальнейшем полученный результат был обобщен на случай туннельной диффузии [148] и диффузии с учетом переходов частиц между узлами, не являющимися ближайшими соседями [149]. Учет последних, как оказалось, существенно меняет картину процесса диффузии [150–153]. Так, например, было показано [150], что учет дальних перескоков приводит к зависимости коэффициента химической диффузии от концентрации частиц не взаимодействующего решеточного флюида.

Прогресс в теоретическом описании низкоразмерных систем позволил вычислить коэффициенты диффузии для одномерной решеточной модели с взаимодействием ближайших соседей [144] и изучить миграцию частиц в окрестности фазового перехода второго рода [154–157]. Была установлена немонотонная зависимость коэффициентов диффузии от концентрации в системе с отталкиванием ближайших соседей, в частности в окрестности точки фазового перехода порядок – беспорядок [154, 155]. Скачкообразное уменьшение коэффициента диффузии в последнем случае обуславливается резким изменением окружения узлов на различных подрешетках. Также получены аналитические выражения для коэффициентов диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на квадратной решетке с учетом образования в системе высокоупорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы и изучена их зависимость от концентрации и параметров взаимодействия.

С развитием вычислительной техники большое количество результатов получено моделированием диффузионных процессов по методу Монте-Карло. При этом можно получить довольно точную информацию, поскольку при наличии достаточных ресурсов машинного времени статистические ошибки моделирования могут быть сделаны сколь угодно малыми. Последнее обстоятельство позволяет изучать точность различных аналитических методов путем сравнения их результатов с результатами моделирования решеточных систем по методу Монте-Карло. Кроме того, появился новый класс методов, основанных на комбинации метода Монте-Карло с каким-либо из аналитических методов.

В последнее время получил развитие подход к изучению

диффузионных свойств решеточного флюида на основе метода проекционных операторов [136, 158, 159]. Так, например, в [136] показано, что коэффициент химической диффузии и динамический структурный фактор могут быть представлены в виде непрерывной дроби Мори, а в [159] полученная с помощью такого подхода матрица памяти

невзаимодействующего решеточного флюида в сочетании с вероятностью перехода и восприимчивостью, найденными в ходе моделирования по методу Монте-Карло, используется для описания химической диффузии в системах взаимодействующих частиц.

3.1.1. Решение уравнения Лиувилля методом проекционных операторов

Поскольку, как отмечено выше, блуждание диффундирующей частицы по решетке имеет характер марковского стохастического процесса, для него может быть записано уравнение Чемпмена – Колмогорова, имеющее для рассматриваемой задачи смысл основного кинетического уравнения (master equation) и представляющее собой линейное дифференциальное уравнение для функции распределения системы. Уравнения такого типа часто встречаются во многих областях физики, и математический аппарат их решения детально разработан. В частности, может быть использован метод неравновесных статистических ансамблей Зубарева [160, 161] или метод проекционных операторов Цванцига – Мори [162]. Такой подход может быть реализован на основе упоминавшегося выше метода проекционных операторов Цванцига – Мори с помощью специального выбора оператора проектирования и позволяет получать уравнения для флуктуаций плотности решеточного флюида в виде уравнений обобщенной гидродинамики, что существенно облегчает анализ диффузионных процессов. Рассмотрим его более подробно.

Первоначально метод проекционных операторов Цванцига – Мори был развит для решения уравнения Лиувилля [162]

$$\frac{d\rho(t)}{dt} + i\mathbf{L}\rho(t) = 0, \quad (3.2)$$

где $\rho(t)$ – неравновесная функция распределения; $i\mathbf{L}$ – оператор Лиувилля.

Формальное решение записанного уравнения имеет простой вид:

$$\rho(t) = \exp(i\mathbf{L}t)\rho(0), \quad (3.3)$$

но его прямое использование является сложной задачей, поскольку требует задания полной функции распределения ρ в момент времени $t=0$ и построения этой функции во все последующие моменты времени. Поэтому оно содержит значительное количество «избыточной» микроскопической информации, касающейся детального поведения системы, в то время как непосредственный интерес представляют макроскопические характеристики. В связи с этим плодотворной является идея Н. Н. Боголюбова о сокращенном статистическом описании [163] системы многих тел, примененная им для вывода кинетических уравнений в теории неидеальных газов. Предполагается, что для изучения эволюции системы на временных интервалах, превышающих некоторое характеристическое время, детали начального состояния не существенны и функция распределения системы зависит от времени только через одночастичную функцию распределения. Это позволяет уменьшить число параметров, необходимых для описания системы.

Переход к сокращенному описанию неравновесного состояния может быть осуществлен с помощью усреднения функции распределения по фазовым переменным или по времени аналогично тому, как в нелинейной механике отделяют медленные движения от быстрых с помощью усреднения точных уравнений движения [164]. В рамках этой идеи метод проекционных операторов Цванцига [162] дает эффективную и простую схему построения обобщенных кинетических уравнений. Техника работы с проекционными операторами была рассмотрена в работах [165, 166].

Цванциг ввел произвольный не зависящий от времени линейный проекционный оператор \mathbf{P} ($\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$), выделяющий из полной функции распределения ρ ее медленно изменяющуюся часть, соответствующую сокращенному описанию. Полная функция распределения может быть представлена суммой двух слагаемых [162]:

$$\rho(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t), \quad (3.4)$$

где

$$\rho_1(t) = \mathbf{P}\rho(t); \quad \rho_2(t) = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\rho(t) = \mathbf{Q}\rho(t); \quad (3.5)$$

$\mathbf{1}$ – единичный оператор; $\rho_1(t)$ и $\rho_2(t)$ – медленно и быстро (флуктуационно) меняющиеся части функции распределения соответственно.

Тогда уравнение Лиувилля (3.2) представляется системой двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_1(t)}{dt} + \mathbf{P}i\mathbf{L}(\rho_1(t) + \rho_2(t)) &= 0, \\ \frac{d\rho_2(t)}{dt} + \mathbf{Q}i\mathbf{L}(\rho_1(t) + \rho_2(t)) &= 0, \end{aligned} \quad (3.6)$$

которые дополняются начальным условием

$$\rho(t_0) = \mathbf{P}\rho(t_0) \quad (\rho_1(t_0) = \rho(t_0) \text{ и } \rho_2(t_0) = 0), \quad (3.7)$$

соответствующим отсутствию корреляций в начальный момент $t = t_0$.

С учетом начального условия (3.7) формальное решение уравнения Лиувилля (3.2) записывается в виде

$$\rho(t) = \rho_1(t) - \int_{t_0}^t d\tau \exp[(\tau - t)\mathbf{Q}i\mathbf{L}]\mathbf{Q}i\mathbf{L}\rho_1(\tau). \quad (3.8)$$

Как нетрудно видеть, зависимость функции распределения от времени определяется ее медленно изменяющейся частью. Полученный результат во многом схож с результатом Боголюбова [163] для неидеального газа. Разница состоит в том, что соотношение (3.8) содержит запаздывание, тогда как по Боголюбову полная функция распределения зависит от времени лишь через одночастичную функцию, взятую в тот же момент времени.

Подстановка (3.8) в первое уравнение системы (3.6) позволяет получить замкнутое интегродифференциальное уравнение для $\rho_1(t)$:

$$\frac{d\rho_1(t)}{dt} + \mathbf{P}i\mathbf{L}\rho_1(t) - \int_{t_0}^t d\tau \mathbf{P}i\mathbf{L} \exp[(\tau - t)\mathbf{Q}i\mathbf{L}]\mathbf{Q}i\mathbf{L}\rho_1(\tau) = 0. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) называется кинетическим уравнением Цванцига. Формально оно справедливо для любого взаимодействия и при любом t , но в силу граничного условия (3.7) это уравнение справедливо лишь на временных интервалах $t - t_0$, значительно больших времени релаксации. Соотношение (3.8) имеет немарковский характер и учитывает память, так как интегрирование в нем осуществляется по

прошедшим моментам времени.

Рассмотренный подход обладает большой простотой и общностью. С его помощью могут рассматриваться как классические, так и квантовые системы. В последнем случае роль функции распределения играет матрица плотности. Но данный подход требует удачного выбора оператора проектирования, который, например, может означать выделение диагональной части матрицы плотности, что широко использовалось в работах [74, 167, 168]. В дальнейшем было показано [169], что кинетическое уравнение Цванцига (3.9) эквивалентно кинетическим уравнениям Накаджимы [170], Пригожина – Резибуа [171, 172] и Монтролла [173] и отличается от них лишь отсутствием фиксированного выбора оператора проектирования, т. е. большей общностью.

3.1.2. Уравнения переноса для наблюдаемых

Переход к сокращенному описанию можно также осуществить, если выбрать за основу «грубые» коллективные переменные – наблюдаемые $\langle P_m \rangle$, являющиеся средними значениями некоторых динамических переменных P_m . При этом неравновесное макроскопическое состояние определяется заданием набора наблюдаемых. Следует отметить, что значения наблюдаемых в общем случае вычисляются с помощью полной функции распределения $\rho(t)$, являющейся решением уравнения Лиувилля (3.2).

Очевидно, что задание набора наблюдаемых не может однозначно определить функцию распределения системы. В качестве дополнительного условия используют [174] условие экстремальности информационной энтропии S :

$$S[\rho(t)] = -\text{Sp}(\rho(t) \ln \rho(t)). \quad (3.10)$$

Таким образом, задача поиска функции распределения сводится к отысканию экстремума функционала энтропии при дополнительных требованиях выполнения нормировки функции распределения и равенства наблюдаемых некоторым заданным значениям. Для решения этой задачи рассматривается [160, 161, 175, 176] квазиравновесное распределение

$$\rho_q(t) = \exp \left\{ -\beta\Phi(t) - \sum_m F_m(t) P_m \right\}, \quad (3.11)$$

где $\Phi(t)$ является функцией Мазе – Планка и определяется из условия нормировки, а F_m введены как множители Лагранжа. Последние представляют собой термодинамические силы, сопряженные с динамическими переменными P_m и определяемые условиями самосогласования

$$\langle P_m \rangle = \langle P_m \rangle_q \equiv \text{Sp}(P_m \rho_q(t)). \quad (3.12)$$

Исходя из описания неравновесного состояния системы с помощью квазиравновесного распределения (усреднение по квазиравновесному распределению обозначается угловыми скобками с нижним индексом q), не составляет труда построить полную функцию распределения $\rho(t)$, подобно тому, как это делалось выше. При этом роль $\rho_1(t)$ будет играть квазиравновесное распределение $\rho_q(t)$:

$$\rho_1(t) = \mathbf{P}\rho(t) = \rho_q(t), \quad (3.13)$$

а $\rho(t)$ может быть представлена в следующем виде:

$$\rho(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{t-\tau}{T}\right] \exp(-i\mathbf{L}(t-\tau)) \rho_q(\tau) d\tau. \quad (3.14)$$

Проекционным оператором \mathbf{P} , выделяющим квазиравновесную функцию распределения, является оператор Кавасаки – Гантона [177].

Рассматриваемый метод позволяет исследовать неравновесные процессы в различных системах, в том числе и решеточных.

Согласно методу неравновесных статистических ансамблей, в термодинамическом пределе динамика малых отклонений, наблюдаемых от равновесных значений, описывается уравнением Мори [161]:

$$\frac{d\delta\langle P_m \rangle(t)}{dt} + i \sum_n \Omega_{mn} \delta\langle P_n \rangle(t) + \sum_i \int_0^\infty \Theta_{mi}(\tau) \delta\langle P_n \rangle(t-\tau) d\tau = 0, \quad (3.15)$$

где

$$\delta P_m = P_m - \langle P_m \rangle_{\text{eq}}, \quad (3.16)$$

Ω_{ij} и $\Theta_{ij}(\tau)$ – статическая корреляционная матрица и матрица памяти соответственно, определяемые следующим образом:

$$\Omega_{ij} = i\beta \sum_k \langle P_m P_k \rangle_{\text{eq}} (\chi_{kn}^T)^{-1}, \quad (3.17)$$

$$\Theta_{ij}(t) = \beta \sum_k \langle \mathbf{Q} P_m \exp[-it\mathbf{Q}\mathbf{L}\mathbf{Q}] \mathbf{Q} P_k \rangle_{\text{eq}} (\chi_{kn}^T)^{-1}. \quad (3.18)$$

Оператор \mathbf{Q} – комплиментарный оператор к проекционному оператору Мори \mathbf{P} ($\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$), действующему на динамические переменные A следующим образом [178]:

$$\mathbf{P}A = \langle A \rangle_{\text{eq}} + \beta^{-1} \sum_{m,n} \langle A \delta P_m \rangle_{\text{eq}} (\chi_{mn}^T)^{-1} \delta P_n, \quad (3.19)$$

где χ^T – матрица равновесной термодинамической восприимчивости, связывающая между собой $\langle P_m \rangle$ и F_n линейным соотношением

$$\delta\langle P_m \rangle = \sum_n \chi_{mn}^T F_n(t) \quad (3.20)$$

и определяемая как

$$\chi_{mn}^T = \frac{\partial \langle P_m \rangle}{\partial F_n} = \beta \langle \delta P_m \delta P_n \rangle_{\text{eq}}. \quad (3.21)$$

3.1.3. Моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло

Поскольку динамика решеточного флюида определяется марковским процессом блуждания частиц по решетке, существует принципиальная возможность моделирования транспортных процессов с помощью алгоритма Метрополиса [115, 179–187].

Моделирование проводится, как правило, в каноническом ансамбле, в котором независимыми переменными являются температура T и концентрация c . Для уменьшения влияния краевых условий используются периодические граничные условия. Первоначальная решеточная конфигурация представляет собой случайное распределение $n = [cN]$ частиц.

При рассмотрении диффузии элементарным событием является

перескок частицы из узла i в соседний, первоначально вакантный, узел j . Частице необходимо преодолеть энергетический барьер, задаваемый разностью энергий седловой точки (E_{sp}) и начального состояния (E_i):

$$\delta E_i = E_{sp} - E_i. \quad (3.22)$$

Вероятность такого события может быть задана как [115]

$$W(i \rightarrow j) = \frac{1}{k} \exp[-\beta \delta E_i], \quad (3.23)$$

где k – множитель, определяющий быстроту миграции частиц [181]. Для оптимизации используемого машинного времени принимают

$$k = k_{\max} = \exp[-\beta \delta E_i(\min)], \quad (3.24)$$

где $\delta E_i(\min)$ представляет собой энергетический барьер для конфигураций системы, соответствующих наиболее вероятному переходу

между узлами. Такой выбор позволяет удерживать $W(i \rightarrow j) < 1$ и придает ей смысл обычной вероятности [115, 181].

Процедура моделирования переходов частиц между узлами строится следующим образом: для заданного расположения частиц по узлам решетки случайным образом выбирается узел i . Если этот узел занят частицей, выбирается направление возможного перехода – узел j . Если этот узел занят частицей, то переход, очевидно, невозможен. Тем не менее попытка перехода частицы учитывается. Если же узел j вакантен, то переход осуществляется с вероятностью $W(i \rightarrow j)$. Для этого генерируется случайное число W_0 , равномерно распределенное в диапазоне $[0; 1]$, и если $W_0 < W(i \rightarrow j)$, переход считается произошедшим. Как при переходе частицы в узел j , так и при отказе в таком переходе вследствие невыполнения записанного неравенства попытка перехода учитывается. Один МК шаг состоит из n попыток. Число МКШ пропорционально физическим интервалам времени, что и позволяет моделировать неравновесные процессы.

Коэффициенты диффузии решеточного флюида могут быть определены в форме соотношений Грина – Кубо. Так, например, коэффициент самодиффузии (диффузии меченой частицы) D_{tr} определяется индивидуальным среднеквадратичным смещением

частиц системы [115]:

$$D_{tr} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2td} \left\langle \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\Delta r_i(t)]^2 \right) \right\rangle, \quad (3.25)$$

где $\Delta r_i(t)$ – смещение i -й частицы за время t .

Коллективные коэффициенты диффузии входят в первый закон Фика (или Максвелла – Стефана)

$$\mathbf{J} = -D_{ch} \nabla \rho = -D_J \rho \nabla \beta \mu, \quad (3.26)$$

где \mathbf{J} – поток диффундирующих частиц; D_{ch} и D_J – химический и кинетический (прыжковый) коэффициенты диффузии [15, 16, 23] соответственно; $\rho = c / a^d$ – плотность числа частиц.

Уравнение (3.26) позволяет установить связь между химическим и кинетическим коэффициентами диффузии в следующем виде:

$$D_{ch} = \chi^T D_J, \quad (3.27)$$

где χ^T – термодинамический фактор,

$$\chi^T = \frac{\partial(\mu / k_B T)}{\partial \ln c}, \quad (3.28)$$

определяемый среднеквадратичными флуктуациями числа частиц:

$$(\chi^T)^{-1} = \frac{\langle (\delta n)^2 \rangle}{\langle n \rangle} \quad (3.29)$$

при моделировании в большом каноническом ансамбле. Возможно также вычисление термодинамического фактора по формуле (3.28) по зависимости химического потенциала от концентрации.

Кинетический коэффициент диффузии может быть найден по формуле Грина – Кубо по смещению центра масс всех n частиц [115]:

$$D_J = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2ntd} \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \Delta r_i(t) \right)^2 \right\rangle. \quad (3.30)$$

Коэффициент химический диффузии может быть также определен с помощью флуктуационного метода, суть которого состоит в вычислении автокорреляционной функции $f_n(t) / f_n(0)$, где $f_n(t)$ –

число частиц на некотором малом пробном участке решетки. Сопоставление результатов флуктуационного метода и метода Грина – Кубо показало, что в пределах статистической погрешности они находятся в полном соответствии, но статистическая погрешность оказывается большей для флуктуационного метода.

Как и при изучении равновесных свойств, для определения диффузионных характеристик систему необходимо привести в состояние теплового равновесия. Поскольку при моделировании решеточной системы в каноническом ансамбле переход между узлами i и j является локальным и не приводит к интенсивному «перемешиванию» состояний системы, моделирование диффузионных процессов требует больших затрат машинного времени на эквilibризацию. Известно, что в этом случае выход на равновесное состояние происходит по степенному закону [188], в то время как в большом каноническом ансамбле – по экспоненциальному [189]. Поэтому с целью экономии машинного времени может использоваться двухступенчатый алгоритм, при котором эквilibризация достигается в большом каноническом ансамбле, после чего число частиц фиксируется и диффузионные характеристики определяются в каноническом ансамбле [190].

3.2. Общая статистико-механическая теория диффузии в решеточных системах

3.2.1. Статистико-механическое описание диффузионных процессов в решеточных системах

При заданной температуре микросостояние решеточного флюида определяется набором чисел заполнения решеточных узлов $\{n_i\}$, который может быть представлен в виде N -мерного вектора состояния системы \mathbf{n} , где N – число узлов в решетке. Как было отмечено ранее, блуждание частиц по решетке представляет собой марковский процесс, в котором числа заполнения играют роль стохастических переменных, а последовательность $\mathbf{n}(t)$ формирует марковскую цепь. Определяя $\mathbf{P}(t)$ как вектор распределения вероятностей неравновесных состояний решеточного флюида [90]

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} P_\alpha(t) \mathbf{n}_\alpha, \quad (3.31)$$

где $\{\mathbf{n}_\alpha\}$ – ортонормированный набор векторов состояния системы, $P_\alpha(t)$ – вероятность найти решеточную систему в момент времени t в состоянии \mathbf{n}_α , можно записать для рассматриваемого стохастического процесса уравнение Чемпмена – Колмогорова, которое в дифференциальной форме носит название основного кинетического уравнения решеточного флюида [129]:

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = \mathbf{W}\mathbf{P}(t), \quad (3.32)$$

где матрица перехода \mathbf{W} удовлетворяет условию детального баланса

$$\mathbf{W}\mathbf{P}_{\text{eq}} = 0. \quad (3.33)$$

Здесь \mathbf{P}_{eq} – вектор равновесного распределения вероятностей.

Прямое решение основного кинетического уравнения решеточного флюида является сложной задачей, поскольку требует определения полного вектора распределения вероятности в некоторый начальный и последующие моменты времени. Поэтому для исследования на его основе неравновесных процессов может быть использован рассмотренный выше метод проекционных операторов. Возможность его применения предопределяется тем, что уравнение (3.32), как и уравнение Лиувилля (3.2), является линейным дифференциальным уравнением. Но в отличие от уравнения Лиувилля, основное кинетическое уравнение решеточного флюида не является симметричным относительно обращения времени, т. е. изначально описывает необратимые процессы, тогда как при описании этих процессов на основе уравнения Лиувилля необходимо использовать специальные процедуры отбора запаздывающих решений.

Для рассмотрения процесса диффузии в рамках метода неравновесных статистических ансамблей Д. Н. Зубарева [160, 161] в качестве динамических переменных удобно выбрать числа заполнения n_i . При этом квазиравновесная функция распределения принимает вид

$$P_\alpha(t) = \exp \left\{ -\beta \left(\Phi + U_n(\mathbf{n}_\alpha) - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i^\alpha \right) \right\}, \quad (3.34)$$

где $U_n(\mathbf{n}_\alpha)$ – энергия взаимодействия частиц системы в состоянии \mathbf{n}_α . Химический потенциал μ_i рассматривается как термодинамическая величина, сопряженная с n_i . В общем случае квазиравновесная

функция распределения зависит от времени и от распределения частиц по узлам. Верхний индекс α у n_i^α означает, что набор чисел $\{n_i\}$ задан вектором состояния \mathbf{n}_α . Функционал Масье – Планка Φ нормирует на единицу квазиравновесную функцию распределения (3.34):

$$\exp(\beta\Phi) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} \exp\left\{-\beta\left(U_n(\mathbf{n}_\alpha) - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i^\alpha\right)\right\}. \quad (3.35)$$

Суммирование выполняется по всем состояниям, т.е. по всем возможным распределениям частиц по узлам решетки.

Отклонения квазиравновесных средних значений химического потенциала и чисел заполнения от их равновесных значений

$$\delta\mu_i = \langle \mu_i \rangle_q - \mu, \quad \delta n_i = \langle n_i \rangle_q - c, \quad (3.36)$$

$$\mu = \langle \mu_i \rangle_{\text{eq}}, \quad c = \langle n_i \rangle_{\text{eq}} \quad (3.37)$$

связаны друг с другом термодинамическими соотношениями (3.20):

$$\delta(\beta\mu_i) = c^{-1} \sum_{j=1}^N \chi_{ij}^T \delta n_j, \quad (3.38)$$

где $\langle \dots \rangle_q$ и $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$ обозначают усреднение по квазиравновесному и равновесному распределениям соответственно. Термодинамическая восприимчивость χ^T представляет собой матрицу размерности $N \times N$. Обратная ей матрица определяется статической корреляционной функцией флуктуаций концентрации (плотности) частиц:

$$\left(\chi_{ij}^T\right)^{-1} = c^{-1} \langle \delta n_i \delta n_j \rangle_{\text{eq}}. \quad (3.39)$$

Как было показано в [161], динамика малых отклонений квазиравновесных средних значений характеристических переменных и сопряженных с ними термодинамических параметров от соответствующих равновесных средних подчиняется интегродифференциальному уравнению (3.15), которое применительно к решеточному флюиду может быть записано в виде [89–91, 191]

$$\frac{d\delta n_i(t)}{dt} - \sum_{j,k} \Omega_{ij} \chi_{jk}^T \delta n_k + \sum_{j,k} \int_0^\infty \Theta_{ij}(\tau) \chi_{jk}^T(t-\tau) \delta n_k(t-\tau) d\tau = 0, \quad (3.40)$$

где Ω_{ij} и $\Theta_{ij}(\tau)$ – статическая корреляционная матрица (3.17) и матрица памяти (3.18) соответственно:

$$\Omega_{ij} = c^{-1} \langle \delta n_i \delta n_j \rangle = c^{-1} \langle \mathcal{K} n_j \rangle, \quad (3.41)$$

$$\Theta_{ij}(\tau) = c^{-1} \langle \mathbf{Q} \mathcal{K}(0) \mathbf{Q} \mathcal{K}(\tau) \rangle. \quad (3.42)$$

Последняя строится с помощью оператора $\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$, комплиментарного к проекционному оператору Мори \mathbf{P} (3.19), действующему на произвольную функцию b_i динамических переменных n_i следующим образом [90]:

$$\mathbf{P} b_i = \langle b_i \rangle_{\text{eq}} + \frac{1}{c} \sum_{i,k} \chi_{ij} \langle b_i \delta n_k \rangle_{\text{eq}} \delta n_k. \quad (3.43)$$

Уравнение (3.40) учитывает эффекты памяти (благодаря наличию интеграла по времени) и пространственной дисперсии (вследствие суммирования по узлам решетки).

Так как основное кинетическое уравнение (3.32) необратимо, среднее произведение динамических величин различной временной четности не равно нулю. Поэтому, в отличие от систем с гамильтоновой динамикой, матрица Ω_{ij} в (3.40) отлична от нуля и играет важную роль в эволюции решеточного флюида.

Микроскопический поток \mathcal{K} может быть введен в соответствии с уравнением (3.32) в виде

$$\mathcal{K} = \sum_{j \neq i}^N \left[w_{ij} n_j (1 - n_i) - w_{ji} n_i (1 - n_j) \right], \quad (3.44)$$

где w_{ij} – частота перескока частицы из узла j в узел i , а суммирование производится по всем узлам решетки за исключением i -го, т.е. рассматриваемая модель не ограничивается переходами частиц только между ближайшими узлами.

Условие детального баланса (3.33) для системы, динамика которой описывается уравнением (3.44), может быть записано как

$$\langle w_{ij} n_j (1 - n_i) - w_{ji} n_i (1 - n_j) \rangle_{\text{eq}} = 0. \quad (3.45)$$

Подстановка (3.44) в (3.41) позволяет записать статическую корреляционную матрицу в следующем виде:

$$\Omega_{ij} = c^{-1} \sum_{k \neq i}^N \langle [w_{ik} n_k (1 - n_i) - w_{ki} n_i (1 - n_k)] n_j \rangle_{\text{eq}}. \quad (3.46)$$

При $i \neq j \neq k$, в силу условия детального баланса (3.45), усреднение по равновесному распределению приводит к нулевому вкладу в статическую корреляционную матрицу Ω . Поэтому в уравнении (3.46) необходимо учесть лишь слагаемые $j = k \neq i$, в результате чего оно может быть переписано в виде

$$\Omega_{ij} = c^{-1} \langle w_{ij} n_j^2 (1 - n_i) - w_{ji} n_i n_j (1 - n_j) \rangle_{\text{eq}}. \quad (3.47)$$

Учет очевидных соотношений для чисел заполнения $n_i^2 = n_i$ и $n_i(1 - n_i) = 0$ приводит к тому, что для решеток с эквивалентными направлениями ij и ji матрица Ω_{ij} является симметричной, и ее недиагональные элементы могут быть представлены как

$$\Omega_{ij} = c^{-1} \langle w_{ij} n_j^2 (1 - n_i) \rangle_{\text{eq}}, \quad i \neq j. \quad (3.48)$$

Для диагональных элементов матрицы Ω ($i = j$) получим

$$\begin{aligned} \Omega_{ii} &= c^{-1} \sum_{k \neq i}^N \langle w_{ik} n_k n_i (1 - n_i) - w_{ki} n_i^2 (1 - n_k) \rangle_{\text{eq}} = \\ &= -c^{-1} \sum_{k \neq i}^N \langle w_{ki} n_i (1 - n_k) \rangle_{\text{eq}}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

В силу симметрии решетки вероятность перехода в любой из узлов данной координационной сферы одинакова. Поэтому в рассмотрение может быть введена величина

$$w_s = c^{-1} \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (3.50)$$

определяющая среднюю вероятность перескока частицы из узла j в узел i , принадлежащий s -й координационной сфере, а суммирование по решеточным узлам в (3.49) может быть заменено суммированием по координационным сферам. Окончательно диагональные и недиагональные элементы матрицы Ω могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \Omega_{ij} &= w_s, \quad i \neq j, \\ \Omega_{ii} &= -\sum_s z_s w_s. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Соотношения (3.51) позволяют сформулировать правило сумм для статической корреляционной матрицы:

$$\sum_{j=1}^N \Omega_{ij} = 0. \quad (3.52)$$

Временная эволюция матрицы памяти Θ , определяющей частотную зависимость коэффициента диффузии, описывается модифицированным оператором $(\mathbf{1} - \mathbf{P})\mathbf{W}(\mathbf{1} - \mathbf{P})$, а сама она содержит вычтенные потоки $J_i = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\mathcal{J}_i$, которые могут рассматриваться как флуктуационные. Для ленгмюровского газа они оказываются равными нулю.

Последовательное применение к соотношению (3.40) преобразований Фурье по пространственным переменным и Лапласа по времени приводит к соотношению

$$\delta n_{\mathbf{k}}(z) = \frac{\delta n_{\mathbf{k}}(z=0)}{z - \Omega_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^T + \Theta_{\mathbf{k}}(z) \chi_{\mathbf{k}}^T}, \quad (3.53)$$

которое определяет зависимость времени релаксации системы от частоты ($z = i\omega$) и волнового вектора \mathbf{k} :

$$\tau^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = -\Omega_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^T + \Theta_{\mathbf{k}}(\omega) \chi_{\mathbf{k}}^T, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (3.54)$$

Выражение (3.54) является обобщением диффузионного соотношения на случай учета пространственной и временной дисперсий, приводящих к зависимости времени релаксации как от волнового вектора, так и от частотного параметра преобразования Лапласа. Поэтому в общем случае для коэффициента диффузии можно записать

$$D(\mathbf{k}, \omega) = k^{-2} (-\Omega_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^T + \Theta_{\mathbf{k}}(\omega) \chi_{\mathbf{k}}^T). \quad (3.55)$$

Коэффициент химической диффузии, входящий в макроскопическое уравнение (3.26), построенное на основе закона Фика, определяется предельным значением последнего соотношения:

$$D_{\text{ch}} = \lim_{k \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0} k^{-2} (-\Omega_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^T + \Theta_{\mathbf{k}}(\omega) \chi_{\mathbf{k}}^T). \quad (3.56)$$

Низшие члены в разложении матриц Ω и Θ по волновому вектору (Ω_2 и Θ_2 соответственно) пропорциональны k^2 . Поэтому в разложении матрицы χ^T можно ограничиться лишь нулевым по волновому вектору членом, что приводит к известному соотношению (3.27) между коэффициентами химической D_{ch} и прыжковой D_J [21] (или кинетической [13]) диффузии [13, 21, 145, 146].

Последовательный вывод выражения (3.55) показывает, что кинетический коэффициент диффузии включает два слагаемых:

$$D_J = \Omega_2 - \Theta_2, \quad (3.57)$$

а термодинамический фактор χ^T определяется обычным выражением (3.28).

Согласно соотношениям (3.42), (3.57) и определениям вычтенных потоков вклад матрицы памяти в D_J записывается как

$$\Theta_2 = \frac{1}{2} (\chi^T)^2 \sum_{j=1}^N C(i; j) x_{ij}^2, \quad C(i; j) = \int_0^{\infty} \langle J_i(0) J_j(t) \rangle dt, \quad (3.58)$$

где x_{ij} представляет собой проекцию расстояния между узлами i и j на некоторое выделенное направление. В [10] было показано, что $\Theta_2 > 0$, и поэтому Ω_2 представляет собой верхнюю границу кинетического и соответственно химического коэффициентов диффузии.

В развиваемом подходе проводится непосредственное рассмотрение динамических переменных, что позволяет достаточно просто обобщать результаты на более широкие наборы таких переменных. Например, включение в такой набор энергетических характеристик позволяет описать процессы теплопроводности и термодиффузии [192–195], которые будут рассмотрены в гл. 6.

3.2.2. Электропроводность решеточного флюида

Электропроводность в решеточных системах непосредственно связана с миграцией частиц. Поэтому для ее описания могут быть использованы те же динамические переменные, что и для исследования диффузии – числа заполнения n_i . Если предположить, что каждая частица имеет заряд q , то вектор состояния \mathbf{n} будет определять распределение как плотности числа частиц, так и заряда в

системе. Электронейтральность системы обеспечивается однородно распределенным зарядом несущей подсистемы.

В слабом электрическом поле δE_i уравнение (3.40) для малых отклонений характеристических переменных и сопряженных им термодинамических величин записывается в виде [126, 196]

$$\begin{aligned} \frac{d\delta n_i}{dt} - \beta \theta \sum_j \Omega_{ij} (\delta \mu_j - q E_j) + \\ + \beta \theta \sum_j \int_0^{\infty} \Theta_{ij}(\tau) [\delta \mu_j(t - \tau) - q \delta E_j(t - \tau)] d\tau = 0, \end{aligned} \quad (3.59)$$

где статическая корреляционная матрица и матрица памяти по-прежнему определяются соотношениями (3.41) и (3.42) соответственно. Термодинамическая сила включает наряду с химическим потенциалом взаимодействие частиц с электрическим полем.

Химический потенциал и электрическое поле входят в уравнение эволюции плотности числа частиц симметричным образом, т. е. в виде электрохимического потенциала. Это означает, что плотность потока частиц пропорциональна термодинамической силе (градиенту химического потенциала) и градиенту электрического поля, умноженному на заряд. При постоянном химическом потенциале вместо первого закона Фика приходим к закону Ома

$$\mathbf{J} = \sigma \nabla E, \quad (3.60)$$

где σ – коэффициент электропроводности.

В первый закон Фика для плотности потока частиц входит коэффициент химической диффузии, умноженный на градиент концентрации, либо кинетический коэффициент диффузии D_J , умноженный на градиент химического потенциала (см. соотношение (3.27)). Через последний выражается коэффициент электропроводности:

$$\sigma(\omega; \mathbf{k}) = \frac{q^2}{kT} D_J(\omega; \mathbf{k}) \rho, \quad (3.61)$$

где ρ – объемная плотность числа частиц. Из (3.59) следует, что соотношение (3.61) остается справедливым при произвольных значениях частоты и волнового вектора и, таким образом, является обобщением соотношения Эйнштейна, связывающего электропроводность с подвижностью частиц.

При исследовании диффузии и электропроводности в ионных

кристаллах (и решеточных системах, выступающих в качестве их моделей) часто вводятся различные корреляционные факторы и обсуждаются взаимосвязи между ними. В частности, часто отношение Хавена f_H [197, 198] отождествляют с корреляционным фактором самодиффузии f_{tr} . Полученные выражения для различных коэффициентов диффузии и коэффициента электропроводности позволяют однозначно определить взаимосвязи между подобными корреляционными факторами.

Коэффициент самодиффузии D_{tr} и кинетический коэффициент диффузии D_J могут быть определены через средний квадрат смещения частиц системы с помощью соотношений Грина – Кубо (3.25) и (3.30) соответственно. Выражение (3.30) отличается от (3.25) недиагональными членами, носящими двухчастичный характер, т. е. непосредственно учитывающими корреляции между частицами. Введем корреляционный многочастичный фактор f_m , учитывающий такие корреляции:

$$D_J = f_m D_{tr}. \quad (3.62)$$

Корреляционный фактор самодиффузии f_{tr} обусловлен тем [198], что при миграции частиц по вакансионному механизму имеется повышенная вероятность повторного обмена местами частицы и вакансии. Для ленгмюровского газа он находится из соотношения

$$D_{tr} = f_{tr} D_0 (1 - c). \quad (3.63)$$

В общем случае между f_{tr} и f_m нет прямой связи, но для ленгмюровского газа можно показать, что $f_m = f_{tr}$.

Отношение Хавена [197]

$$f_H = D_{tr} q / \xi k_B T \quad (3.64)$$

определяется соотношением между коэффициентом самодиффузии и подвижностью ξ частицы, связанной с электропроводностью:

$$\xi = \sigma / \rho q. \quad (3.65)$$

Воспользовавшись соотношением (3.61) между коэффициентами диффузии и электропроводности, получим

$$f_H = D_{tr} / D_J = f_m. \quad (3.66)$$

Следовательно, коэффициент f_H непосредственно связан с

многочастичным корреляционным фактором, но не с f_{tr} .

На основании соотношений (3.27) и (3.62) между химическим коэффициентом диффузии и коэффициентом самодиффузии может быть установлена взаимосвязь следующего вида [126]:

$$D_{ch} = (\chi^T / f_m) D_{tr}. \quad (3.67)$$

При $f_m = 1$ (3.67) переходит в соотношение Даркена

$$D_{ch} = \chi^T D_{tr}, \quad (3.68)$$

которое иногда используется вместо правильного соотношения (3.27) без достаточных на то оснований.

3.2.3. Зависимость коэффициента диффузии от волнового вектора

При существовании взаимодействия между частицами наличие вычтенных потоков и перенормированный оператор эволюции делают структуру матрицы Θ чрезвычайно сложной. Однако есть основания предполагать, что главный вклад матрица Θ вносит в частотную дисперсию, а в пределе нулевых частот вкладом функции памяти можно пренебречь. В этом приближении коэффициент диффузии определяется только матрицами Ω и χ^T . С учетом правила сумм (3.46) Фурье-образ первой из них может быть записан в виде [90]

$$\Omega_{\mathbf{k}} = -\sum_s w_s \sum_{j=1}^{z_s} (1 - \cos \mathbf{k} \mathbf{r}_{ij}), \quad (3.69)$$

где сумма по s содержит лишь несколько первых членов, поскольку вероятность перехода w_s быстро уменьшается с ростом номера координационной сферы [153]. Выполнение внутреннего суммирования по узлам конкретной координационной сферы требует задания геометрии решетки.

Если геометрические особенности решетки приводят к сферически симметричным тензорам второго ранга, первый член в разложении соотношения (3.69) по \mathbf{k} записывается в виде [90]

$$\Omega_{\mathbf{k}}^{(2)} = -k^2 \sum_s \frac{z_s a_s^2}{2d} w_s, \quad (3.70)$$

где a_s – расстояние между узлами, являющимися соседями s -го порядка. Квадрат этого расстояния, входящий в (3.70), может привести к существенному увеличению вклада далеких прыжков в коэффициент диффузии.

Для плоской квадратной и простой кубической решеток при учете переходов только между ближайшими узлами соотношение (3.69) записывается в более простом виде:

$$\Omega_{\mathbf{k}} = -\frac{z_1 w_1 a_1}{d} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_{\gamma} a), \quad (3.71)$$

где \mathbf{k} принадлежит первой зоне Бриллюэна (для КВ и ПК решеток $k_{\gamma} a \leq \pi$).

Можно ввести среднюю вероятность перехода, учитывающую зависимость матрицы статической корреляции Ω от волнового вектора, как в случае взаимодействующего, так и не взаимодействующего решеточного флюида. В последнем случае это сводится к замене w_1 на $w_0(1 - c_1)$, где w_0 – частота перескока одиночной частицы на решетке. При учете более далеких прыжков вид подобной зависимости существенно усложняется, поскольку матрица Ω в этом случае содержит вклады от переходов на различные расстояния (3.69).

Для обратной равновесной термодинамической восприимчивости, определяемой уравнением (3.39), удобно ввести бинарную корреляционную матрицу \mathbf{G} , описывающую корреляции флуктуаций плотности для узлов i и j , являющихся соседями порядка s :

$$\begin{aligned} G_{ij} &= P_s(1; 1) - c^2 \quad \text{при } i \neq j, \\ G_{ii} &= G_0 = c(1 - c), \end{aligned} \quad (3.72)$$

где двухузельная функция вероятности $P_s(1; 1)$ определяется соотношениями (2.6)–(2.7). Для не взаимодействующего решеточного флюида $G_{ij} = 0$ при $i \neq j$, поскольку $P_s(1; 1) = c^2$. Для взаимодействующего решеточного флюида, вдали от точек фазовых переходов второго рода и вне области существования упорядоченной фазы, радиус корреляции сопоставим с радиусом действия потенциала взаимодействия.

Уравнение (3.39) может быть теперь записано как

$$\left(\chi_{ij}^T\right)^{-1} = G_{ij} / c, \quad (3.73)$$

и Фурье-преобразование восприимчивости определяется через Фурье-преобразование корреляционной матрицы:

$$\chi_{\mathbf{k}}^T = 1 / \chi_{\mathbf{k}}^T = c / G_{\mathbf{k}}, \quad (3.74)$$

где

$$G_{\mathbf{k}} = G_0 + \sum_s G_s \sum_{j=1}^{z_s} \cos \mathbf{k} \mathbf{r}_{ij} = G - \sum_s G_s \sum_{j=1}^{z_s} (1 - \cos \mathbf{k} \mathbf{r}_{ij}), \quad (3.75)$$

$$G = G_0 + \sum_s z_s G_s. \quad (3.76)$$

Внешнее суммирование в (3.75) проводится по координационным сферам, а внутреннее – по решеточным узлам в пределах одной координационной сферы. Уравнение (3.75) справедливо при произвольном \mathbf{k} , в то время как (3.76) соответствует нулевому значению волнового вектора, т.е. представляет Фурье-образ корреляционной матрицы в гидродинамическом пределе.

Для упрощения рассмотрим решеточный флюид с взаимодействием ближайших соседей и учтем компоненты корреляционной матрицы, соответствующие ближайшим соседям, т.е. G_1 и G_0 . Тогда в гидродинамическом пределе для термодинамической восприимчивости используем выражение

$$\chi^T = \frac{c}{G} \equiv \frac{c}{G_0 + z_1 G_1} = \left(1 - c + \frac{z_1 G_1}{c}\right)^{-1}. \quad (3.77)$$

Для произвольного \mathbf{k} следует

$$G_{\mathbf{k}} = G_0 - \frac{z_1 G_1}{d} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_{\gamma} a), \quad (3.78)$$

и в соответствии с (3.74) и (3.77)

$$\chi_{\mathbf{k}}^T = \chi^T \left(1 - \frac{z_1 G_1}{d g_0} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_{\gamma} a)\right)^{-1}. \quad (3.79)$$

Зависимость коэффициента диффузии от волнового вектора описывается следующим выражением:

$$D(\mathbf{k}) = \frac{z_1 w_1 \chi^T}{k^2 d} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_\gamma a) \left(1 - \frac{z_1 G_1}{d G_0} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_\gamma a) \right)^{-1}, \quad (3.80)$$

или

$$D(\mathbf{k}) = D_{\text{ch}} f_D(\mathbf{k}), \quad (3.81)$$

где

$$f_D(\mathbf{k}) = \frac{2}{k^2 a_1^2} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_\gamma a) \left(1 - \frac{z_1 G_1}{d G_0} \sum_{\gamma=1}^d (1 - \cos k_\gamma a) \right)^{-1}. \quad (3.82)$$

С учетом двух младших членов в разложении по волновому вектору зависящий от \mathbf{k} коэффициент диффузии может быть представлен в виде

$$D(\mathbf{k}) = D_{\text{ch}} + D_2 + K, \quad (3.83)$$

где не зависящее от волнового вектора слагаемое представляет собой коэффициент химической диффузии:

$$D_{\text{ch}} = \frac{z_1 w_1 a_1^2}{2d} \chi^T, \quad (3.84)$$

а D_2 – квадратичная поправка, зависящая от ориентации волнового вектора относительно решетки:

$$D_2 = D_{\text{ch}} \left(\frac{z_1 G_1}{2d G_0} - \frac{1}{12} \sum_{\gamma=1}^d \left(\frac{k_\gamma}{k} \right)^4 \right) k^2 a_1^2. \quad (3.85)$$

Из соотношений (3.27) и (3.84) следует, что для решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей кинетический коэффициент диффузии D_1 определяется через среднюю вероятность перехода w_1 :

$$D_1 = \frac{z_1 w_1 a_1^2}{2d}. \quad (3.86)$$

Корреляционная функция g_1 является положительной для систем с притяжением между ближайшими соседями и отрицательной для систем с отталкиванием. Поэтому вклады в пространственную дисперсию коэффициента диффузии, обусловленные нелокальным характером

флуктуаций плотности (первое слагаемое в (3.85)) и кинетической частью коэффициентов диффузии (второе слагаемое в (3.85)), имеют одинаковые знаки при отталкивании между ближайшими соседями и различные при притяжении между ними.

3.2.4. Коэффициент химической диффузии решеточного флюида с прыжковой динамикой

Для выполнения вычислений необходимо детализировать динамику решеточного флюида и его потенциальную энергию.

При заданном микросостоянии системы \mathbf{n}_α потенциальная энергия решеточного флюида в парном приближении определяется как

$$U_n(\mathbf{n}_\alpha) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N J_{ij} n_i n_j + u \sum_{i=1}^N n_i, \quad (3.87)$$

где u – потенциал внешнего поля, действующего в решеточных узлах.

Для описания динамики решеточного флюида используем модель ловушек [7] при постоянном уровне барьеров. Тогда частота прыжков из узла j в один из ближайших узлов i определяется глубиной ловушки

$$w_{ij} = v \exp[\beta(\epsilon_j + u)] = w_0 \exp[\beta \epsilon_j], \quad (3.88)$$

где вероятность перехода одиночной частицы на решетке

$$w_0 = v \exp[\beta u], \quad (3.89)$$

а v – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов. Глубина ловушки в соотношении (3.88) определяется внешним полем $u < 0$ и энергией взаимодействия частицы, находящейся в узле j , с частицами в других узлах решетки:

$$\epsilon_j = \sum_{k=1, k \neq i}^N J_{jk} n_k. \quad (3.90)$$

Описанная динамика широко используется при рассмотрении диффузионных процессов в решеточных системах с помощью различных методов [7, 10, 15, 23, 136, 144, 199–201].

Рассмотрим вычисление средней вероятности перескока частицы из узла j в узел i , принадлежащий s -й координационной сфере узла j .

В каноническом ансамбле явное выражение для средних значений, входящих в соотношение (3.50), записывается как

$$\langle w_{ij} n_i (1 - n_j) \rangle = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} w_{ij} n_j (1 - n_i) P_n(\mathbf{n}_\alpha), \quad (3.91)$$

$$P_n(\mathbf{n}_\alpha) = Q_n^{-1} \exp[-\beta U_n(\mathbf{n}_\alpha)], \quad (3.92)$$

$$Q_n^{-1} = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} \exp[-\beta U_n(\mathbf{n}_\alpha)], \quad (3.93)$$

где $U_n(\mathbf{n}_\alpha)$, Q_n и $P_n(\mathbf{n}_\alpha)$ – энергия взаимодействия, статистическая сумма и нормированная функция распределения системы n частиц соответственно.

Фактически ε_j в соотношениях (3.88) и (3.90) представляет собой энергию взаимодействия частицы в узле j со всеми остальными $n - 1$ частицами системы. Поэтому

$$\begin{aligned} w_{ij} \exp[-\beta U_n(\mathbf{n}_\alpha)] &= w_0 \exp[-\beta(U_n(\mathbf{n}_\alpha) - \varepsilon_j)] = \\ &= w_0 \exp[-\beta U_{n-1}(\mathbf{n}'_\alpha)]. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Здесь \mathbf{n}'_α обозначает распределение $n - 1$ частицы по $N - 1$ узлу решетки, поскольку узел j не может быть занят ни одной из этих частиц. Таким образом, энергия $U_{n-1}(\mathbf{n}'_\alpha)$ не зависит от n_j , и в соотношении (3.91) может быть проведено суммирование по n_j :

$$\langle w_{ij} n_i (1 - n_j) \rangle = w_0 \frac{Q_{n-1}}{Q_n} \sum_{\mathbf{n}_\alpha} (1 - n_i) \left[\frac{\exp[-\beta U_{n-1}(\mathbf{n}_\alpha)]}{Q_{n-1}} \right]. \quad (3.95)$$

Множитель, стоящий в квадратных скобках, может быть интерпретирован как нормированная функция распределения системы $n - 1$ частиц по N узлам решетки при условии удержания узла j вакантным. Учитывая, что

$$\frac{Q_{n-1}}{Q_n} = \exp[\beta \mu] \quad (3.96)$$

и что узлы j и i являются соседями s -го порядка, для вероятности перехода на данную координационную сферу получим

$$w_s = c^{-1} w_0 \exp[\beta \mu] P_s(0; 0). \quad (3.97)$$

В соответствии с (3.86) можно записать выражение для

коэффициента химической диффузии в виде

$$D_{\text{ch}} = \frac{w_0}{2dc} \exp[\beta \mu] \chi^T \sum_s z_s a_s^2 P_s(0; 0), \quad (3.98)$$

где термодинамический фактор определяется согласно (3.28), а

$$D_j = \frac{w_0}{2dc} \exp[\beta \mu] \sum_s z_s a_s^2 P_s(0; 0) \quad (3.99)$$

представляет собой кинетический коэффициент диффузии.

Если в системе разрешены переходы частиц лишь в пределах первой координационной сферы, то полученное выражение приводит к соотношению Жданова [147] для коэффициента диффузии решеточного флюида на плоской квадратной решетке:

$$D_j = D_0 \frac{\exp[\beta \mu]}{c} P_1(0; 0), \quad (3.100)$$

где D_0 – коэффициент диффузии лэнгмюровского газа (3.1):

$$D_0 = \frac{z_1 a_1^2}{2d} w_0. \quad (3.101)$$

Необходимо отметить, что соотношение (3.100) получено без ограничений на размерность и тип решеточной системы, что позволяет использовать его для систем с прыжковой динамикой на любых решетках, обладающих трансляционной и инверсионной симметрией. При выводе данного соотношения не использовались никакие предположения относительно вида потенциала взаимодействия. Это дает возможность использовать полученное выражение для различных моделей потенциалов взаимодействия (включая многочастичное взаимодействие), а также для неоднородного распределения узловых потенциалов u_i . В последнем случае, однако, вероятность перескока частицы из узла i в узел j зависит от детального положения этих узлов, а не только от расстояния между ними.

Тем не менее размерность пространства и тип решетки опосредованно входят в соотношение (3.100) через коэффициент диффузии лэнгмюровского газа, конкретные значения химического потенциала и функцию вероятности $P_1(0; 0)$.

В то же время, очевидно, что соотношение (3.100) является приближенным, поскольку не учитывает специфические эффекты памяти, возникающие при сокращении описания в процессе перехода от основного кинетического уравнения (3.32) к интегриродифференциальному уравнению Мори для флуктуаций плотности (3.15).

Ввиду сложности аналитического выражения для матрицы памяти Θ точность данного приближения не может быть исследована путем непосредственного сравнения соответствующих выражений. Для этих целей может быть использовано, например, моделирование решеточных систем по методу Монте-Карло. При этом следует иметь в виду, что согласно соотношению (3.100) кинетический коэффициент диффузии определяется через коэффициент диффузии ленгмюровского газа и равновесные характеристики системы. Последние без труда могут быть определены с помощью МКМ равновесных свойств решеточного флюида. Параллельно с этим может быть осуществлено непосредственное моделирование диффузионных процессов. Сопоставление коэффициентов диффузии, полученных при прямом моделировании процесса диффузии и рассчитанных по формуле (3.100) по равновесным характеристикам, также определенным при МКМ, позволяет определить роль эффектов памяти в диффузии взаимодействующего решеточного флюида.

На рис. 3.1 показана зависимость от концентрации отношения кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на плоской квадратной решетке, вычисленных с помощью соотношения (3.100) по химическому потенциалу и функции вероятности, определенных при МКМ решеточной системы, к кинетическому коэффициенту диффузии, также найденному при МКМ, но уже по формулам Грина – Кубо.

Для системы с притяжением ближайших соседей различие между соответствующими величинами не превышает 10–20%. Максимальные различия наблюдаются при низкой (ниже критической) температуре и высокой концентрации ($c \approx 0,9$). На фоне изменения самого кинетического коэффициента диффузии на 3–4 порядка (см. ниже) эту погрешность можно рассматривать как малую и заключить, что для рассматриваемой системы эффекты памяти не

существенны и соотношение (3.100) хорошо описывает поведение кинетического коэффициента диффузии.

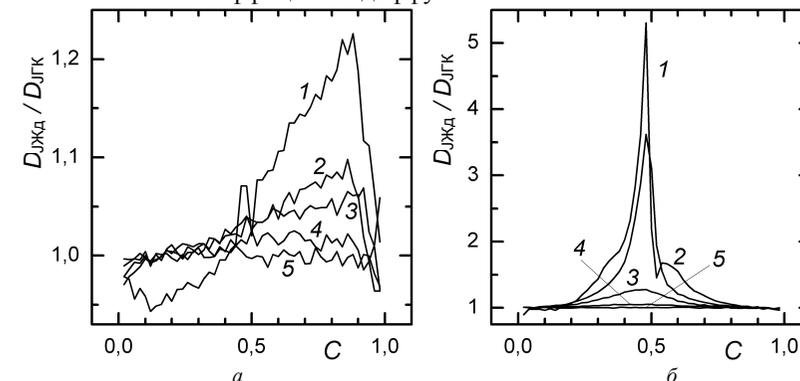


Рис. 3.1. Результаты моделирования кинетического коэффициента диффузии по формуле Жданова (D_{Jd}) и по соотношению Грина – Кубо (D_{LGK}) для решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на плоской квадратной решетке: а – $T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5); б – $T/T_c = 0,5$ (1), 0,8 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5)

С другой стороны, для системы с отталкиванием ближайших соседей при температуре ниже T_c наблюдаются существенные различия между результатами соотношений (3.100) и (3.30). Максимальное значение отношения соответствующих величин равно приблизительно 5 при температуре $0,5T_c$ и концентрации $c \approx 0,5$, т. е. в области существования упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы. В неупорядоченной области различия в кинетических коэффициентах диффузии не превосходят 10–20%. Их отношение уменьшается с ростом температуры и для температур, примерно равных или превышающих критическую, становится несущественным. Это говорит о том, что в области существования упорядоченной фазы соотношение (3.100) не может быть использовано.

Поскольку выражение Жданова следует из точных соотношений для коэффициента диффузии в пренебрежении эффектами памяти, то можно утверждать, что роль этих эффектов в упорядоченной фазе существенна. Эти эффекты могут быть учтены с помощью кинетических уравнений для дефектов структуры, в роли которых выступают вакансии в заполненной и частицы в пустой подрешетках [157, 199].

Согласно уравнению (3.58), вклад эффектов памяти пропорционален квадрату термодинамического фактора, т. е. производной химического

потенциала по концентрации. В области средних концентраций эта производная мала в случае притяжения между частицами и велика при отталкивании, особенно в области существования упорядоченной фазы при концентрации 0,5. Это приводит к достаточно большим различиям между результатами, полученными из уравнения (3.100) и при непосредственном моделировании кинетического коэффициента диффузии.

Вместе с тем уравнение (3.100) позволяет оценить кинетический коэффициент диффузии и в этом случае, поскольку Ω_2 в соотношении (3.58) для систем с отталкиванием является положительной величиной.

3.3. Влияние вида взаимодействия между частицами на диффузионные свойства решеточного флюида

3.3.1. Система с притяжением ближайших соседей

Как было показано в предыдущих главах, ССДП позволяет определять равновесные характеристики решеточных флюидов с высокой степенью точности во всей области изменения термодинамических параметров, за исключением ближайших окрестностей точек фазового перехода второго рода. Поэтому можно надеяться, что погрешности в вычислении кинетического коэффициента диффузии по соотношению (3.100) будут определяться приближенным характером этого соотношения, а не погрешностями нахождения равновесных характеристик. Для проверки этого предположения следует сопоставить кинетические коэффициенты диффузии, рассчитанные по формуле (3.100) в сочетании с ССДП, с результатами определения кинетического коэффициента диффузии по соотношениям Грина – Кубо (3.30) в ходе прямого МКМ.

Такое сопоставление представлено на рис. 3.2 и 3.3, где приведены зависимости от концентрации и температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной и простой кубической решетках соответственно (здесь и в дальнейшем коэффициент диффузии нормирован с помощью химического коэффициента диффузии лэнгмюровского газа, равного коэффициенту диффузии в пределе нулевой концентрации при той же температуре).

Проведенное сравнение демонстрирует высокую точность соотношения (3.100) в сочетании с ССДП. Даже в двухфазной области

для изотерм $0,95T_c$ практически нет отличий между вычисленными и смоделированными величинами. Естественно, статистические вычисления согласно формулам ССДП соответствуют нестабильным однофазным состояниям. Однако, как было отмечено выше, эта нестабильность достаточно слабая и позволяет получать разумное соответствие между результатами различных методов.

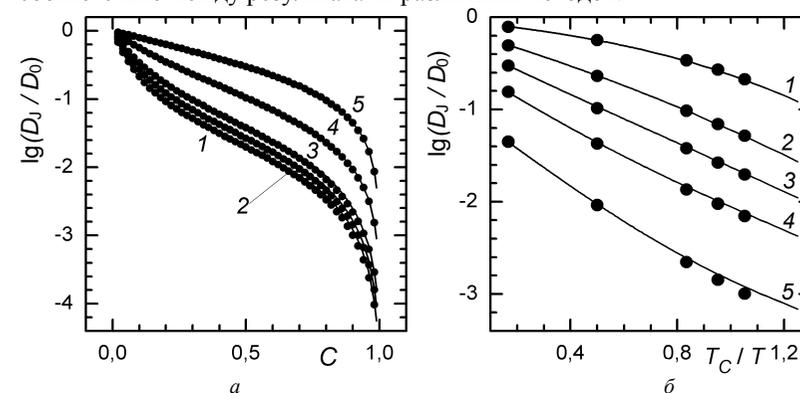


Рис. 3.2. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ решетке от концентрации (а) и температуры (б): $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ

С ростом концентрации диффундирующих частиц, в особенности в области высоких концентраций, наблюдается быстрое уменьшение коэффициента диффузии. Это объясняется двумя причинами: во-первых, уменьшается количество доступных вакантных узлов в окрестности той или иной частицы и, во-вторых, притяжение между частицами увеличивает глубину ловушек и делает перескок частиц менее вероятным.

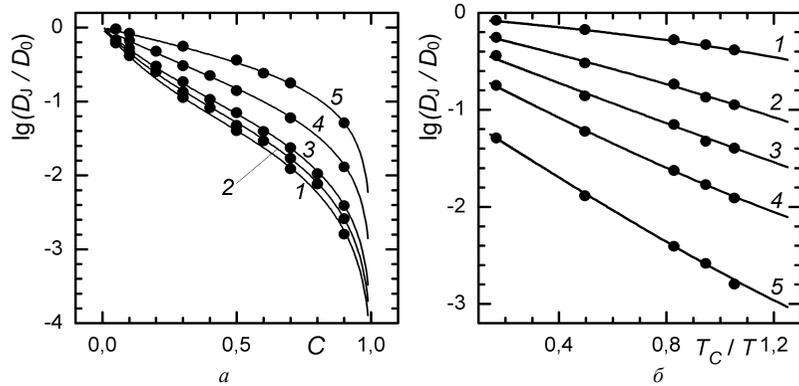


Рис. 3.3. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ПК решетке от концентрации (а) и температуры (б): $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,058 (2); 1,208 (3); 2,015 (4); 6,045 (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5). Линии – результаты ССДП, точки – МКМ

Поскольку диффузия носит активационный характер, к уменьшению вероятности перескока и соответственно коэффициента диффузии приводит также снижение температуры.

При концентрации частиц $c = 0,5$ зависимость кинетического коэффициента диффузии от температуры носит почти аррениусовский характер. Для более высоких и низких концентраций наблюдаются симметричные отклонения от аррениусовской зависимости. При низких концентрациях темп изменения коэффициента диффузии сильнее для высоких температур и слабее для низких. Область высоких концентраций характеризуется обратным поведением температурной зависимости коэффициента диффузии.

Для понимания причин такого поведения коэффициента диффузии следует рассмотреть соотношение (3.100) более детально.

По аналогии с полупроводниками химический потенциал μ можно интерпретировать как средний энергетический уровень частиц системы, представляющий собой энергетический барьер, который необходимо преодолеть частице, совершающей прыжок (химический потенциал для рассматриваемых систем отрицателен). Однако такой «одночастичный» анализ применим лишь при очень низких концентрациях. Входящая в (3.100) функция $P_1(0; 0)$ вносит поправку на многочастичный характер диффузии при росте концентрации.

При концентрации 0,5 химический потенциал не зависит от температуры. Поскольку температурная зависимость функции $P_1(0; 0)$

слабая, аррениусовская зависимость коэффициента диффузии воспроизводится практически точно. Вклад функции $P_1(0; 0)$ в температурную зависимость кинетического коэффициента диффузии достаточно мал при высоких температурах, где определяющая роль принадлежит химическому потенциалу. Однако этот вклад становится существенен в области низких температур, где зависимость μ от c_1 характеризуется широким плато и химический потенциал практически не зависит от концентрации.

Отклонение от аррениусовского поведения может быть изучено с помощью энергии активации диффузии, определяемой производной логарифма коэффициента диффузии по обратной температуре:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln D. \quad (3.102)$$

Эта величина широко используется при интерпретации экспериментальных результатов. Поэтому рассмотрим ее более подробно.

Для кинетического коэффициента диффузии соотношение (3.100) позволяет записать энергию активации в виде

$$U_j = -\mu - \beta \frac{\partial \mu}{\partial \beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln P_1(0; 0). \quad (3.103)$$

Результаты вычисления зависимости энергии активации от концентрации и обратной температуры для решеточного флюида на плоской квадратной и простой кубической решетках показаны на рис. 3.4 и 3.5 соответственно.

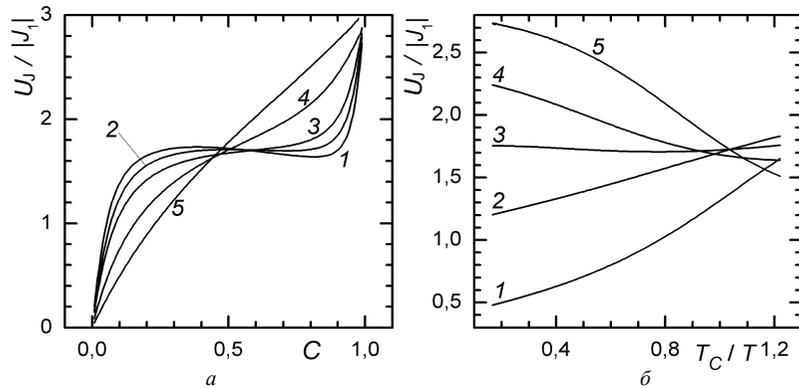


Рис. 3.4. Зависимость энергии активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ решетке от концентрации (а) и обратной температуры (б): $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,05 (2); 1,20 (3); 2,0 (4); 6,0 (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Температурная зависимость энергии активации является более сильной при низких ($c = 0,1$) и высоких ($c = 0,9$) концентрациях. Кроме того, в области средних концентраций энергия активации почти не зависит от концентрации. Это в особенности характерно для плоской квадратной решетки.

Учет в гамильтониане решеточного флюида только парных взаимодействий проявляется в его симметрии относительно замены частица \leftrightarrow вакансия и приводит к симметрии химического потенциала относительно концентрации 0,5 при любой температуре. Соответствующая часть энергии активации (два первых слагаемых в соотношении (3.103)) представляется также симметричной кривой. Однако вклад в энергию активации функции вероятности $P_1(0; 0)$ нарушает эту симметрию, хотя такое нарушение выражено слабо.

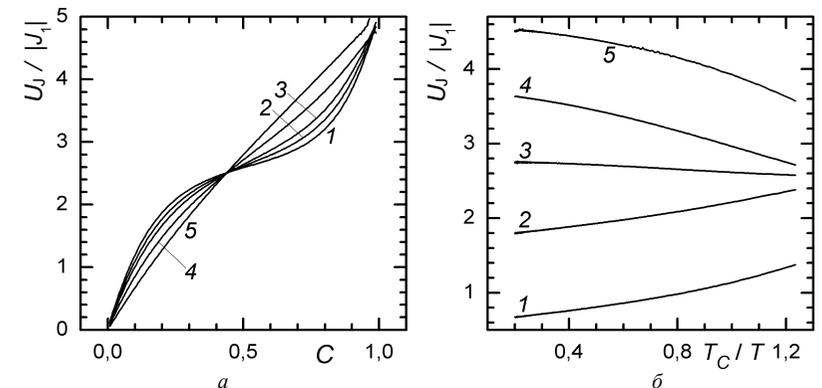


Рис. 3.5. Зависимость энергии активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на ПК решетке от концентрации (а) и обратной температуры (б): $a - T/T_c = 0,95$ (1); 1,058 (2); 1,208 (3); 2,015 (4); 6,045 (5); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

При стремлении концентрации к нулю энергия активации также стремится к нулю. В противоположном предельном случае целиком заполненной решетки она стремится к $(z_1 - 1)|J_1|$, где $(z_1 - 1)$ равно максимальному числу соседей, при котором еще возможен прыжок частицы в соседний узел.

Для высоких температур зависимость энергии активации от температуры подчиняется приблизительно линейному закону $U_J \cong (z_1 - 1)|J_1|c$. Отметим, что отклонения от этого закона с понижением температуры более существенны для двухмерного решеточного флюида.

Необходимо подчеркнуть, что выше был рассмотрен лишь вклад межчастичных взаимодействий в энергию активации. Полная энергия активации должна включать, наряду со слагаемыми правой части уравнения (3.103), внешний узловый потенциал u , не зависящий ни от температуры, ни от концентрации. Выше было отмечено, что модель решеточного флюида справедлива при достаточно больших абсолютных значениях узлового потенциала. Поэтому при учете последнего относительные отклонения от аррениусовского поведения могут быть существенно слабее.

Что же касается коэффициента химической диффузии, то его поведение существенным образом отличается от аррениусовского из-за термодинамического фактора, демонстрирующего выраженное неаррениусовское поведение. Вклад термодинамического фактора в энергию активации химической диффузии представлен на рис. 3.6 и 3.7

для плоской квадратной и простой кубической решеток соответственно.

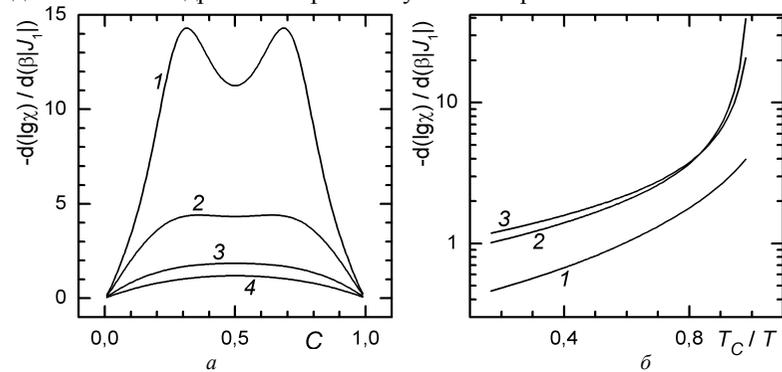


Рис. 3.6. Вклад термодинамического фактора в энергию активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) химической диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на КВ решетке: a – зависимость от концентрации при температурах $T/T_c = 1,05$ (1); 1,20 (2); 2,0 (3); 6,0 (4); b – зависимость от температуры при концентрациях $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (2); 0,9 (1)

Этот вклад сильно зависит от концентрации и температуры. Зависимость от концентрации симметрична относительно концентрации 0,5 и имеет ярко выраженную колоколообразную форму для температур, не слишком близких к критической. Такая зависимость была обнаружена в работе [115] при исследовании решеточного флюида на плоской квадратной решетке методами машинного моделирования. Величина максимума быстро снижается с ростом температуры.

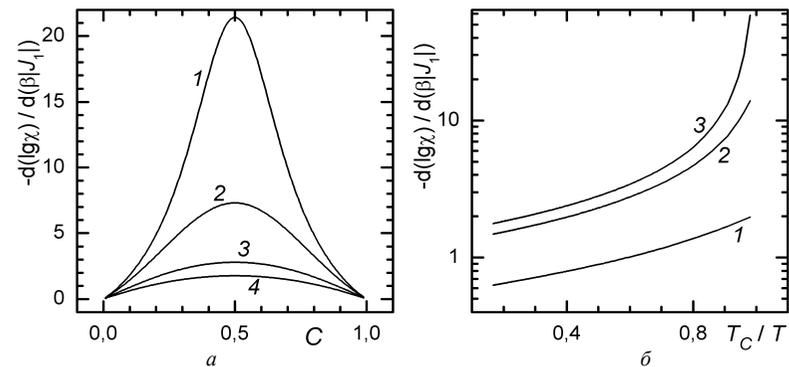


Рис. 3.7. Вклад термодинамического фактора в энергию активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) химической диффузии решеточного флюида с

притяжением ближайших соседей на ПК решетке: a – зависимость от концентрации при температурах $T/T_c = 1,058$ (1); 1,208 (2); 2,015 (3); 6,045 (4); b – зависимость от температуры при концентрациях $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (2); 0,9 (1)

При температурах, близких к критической, зависимость производной логарифма термодинамического фактора по температуре имеет незначительный провал в области средних концентраций. Его наличие обусловлено особенностями поведения изотермы химического потенциала в данной температурной области, а именно наличием на ней плато. Такое поведение присуще двумерному решеточному флюиду, а для решеточного флюида на простой кубической решетке провал не обнаруживается.

Следует также отметить, что кинетический коэффициент диффузии не проявляет каких-либо особенностей в околокритической области (см. рис. 3.2, 3.3), тогда как химическая диффузия сильно замедляется благодаря низким значениям термодинамического фактора, отражающего влияние флуктуаций концентрации на диффузионные процессы. Критическое замедление диффузии хорошо известно по исследованиям неравновесных процессов в жидкостях [202].

3.3.2. Система с отталкиванием ближайших соседей

Как было отмечено выше, для структурно упорядоченных состояний соотношение (3.100) позволяет лишь оценить кинетический коэффициент диффузии. В качестве примера рассмотрим решеточный флюид с отталкиванием ближайших соседей. На рис. 3.8 и 3.9 представлены зависимости от концентрации и температуры кинетического коэффициента диффузии на плоской квадратной и простой кубической решетках.

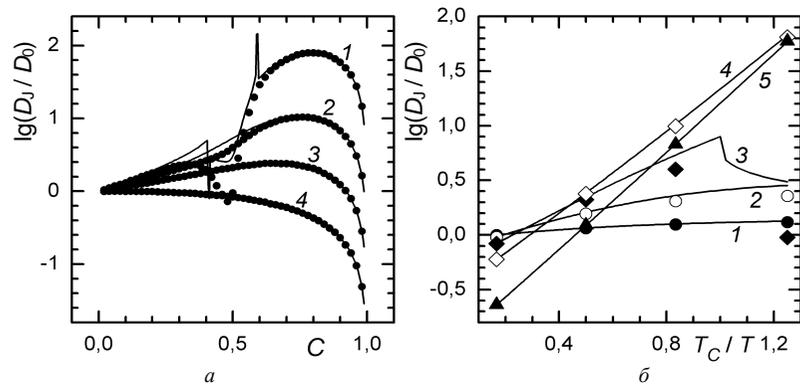


Рис. 3.8. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ решетке от концентрации (а) и температуры (б): а – $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ

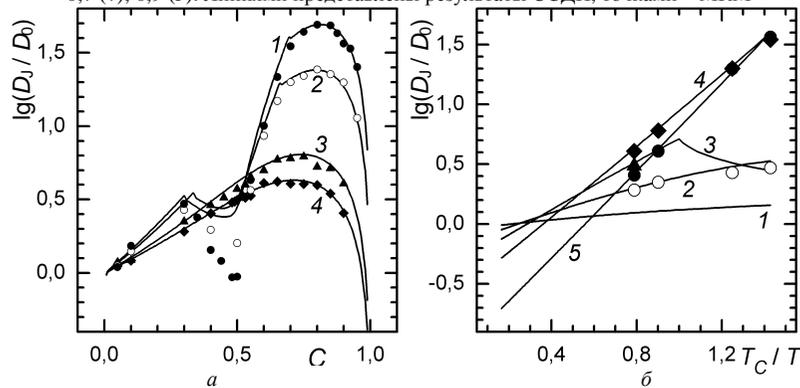


Рис. 3.9. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на ПК решетке от концентрации (а) и температуры (б): а – $T/T_c = 0,7$ (1); 0,8 (2); 1,10845 (3); 1,2668 (4); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5). Линиями представлены результаты ССДП, точками – МКМ

Изменение типа взаимодействия привело к принципиально иному качественному поведению кинетического коэффициента диффузии. Прежде всего, его концентрационная зависимость не монотонна и существенно отличается для изотерм ниже и выше критической.

На сверхкритических изотермах кинетического коэффициента диффузии существует максимум, сдвинутый в область высоких

концентраций. Качественно появление максимума объясняется конкуренцией энергетической и конфигурационной составляющих. При наличии отталкивания межчастичное взаимодействие снижает высоту энергетического барьера, что приводит к увеличению коэффициента диффузии. При низких концентрациях конфигурационные затруднения, связанные с блокировкой ближайших к частице соседних узлов, занятых другими частицами, не могут оказать существенного влияния на диффузионные характеристики, тем более что отталкивание снижает вероятность двум или более частицам занимать соседние узлы (рис. 3.8, 3.9). С увеличением концентрации и соответственно ростом химического потенциала частицы вынуждены блокировать перемещение друг друга вне зависимости от величины потенциального барьера. Уменьшение высоты барьера уже не способно конкурировать с уменьшением количества доступных узлов, и коэффициент диффузии становится убывающей функцией концентрации. Максимум достигается в области концентраций 0,7–0,8.

При достаточно высоких температурах роль взаимодействия снижается, и поведение коэффициента диффузии определяется в основном конфигурационными затруднениями, обусловленными блокировкой соседних узлов. Качественно поведение коэффициента диффузии становится похожим на случай, когда между частицами существует притяжение.

При температурах ниже критической поведение коэффициента диффузии приобретает еще большее разнообразие. Вне области существования упорядоченной фазы $c(2 \times 2)$ качественно характер изотерм для температур несколько выше и ниже критической совпадает, но в области упорядоченной фазы появляется глубокий дополнительный минимум, что обусловлено энергетическими и энтропийными особенностями упорядоченной фазы.

При концентрации ниже 0,5 частицы преимущественно заполненной подрешетки фактически не имеют ближайших соседей (см. поведение функции $g_1(1; 0)$ на рис. 2.20, 2.21), и потенциальный барьер остается таким же высоким, как и при низких концентрациях. Это приводит к уменьшению коэффициента диффузии, которое отражается и соотношением (3.100). Однако здесь проявляется и дополнительный механизм, связанный с тем, что после прыжка частица из в основном заполненной подрешетки попадает в основном вакантную, где приобретает трех ближайших соседей. Вследствие отталкивания между частицами она в течение короткого времени

возвращается на свое предыдущее место, и в результате никакого перераспределения плотности не происходит. Но иногда рассматриваемая частица после первого прыжка все же вынуждает одну из трех ее соседних частиц совершить прыжок, который и приводит к диффузионному процессу. Однако вероятность последнего события в $\exp(-2J_1 / k_B T)$ раз ниже вероятности возврата частицы на прежнее место. Таким образом, результативный прыжок оказывается обусловленным предысторией, и эффекты памяти проявляются в диффузионном процессе. Появляется как бы дополнительный масштаб времени, существенно превышающий время оседлой жизни частицы в пределе малых концентраций. Естественно, этот механизм не может быть описан соотношением (3.100), и его рассмотрение возможно в рамках слагаемого Θ_2 соотношения (3.58), учитывающего временную дисперсию.

При концентрации выше 0,5 появляются избыточные частицы, которые вынуждены располагаться на менее заполненной подрешетке по кинематическим причинам. Такие частицы взаимодействуют со своими соседями в заполненной подрешетке, что приводит к повышению

подвижности частиц в целом. Из рис. 3.8, а и 3.9, а видно, что коэффициент диффузии резко увеличивается с ростом концентрации в рассматриваемой области и быстро достигает значения, даваемого соотношением (3.100), которое не учитывает эффектов памяти.

В почти идеально упорядоченном состоянии ($c \approx 0,5$) возможен переход к описанию диффузионных процессов на основе представлений о дефектах упорядоченной структуры: частиц в почти вакантной подрешетке и вакансий в почти заполненной подрешетке [97]. В работах [203, 204] записаны кинетические уравнения эволюции дефектных структур для ПК решетки, и с их помощью удалось воспроизвести основные особенности поведения коэффициента диффузии в упорядоченной фазе. Переход к рассмотрению дефектных структур фактически означает расширение описания динамики решеточного флюида по сравнению с использованием только концентрации частиц, что и позволяет учесть эффекты памяти.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры при температуре выше критической носит ярко выраженный аррениусовский характер. Существенно неаррениусовское поведение имеет место при температуре ниже критической для концентрации 0,5, т. е. в области существования

упорядоченной $c(2 \times 2)$ фазы, из-за связанного с ней резкого снижения коэффициента диффузии. Однако точность самого соотношения Жданова, полученного в пренебрежении эффектами памяти, не позволяет провести количественное изучение диффузионных характеристик решеточного флюида в данной термодинамической области.

Как и для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей, степень соответствия поведения кинетического коэффициента диффузии аррениусовской зависимости может быть рассмотрена с помощью энергии активации. Ее зависимость от концентрации и температуры для системы с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной и простой кубической решетках изображена на рис. 3.10 и 3.11 соответственно.

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что, как и в случае притяжения между ближайшими соседями, симметрия химического потенциала относительно концентрации 0,5 приводит к аналогичной симметрии в двух первых слагаемых выражения для энергии активации (3.103), а вклад функции вероятности $P_1(0; 0)$ приводит лишь к незначительному нарушению этой симметрии. Как и следовало ожидать, в отличие от решеточного флюида с межчастичным притяжением, рост концентрации приводит к снижению энергии активации.

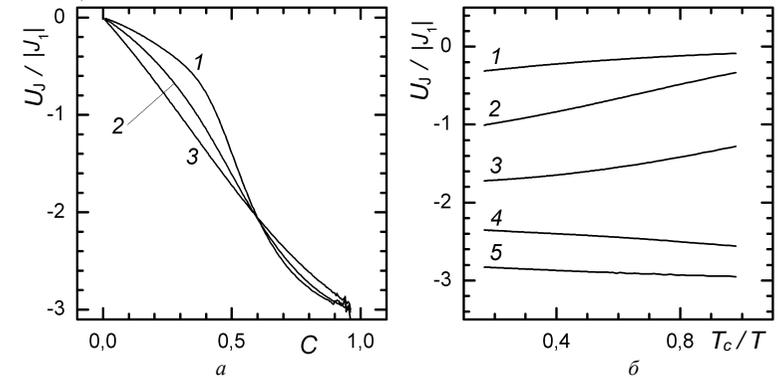


Рис. 3.10. Зависимость энергии активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) кинетической диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на KB решетке от концентрации (а) и температуры (б): а – $T/T_c = 1,2$ (1); 2,0 (2); 6,0 (3); б – $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

При этом необходимо отметить, что отрицательные значения

энергии активации вовсе не означают, что энергетический барьер имеет отрицательную глубину. На рис. 3.10 и 3.11 представлена лишь часть энергии активации, обусловленная межчастичным взаимодействием. Полная энергия активации содержит дополнительный внешний узловый потенциал u , абсолютная величина которого существенно превосходит энергию межчастичного взаимодействия.

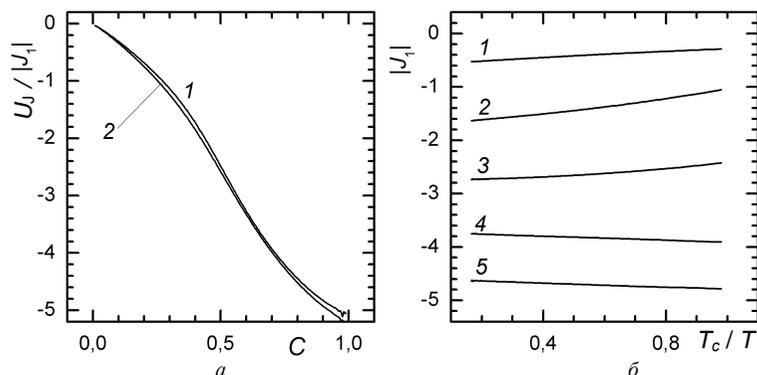


Рис. 3.11. Зависимость энергии активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) кинетической диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на ПК решетке от концентрации (a) и температуры (b): $a - T/T_c = 1,10845$ (1); 1,2668 (2); $b - c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

Как и для систем с притяжением, при стремлении концентрации к нулю энергия активации также стремится к нулю, а в предельном случае целиком заполненной решетки – к $-(z_1 - 1)|J_1|$.

Анализ температурной зависимости энергии активации показывает, что такая зависимость является приблизительно линейной для любых значений концентраций. При этом для малых концентраций ($c = 0,1$ и $0,3$) энергия активации возрастает с повышением температуры, а для средних ($c = 0,5$) и высоких ($c = 0,7$ и $0,9$) уменьшается.

Вклад термодинамического фактора в энергию активации химической диффузии представлен на рис. 3.12 и 3.13.

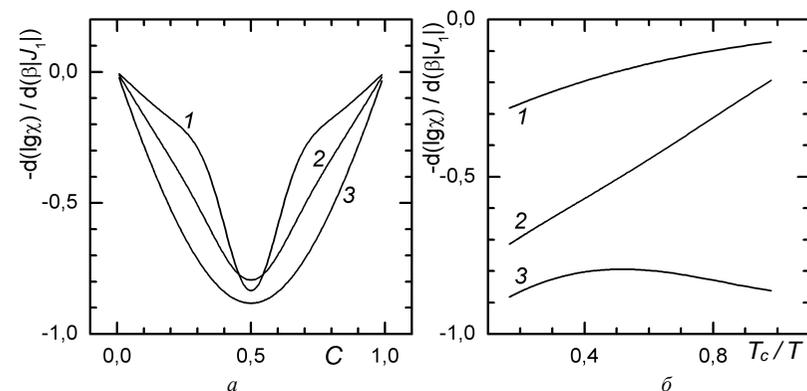


Рис. 3.12. Вклад термодинамического фактора в энергию активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) химической диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на КВ решетке: a – зависимость от концентрации при температурах $T/T_c = 1,2$ (1); 2,0 (2); 6,0 (3); b – зависимость от температуры при концентрациях $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (2); 0,9 (1)

Сопоставление полученных зависимостей с аналогичными результатами для системы с межчастичным притяжением (см. рис. 3.6 и 3.7) показывает, что в данном случае вклад термодинамического фактора в энергию активации химической диффузии значительно меньше.

Величина этого вклада существенным образом зависит от температуры и концентрации. При этом можно отметить обратный характер зависимости рассматриваемой величины от концентрации: вместо характерного максимума при концентрации 0,5 появляется минимум.

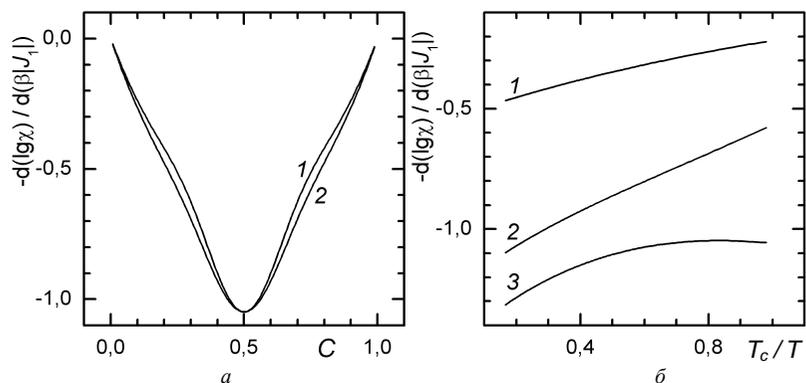


Рис. 3.13. Вклад термодинамического фактора в энергию активации (в единицах энергии взаимодействия $|J_1|$) химической диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на ПК решетке: *a* – зависимость от концентрации при температурах $T/T_c = 1,10845$ (1); 1,2668 (2); *b* – зависимость от температуры при концентрациях $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (2); 0,9 (1)

В целом можно констатировать, что энергия активации химической диффузии определяется в основном энергией активации кинетической диффузии.

3.4. Диффузионные характеристики Xe/Pt(1, 1, 1) и $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$: сопоставление результатов диаграммных приближений с экспериментальными результатами и данными МКМ

Модели решеточного флюида широко используются для описания миграции частиц в объеме и на поверхности твердых тел. В этой связи представляется интересным сравнить между собой коэффициенты диффузии, определенные экспериментально, с коэффициентами, найденными в рамках модели решеточного флюида согласно соотношению (3.100) в сочетании с диаграммными приближениями для определения равновесных характеристик.

На рис. 3.14 представлена зависимость от концентрации химического коэффициента диффузии ксенона на платиновой подложке при температуре 80 К, определенная экспериментально с помощью метода лазерной термической десорбции (ЛТД) [205] и в рамках модели решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на квадратной решетке при приведенной температуре

$t = T/T_c = 1,31$ ($T_c \cong 61$ К). При этом коэффициент химической диффузии определялся по соотношениям (3.27) и (3.100), в которых равновесные характеристики решеточного флюида найдены в диаграммном приближении по соотношениям (1.141)–(1.158).

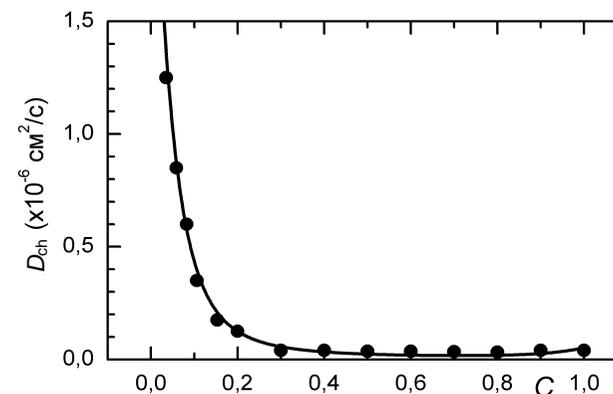


Рис. 3.14. Зависимость от температуры химического коэффициента диффузии Xe на Pt(1, 1, 1) при $T = 80$ К. Точками представлены результаты ЛТД-метода, сплошной линией – результаты, полученные в рамках модели решеточного флюида в сочетании с ДП

Сопоставление теоретической зависимости с экспериментальными данными показывает, что полученные в настоящей работе в рамках модели решеточного флюида соотношения для равновесных и диффузионных характеристик адекватно описывают процесс миграции частиц ксенона по платине.

При изучении диффузии в объеме твердых тел использование прямых экспериментальных методов наблюдения за мигрирующими частицами сопряжено с большими трудностями, и поэтому широко используются методы компьютерного моделирования диффузионных процессов. В качестве примера такой системы рассмотрим изученное в работе [206] соединение $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, интеркалированное ионами лития. В рамках решеточных моделей диффузия в нем может быть описана как диффузия решеточного флюида на простой кубической решетке с отталкиванием ближайших и притяжением вторых соседей.

На рис. 3.15 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии, определенного в работе [206] и в рамках модели решеточного флюида согласно соотношению

(3.100) в сочетании с выражениями (1.190)–(1.192), полученными в ОКХП.

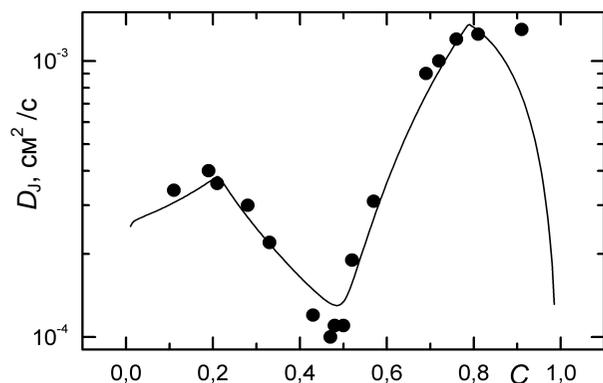


Рис. 3.15. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Точками представлены результаты работы [206], сплошной линией – результаты, полученные в рамках модели решеточного флюида в сочетании с ОКХП

Как и в случае $\text{Xe}/\text{Pt}(1, 1, 1)$, соответствие результатов можно признать вполне удовлетворительным.

3.5. Диффузия лития в тонких пленках оксида вольфрама

Рассмотрим в качестве примера интеркаляционного соединения аморфный WO_3 с внедренным в него литием [207]. Увеличение концентрации $x = n/N$ (молярная доля Li в Li_xWO_3 , где n и N – число внедренных атомов Li и атомов W соответственно) приводит к монотонному изменению электродного потенциала [208, 209]. Обычно такое поведение электродного потенциала интерпретировалось на основе распределения узловых потенциалов по широкому интервалу энергий [209, 210]. В ряде работ предполагалось, что аморфная структура может адаптироваться к внедрению значительных количеств интеркалянта и при этом не претерпевать макроскопических фазовых переходов [211]. Сильная зависимость химического коэффициента диффузии от концентрации интеркалянта в подобных системах многократно наблюдалась [208].

Чтобы достигнуть более глубокого понимания физических аспектов аморфных электроактивных материалов, в работах [212, 213] дана

детальная электрохимическая характеристика тонких пленок $\alpha\text{-Li}_x\text{WO}_3$, полученных с помощью техники электронного испарения и последующего осаждения на поверхность проводящей подложки из индиево-титанового оксида (ИТО). Были использованы комбинации нескольких экспериментальных методик для определения трех фундаментальных параметров макроскопического поведения этих пленок: химической емкости, химического и кинетического коэффициентов диффузии. Отметим, что последний при низких и средних концентрациях интеркалянта близок к коэффициенту самодиффузии [115, 126]. Ниже на основе количественного анализа этих величин предложена новая модель для объяснения как равновесных, так и кинетико-диффузионных свойств рассматриваемой системы в широкой области концентраций интеркалянта [214].

3.5.1. Анализ экспериментальных результатов

Потенциал рабочего электрода V связан с вариацией химического потенциала μ соотношением $V = -(\mu - \mu_{\text{ref}}) / e$ [215], где e обозначает положительный элементарный заряд, μ_{ref} – химический потенциал электрода сравнения. Зависимость потенциала рабочего электрода от уровня интеркаляции была определена с помощью титрования на постоянном токе ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (хронопотенциометрические измерения). Использование малого тока в этих экспериментах позволяло сохранять квазиравновесное состояние системы.

На рис. 3.16 показано поведение электродного потенциала, характерное его монотонным убыванием с увеличением концентрации интеркалянта. Такое поведение типично для аморфных материалов, и оно аналогично данным, полученным рядом авторов как для WO_3 [209, 210], так и для других интеркаляционных соединений, например Ta_2O_5 [216] или оксида марганца [211].

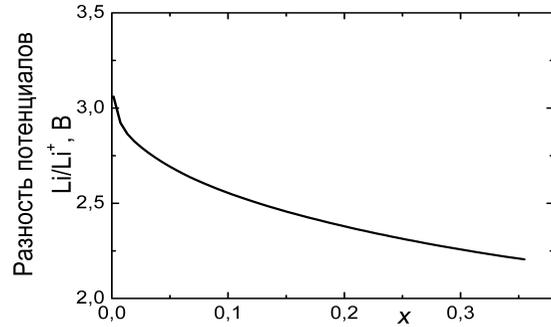


Рис. 3.16. Электродный потенциал интеркаляционного соединения α -WO₃/Li как функция состава (молярной доли x лития), полученный при постоянном токе ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) внедрения ионов Li^+

Из экспериментов по титрованию, представленных на рис. 3.16, химическая емкость (на единицу площади) была найдена по уравнению

$$\tilde{N}_{\text{nh}} = C_0 \frac{\partial x}{\partial(\beta\mu)}, \quad (3.104)$$

где $C_0 = \beta L e^2 N$ – постоянная, примерно равная $4,6 \text{ Ф}/\text{см}^2$; $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура; L – толщина пленки. Типичная зависимость емкости от концентрации показана на рис. 3.17. При высоких уровнях интеркаляции $x > 0,1$ достигнуты огромные емкости, что и следовало ожидать для этих систем. Тем не менее C_{ch} не достигла максимума в пределах рассмотренного электродного потенциала. Для всех измеряемых образцов наблюдалась степенная зависимость емкости при $x > 10^{-3}$ в виде $C_{\text{ch}} = Cx^a$ ($a \approx 0,65$) с множителем $C \approx 0,24 \text{ Ф}/\text{см}^2$.

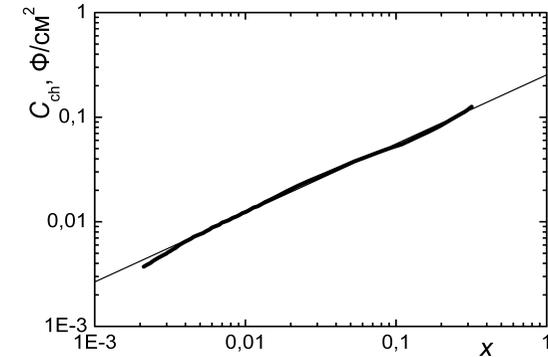


Рис. 3.17. Равновесная химическая емкость C_{ch} тонкой пленки α -WO₃ как функция состава, полученная на основе хронопотенциометрических измерений. Жирная линия – экспериментальные результаты, тонкая прямая линия соответствует показательной зависимости $C_{\text{ch}} \propto x^a$ с показателем степени $a \approx 0,65$

Когда в материале наблюдается диффузия ионов, движущей силой является градиент электрохимического потенциала. Термодинамический фактор учитывает переход от градиента концентрации к градиенту химического потенциала, и химический коэффициент диффузии D_{ch} , фигурирующий в законе Фика, определяется как

$$D_{\text{ch}} = \chi_T D_J, \quad (3.105)$$

где χ_T – термодинамический фактор; D_J – кинетический коэффициент диффузии, который входит в выражение для потока частиц в качестве множителя перед градиентом химического потенциала.

$$\chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln x}. \quad (3.106)$$

Записанные соотношения справедливы в предположении, что вклад электронных составляющих как в химическую емкость, так и в химический коэффициент диффузии пренебрежимо мал [217].

Очевидно, что фактор χ_T связан с химической емкостью (3.104) как $\chi_T = C_0 x / C_{\text{ch}}$. Для термически активированного процесса средняя частота Γ , с которой ионы лития перепрыгивают в свободные соседние узлы, определяется как

$$\Gamma = v \exp(-\Delta E / k_B T), \quad (3.107)$$

где v – эффективная частота колебаний иона относительно его равновесного положения; ΔE – средняя энергия активации (высота потенциального барьера).

Обычно множитель v составляет величину порядка 10^{13} с^{-1} . Рассматривая средний квадрат смещения частиц как функцию времени, для кинетического коэффициента диффузии получим выражение $D_j = \Gamma l^2$, где средняя длина прыжка $l \sim 0,5 \text{ нм}$.

Химический коэффициент диффузии D_{ch} может быть определен по импедансным измерениям, как это описано в работе [213]. Процесс диффузии характеризуется частотой $\omega_d = D_{ch} / L^2$, через которую определяется время, необходимое для заряда пленки толщиной L при заданном потенциале.

Зависимость химического коэффициента диффузии в смеси показана на рис. 3.18. D_{ch} изменяется в пределах 10^{-10} – $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ примерно обратно пропорционально составу $D_{ch} \propto x^{-b}$ ($b \approx 0,91$).

Так как χ_T (уравнение (3.106)) (или C_{ch} в уравнении (3.104)) и D_{ch} были определены независимо, то можно проанализировать свойства кинетического коэффициента диффузии [214]. Результаты анализа также показаны на рис. 3.18 и свидетельствуют о том, что как химический, так и кинетический коэффициенты диффузии убывают с увеличением уровня интеркаляции по степенному закону и для последнего справедливо выражение $D_j \propto x^{-c}$ ($c \approx 1,25$).

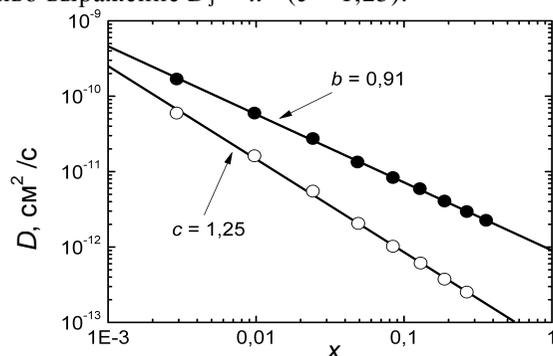


Рис. 3.18. Экспериментальные значения химического (темные кружки) и прыжкового (светлые кружки) коэффициентов диффузии как функции состава x .

определенные на основе импедансных измерений. Прямые линии соответствуют степенным зависимостям с показателями степени, указанными на рисунке

Из уравнения (3.107) может быть вычислено изменение средней высоты потенциального барьера. ΔE изменяется на 150 мэВ с увеличением уровня интеркаляции от $x \approx 0,001$ до $x \approx 0,3$ (рис. 3.19).

3.5.2. Термодинамическая модель

Как было отмечено выше, зависимость химического потенциала от концентрации в аморфных интеркаляционных соединениях обычно интерпретировалась на основе представлений о широком распределении энергий узлов базисной системы [209, 210]. Используя эти представления для объяснения зависимости $C_{ch} \propto x^a$, приведенной на рис. 3.17, следует предположить, что плотность состояний возрастает с увеличением потенциала V . Но такое распределение энергии узлов предполагает, что расстояния между узлами увеличивается по мере уменьшения их энергии. Однако именно узлы с малыми энергиями должны заполняться прежде всего при низких концентрациях. В действительности же экспериментальные результаты свидетельствуют о противоположном. Следовательно, представления о широком распределении энергий узлов базисной системы не могут удовлетворительно объяснить наблюдаемое поведение коэффициентов диффузии (рис. 3.18).

В связи с убыванием прыжкового коэффициента диффузии с ростом концентрации интеркалянта потенциальный рельеф подложки, определяющий движение интеркалянта, должен содержать ямы приблизительно равной глубины, и число этих ям должно быть сравнимо с числом атомов подложки. Другими словами, вблизи любого узла должен быть другой узел с приблизительно таким же диффузионным барьером. Это значит, что распределение узлов, которые доступны для интеркалянта, не может быть достаточно широким, чтобы объяснить поведение кривых разряда в рамках распределения энергии узлов. Дополнительно можно отметить, что теоретические исследования диффузии частиц по энергетически разупорядоченной решетке с помощью метода Монте-Карло [218] или на основе теории перколяции [219] указывают на уменьшение энергии активации элементарных прыжков с ростом концентрации,

что противоречит экспериментальным результатам, представленным на рис. 3.19.

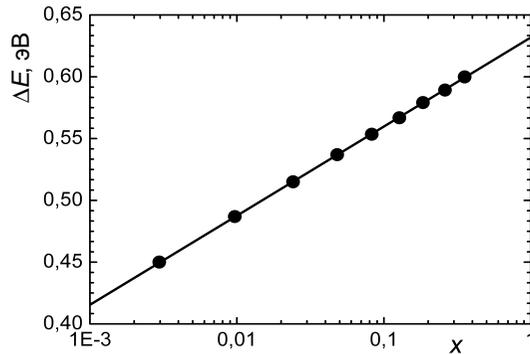


Рис. 3.19. Зависимость средней высоты барьера от концентрации ионов лития. Точки – экспериментальные результаты, прямая линия соответствует логарифмической зависимости $\Delta E \propto \varepsilon \lg(x / x_0)$, $\varepsilon \approx 0,074$ эВ

Выполненный анализ показывает, что для исследования процесса интеркаляции Li^+ в $\alpha\text{-WO}_3$ необходима разработка более сложной модели, в которой как глубина потенциальных ям, так и высота барьеров зависели бы от концентрации интеркалянта.

Альтернативное объяснение экспериментальных результатов для кривых разряда может быть дано на основе рассмотрения энергии интеркаляции [214]. Степенная зависимость напряжения от концентрации наблюдалась при низких концентрациях порядка 0,001, где взаимодействие между частицами интеркалянта может быть рассмотрено в приближении среднего поля. Свободная энергия системы на одну ячейку (или частицу подложки) может быть представлена в виде

$$F(T; x) = E(T; x) - TS, \quad (3.108)$$

где T – температура; E – внутренняя энергия; S – энтропия.

Используя результаты работы [209], запишем

$$E(T; x) = E_h + \frac{1}{2} Ux^2 + E_{\text{electron}}. \quad (3.109)$$

Второе слагаемое в правой части выражения (3.109) представляет энергию среднего поля, E_{electron} – энергия электронной подсистемы, которой можно пренебречь [209], и E_h – энергия взаимодействия между частицами интеркалянта и подложкой. Последняя часто рассматривается как величина, пропорциональная концентрации $E_h = xE_0$ ($E_0 = \text{const}$). Однако частицы интеркалянта, будучи внедренными в подложку, являются причиной смещения атомов подложки по отношению друг к другу, что ведет к возникновению внутреннего напряжения (самонапряжения) и изменению энергии подложки и может быть интерпретировано как взаимодействие частиц интеркалянта с подложкой. Следовательно, энергия E_h должна содержать дополнительное слагаемое, которое является нелинейной функцией уровня интеркалирования.

Хотя первые два слагаемых в уравнении (3.109) представляют внутреннюю энергию интеркалянта и подложки, полезно разделить этот вклад на два слагаемых, одно из которых может быть рассмотрено как функция только уровня интеркаляции, в то время как второе слагаемое зависит от взаимного распределения частиц интеркалянта. Это позволит оперировать, с одной стороны, зависимостью энергетических уровней узлов, доступных для частиц интеркалянта, от концентрации и, с другой стороны, с эффективными межчастичными взаимодействиями.

Влияние самонапряжений [220] на термодинамику и диффузию водорода в металлах и сплавах широко обсуждалось [221–224]. Их влияние на интеркаляцию Li в кристаллические и слоистые материалы рассматривалось в работах [225–227]. Теоретические вычисления термодинамических функций интеркаляционных соединений крайне сложны даже в случае кристаллических материалов. Эти вычисления часто основываются на допущениях, согласующихся с теорией линейной упругости. Однако хорошо известно, что два сферически симметричных тела, внедренных в упругую сплошную среду, не взаимодействуют друг с другом и не изменяют ее упругую энергию [228, 229]. Взаимодействие между телами и изменение упругой энергии возникают лишь благодаря понижению симметрии, поверхностям и дефектам, которые всегда присутствуют в реальных твердых телах. Такие эффекты едва ли могут быть учтены на более или менее строгой основе, что обуславливает использование эмпирических функций для учета этих сложных эффектов.

Особенностью аморфных материалов является то, что их свойства

часто описываются степенными зависимостями с дробной экспонентой. Предполагая, что дополнительный вклад в энергию взаимодействия имеет степенной характер, можно записать

$$E_h = E_0x + Gx^{1+\eta}, \quad (3.110)$$

где G – положительная величина.

В результате для химического потенциала находим

$$\beta\mu = \frac{\partial(\beta F)}{\partial x} = \beta E_0 + (1+\eta)\beta Gx^\eta + \beta Ux + \ln \frac{x}{1-x}. \quad (3.111)$$

Первое слагаемое в правой части не существенно, так как оно может быть исключено с помощью соответствующего переопределения начального уровня химического потенциала. Третьим слагаемым можно пренебречь вследствие малости межчастичных взаимодействий при низких концентрациях. Например, Мак Кинноном [215] получена оценка $U = -3,6k_B T$. Если последним слагаемым также пренебречь, то получим

$$\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial x} \cong \eta(1+\eta)\beta Gx^{\eta-1}. \quad (3.112)$$

Кроме того, принимая во внимание уравнение (3.104), запишем

$$C_{ch} = \frac{C_0}{\eta(1-\eta)}. \quad (3.113)$$

Из сравнения с экспериментальными данными находим $\eta = 1 - a = 0,35$; $C = C_0 / \eta(1+\eta)\beta G = 41k_B T \cong 1,0$ эВ. Эти величины хорошо согласуются с наблюдаемым изменением электродного потенциала в пределах изучаемых уровней интеркаляции.

Приняв, таким образом, объяснение поведения термодинамических функций на основе определяющего вклада энергии взаимодействия частиц интеркалянта и подложки вида $Gx^{1+\eta}$ (уравнение (3.110)), можно также учесть этот фактор и при исследовании диффузионных характеристик. Здесь следует принять во внимание, что внедрение ионов Li приводит не только к вариациям положения дна потенциальных ям, но и к увеличению высот барьеров между узлами, что и является причиной уменьшения прыжкового коэффициента диффузии с увеличением уровня интеркаляции. Представление коэффициентов диффузии степенными законами $D_j \sim x^{-c}$ и $D_{ch} \sim x^{-b}$ приводит к соотношению $b = c -$

η между экспонентами, что хорошо подтверждается экспериментальными данными (рис. 3.18). С другой стороны, варьирование высоты барьера благодаря изменению уровня интеркаляции от x_0 до x описывается выражением $\delta(\Delta E) = ck_B T \ln(x/x_0) = \varepsilon \lg(x/x_0)$ с $\varepsilon \cong 0,074$ эВ (см. рис. 3.19).

Одновременное исследование как кривых разряда, так и диффузионных аспектов внедрения ионов Li^+ в пленки $\alpha-WO_3$ в широком диапазоне изменения уровней интеркаляции обеспечивает новое понимание процесса внедрения в аморфные электроактивные материалы. Предложенная модель для объяснения поведения химической емкости и химического коэффициента диффузии приводит к степенным зависимостям свойств от концентрации. Предполагается, что энергия взаимодействия частиц интеркалянта и подложки вида $Gx^{1+\eta}$ обеспечивает основной вклад в изменение электродного потенциала. Убывание прыжкового коэффициента диффузии с ростом x обусловлено увеличением межузловых барьеров.

Дальнейшее развитие идей, изложенных в данном параграфе, и использование полученных зависимостей для интерпретации экспериментальных данных и выяснения особенностей диффузионных процессов в интеркаляционных соединениях на основе $\alpha-WO_3$ содержится в работах [230–233].

Глава 4

РЕШЕТОЧНЫЙ ФЛЮИД НА ДВУХУРОВНЕВОЙ РЕШЕТКЕ *

Существует большое разнообразие реальных систем, отличающихся друг от друга структурными и энергетическими характеристиками, для описания которых могут быть использованы модифицированные соответствующим образом модели решеточных флюидов и решеточных жидкостей. В предыдущих главах была рассмотрена простейшая модель ловушек, в которой все энергетические барьеры и внешние узловые потенциалы были приняты одинаковыми, но глубина ловушек могла варьироваться благодаря латеральному межчастичному взаимодействию. В рамках такой модели разнообразие реальных объектов определяется их размерностью (одно-, двух- или трехмерные) и типом рассматриваемой решетки. Простейшее обобщение модели достигается включением в рассмотрение регулярно распределенных узловых потенциалов, характеризующихся разными (в частности, двумя) уровнями энергии.

4.1. Методы описания равновесных свойств двухуровневых решеточных систем

4.1.1. Модель

В качестве примера реальной физической системы, для описания которой может быть использована двухуровневая решеточная модель, рассмотрим поверхность ГЦК кристалла с кристаллографическими индексами (100) [234–237]. На этой поверхности атомы кристалла образуют плоскую квадратную решетку (рис. 4.1) с параметром решетки a (на рисунке эта решетка не показана).

Специфическое распределение атомов приводит к тому, что на потенциальном рельефе поверхности имеется два типа минимумов. Минимумы первого типа расположены между двумя ближайшими атомами на одинаковом расстоянии от каждого из них (на ребре квадрата), минимумы второго типа – между атомами, являющимися вторыми соседями (в центре квадрата). В общем случае глубина потенциальных ям, отвечающих этим минимумам потенциальной

энергии, может быть различной. В дальнейшем узлы, отвечающие минимумам потенциальной энергии первого типа, будем обозначать как α -узлы, а второго типа – как γ -узлы. В общем случае

$$\varepsilon_\alpha \neq \varepsilon_\gamma, \quad (4.1)$$

$$\delta\varepsilon = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma, \quad (4.2)$$

где ε_α , ε_γ – глубины потенциальных ям, отвечающих решеточным узлам соответствующего типа; $\delta\varepsilon$ – разность глубин потенциальных ям.

Очевидно, что с энергетической точки зрения при адсорбировании на поверхности кристалла частица будет стремиться занять положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии. Поэтому для описания поведения ансамбля таких частиц на временных интервалах, больших характерного времени оседлой жизни адсорбированных частиц, может быть использована модель решеточного флюида. В ней минимумы потенциальной энергии отвечают модельным решеточным узлам, каждый из которых может либо быть занят частицей (и только одной), либо быть вакантным. Гамильтониан такой системы

$$H = 0,5 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} n_i n_j + \varepsilon_\alpha \sum_{\langle \alpha \rangle} n_i + \varepsilon_\gamma \sum_{\langle \gamma \rangle} n_i, \quad (4.3)$$

где в первом слагаемом суммирование осуществляется по всем парам решеточных узлов, а во втором и третьем – по α - и γ -узлам соответственно.

Рассматриваемая модель обладает выраженной подрешеточной структурой, а именно, α - и γ -узлы формируют две плоские квадратные подрешетки (в дальнейшем α - и γ -подрешетки).

В отличие от одноуровневой системы с отталкиванием ближайших соседей [98, 100], в которой исходная однородная решетка также представлялась в виде двух подрешеток, в данном случае подрешетки не являются энергетически и геометрически эквивалентными. Хотя обе они квадратные, расстояния между

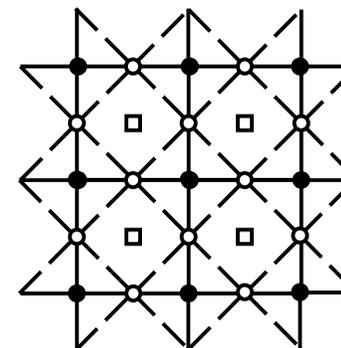


Рис. 4.1. Схематический вид двухуровневой решеточной системы и ее подрешеточная структура. Светлыми квадратами обозначены атомы кристаллической поверхности, светлыми и темными кружками – α - и γ -узлы соответственно.

* Глава написана совместно с Р. Н. Ласовским.

ближайшими решеточными узлами в них (так называемая постоянная решетки) являются различными и составляют a для γ -подрешетки (сплошные линии) и $a/\sqrt{2}$ для α -подрешетки (пунктирные линии). При этом число α -узлов в два раза больше, чем число γ -узлов:

$$N_\gamma = N/3, \quad N_\alpha = 2N/3, \quad (4.4)$$

где N – полное число узлов решетки.

Наличие в системе подрешеточной структуры позволяет ввести в рассмотрение параметр порядка δc , определяемый в виде разницы концентраций частиц на каждой из подрешеток [238]:

$$c_\alpha = \frac{n_\alpha}{N_\alpha} = \frac{3n_\alpha}{2N}, \quad c_\gamma = \frac{n_\gamma}{N_\gamma} = \frac{3n_\gamma}{N}, \quad \delta c = c_\gamma - c_\alpha, \quad (4.5)$$

$$c = \frac{n_\alpha + n_\gamma}{N_\alpha + N_\gamma} = \frac{1}{3}(c_\gamma + 2c_\alpha), \quad c_\gamma = c + \frac{2}{3}\delta c, \quad c_\alpha = c - \frac{1}{3}\delta c, \quad (4.6)$$

где c_α , c_γ и c – концентрации частиц на подрешетках α , γ и средняя концентрация частиц на всей решетке соответственно; n_α , n_γ и n – число частиц на подрешетках α , γ и полное число частиц соответственно. Значение параметра порядка δc , как и в случае одноуровневой системы, находится из условия экстремальности свободной энергии [100]:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial(\delta c)} \right) = 0. \quad (4.7)$$

4.1.2. Квазихимическое приближение

Как и при рассмотрении стандартной модели решеточного флюида [83], совместное рассмотрение наряду с изучаемой решеточной системой базисной системы позволяет представить свободную энергию решеточного флюида в виде суммы двух слагаемых:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (4.8)$$

где $F^{(0)}$ и $F^{(d)}$ – базисная и диаграммная части свободной энергии, соответственно.

В силу одночастичности базисной системы выражение для соответствующей ей части свободной энергии может быть легко факторизовано. Что же касается диаграммной части свободной энергии, то для нее может быть проведено разложение в ряд по степеням перенормированных с помощью средних потенциалов базисной системы функций Майера [83, 98]:

$$f_{ij}^{(k)}(n_i^\xi, n_j^\zeta) = \exp\left\{-\beta\left(J_k n_i^\xi n_j^\zeta - \phi_j^\xi(n_i^\xi) - \phi_i^\zeta(n_j^\zeta)\right)\right\} - 1, \quad (4.9)$$

где $\phi_j^{\xi(\zeta)}(n_i^{\xi(\zeta)})$ – средний потенциал взаимодействия частицы ($n_i^{\xi(\zeta)} = 1$) или вакансии ($n_i^{\xi(\zeta)} = 0$), находящейся в узле i $\xi(\zeta)$ -подрешетки с узлом j $\zeta(\xi)$ -подрешетки; $\xi, \zeta = \alpha, \gamma$.

Сами средние потенциалы могут быть определены из принципа минимальной восприимчивости свободной энергии по отношению к их вариации [83]:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \phi_j^\xi(n_i^\xi)} \right)_T = 0. \quad (4.10)$$

Удерживая различные фрагменты получающегося диаграммного ряда, можно построить квазихимическое (КХП) [238, 239], диаграммное (ДП) [96] и самосогласованное диаграммное приближения (ССДП) [83].

В частности, КХП соответствует учету в диаграммной части свободной энергии только двухвершинных диаграмм. При этом нетрудно видеть, что в силу схожести подрешеточных систем структура получаемых соотношений не отличается от случая однокомпонентного решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке. В свою очередь, это приводит к тому, что, во-первых, радиус действия средних потенциалов совпадает с радиусом действия потенциала взаимодействия, а во-вторых, диаграммы, содержащие свободную вершину (вершину, связанную только с одной другой вершиной), при усреднении по состояниям этой вершины не дают вклад в разложение свободной энергии, т. е. вклад диаграммной части свободной энергии оказывается равным нулю.

Таким образом, в случае решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей на двухуровневой решетке уравнения для

определения средних потенциалов базисной системы могут быть записаны в следующем виде [240] (см. также формулы (1.185)–(1.191)):

$$X_i^\alpha = \sum_{j=0}^1 c_j^\gamma \frac{W_{ij}}{X_j^\alpha}, \quad X_i^\gamma = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha \frac{W_{ij}}{X_j^\alpha}, \quad (4.11)$$

где

$$X_i^{\alpha(\gamma)} = \exp(-\beta\varphi_j^{\gamma(\alpha)}(n_i^{\alpha(\gamma)})); \quad W_{ij} = \exp(-\beta J n_i^{\alpha(\gamma)} n_j^{\gamma(\alpha)}). \quad (4.12)$$

Решение этой системы уравнений записывается как

$$\eta_{\alpha(\gamma)} = -\frac{c_1^{\gamma(\alpha)} - c_0^{\alpha(\gamma)} - W(c_0^{\alpha(\gamma)} - c_0^{\gamma(\alpha)})}{2c_0^{\alpha(\gamma)}} + \sqrt{\left(\frac{c_1^{\gamma(\alpha)} - c_0^{\alpha(\gamma)} - W(c_0^{\alpha(\gamma)} - c_0^{\gamma(\alpha)})}{2c_0^{\alpha(\gamma)}}\right)^2 + \frac{c_1^{\alpha(\gamma)}}{c_0^{\alpha(\gamma)}} W}, \quad (4.13)$$

$$X_0^\alpha X_0^\gamma = c_0^\alpha + c_1^\alpha / \eta_\alpha = c_0^\gamma + c_1^\gamma / \eta_\gamma, \quad (4.14)$$

где $W = \exp(-\beta J)$; $\eta_{\alpha(\gamma)} = X_1^{\alpha(\gamma)} / X_0^{\alpha(\gamma)}$.

Окончательно выражение для свободной энергии в КХП принимает вид

$$F_{\text{КХП}} = \frac{1}{3}(\varepsilon_\gamma c_1^\gamma + 2\varepsilon_\alpha c_1^\alpha) + \frac{1}{3}\beta^{-1}(c_1^\gamma \ln c_1^\gamma + c_0^\gamma \ln c_0^\gamma) + \frac{2}{3}\beta^{-1}(c_1^\alpha \ln c_1^\alpha + c_0^\alpha \ln c_0^\alpha) - \frac{4}{3}\beta^{-1}(c_1^\alpha \ln \eta_\alpha + c_1^\gamma \ln \eta_\gamma + \ln X_0^\alpha X_0^\gamma). \quad (4.15)$$

Далее используется условие (4.7) экстремальности свободной энергии и численно решается система уравнений, позволяющая определить параметры η_α и η_γ и концентрации частиц на подрешетках по заданным значениям средней концентрации c и температуры.

4.1.3. Диаграммное приближение

Как и в случае одноуровневых систем, КХП позволяет получать в

лучшем случае лишь полуколичественные результаты. Для его улучшения может быть использовано дополнительное предположение о пропорциональности полного диаграммного ряда вкладу первой отличной от нуля диаграммы при сохранении средних потенциалов равными их квазихимическим значениям [96]. Коэффициент пропорциональности находится из условия равенства критической температуры ее наилучшей оценке, полученной в ходе компьютерного моделирования изучаемой системы по методу Монте-Карло. Такой подход был назван диаграммным приближением и с успехом применялся при изучении равновесных свойств одноуровневых систем различных типов как с притяжением, так и с отталкиванием между частицами.

Для изучаемой системы простейшей отличной от нуля диаграммой является 8-вершинная кольцевая диаграмма, и выражение для свободной энергии принимает вид [238, 241, 242]

$$F = F^{\text{КХП}} - D = F^{\text{КХП}} - \frac{1}{3}\lambda \text{ (диаграмма)}, \quad (4.16)$$

где коэффициент λ определяется из условия равенства критической температуры ее наилучшей оценке, а первое слагаемое представляет собой свободную энергию в квазихимическом приближении.

Подстановка в выражение (4.16) средних потенциалов базисной системы, определенных в квазихимическом приближении (4.13)–(4.15), позволяет записать для диаграммной части свободной энергии

$$D = \frac{1}{3}\lambda d^m, \quad d = (W - 1) \frac{\sqrt{c_0^\alpha c_1^\alpha c_0^\gamma c_1^\gamma}}{X_0^\alpha X_0^\gamma X_1^\alpha X_1^\gamma}, \quad (4.17)$$

где m – число вершин в простейшей кольцевой диаграмме. В рассматриваемом случае $m = 8$. Последовательность действий, приводящая к соотношению (4.17), аналогична описанной в подразд. 1.6.3.

4.1.4. Самосогласованное диаграммное приближение

Суть ССДП состоит в использовании базисной системы с радиусом действия средних потенциалов, превосходящим радиус действия потенциала взаимодействия [83]. Сохраняя средние потенциалы для ближайших соседей равными их значениям в КХП,

для определения средних потенциалов взаимодействия вторых соседей учтем простейшие диаграммы, позволяющие получать их ненулевые значения:

$$F = F^{\text{КХП}} - \frac{1}{3} \beta^{-1} \left(4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} + 4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array} \right) - \frac{1}{3} \beta^{-1} \left(4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array} + 4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \\ \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} + 1 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} \right). \quad (4.18)$$

Использование принципа минимальной восприимчивости приводит к следующей системе уравнений для определения средних потенциалов вторых соседей базисной системы:

$$Y_i^\alpha = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha \frac{J_{ij}}{Y_j^\alpha}, \quad (4.19)$$

где

$$Y_i^\alpha = \exp(-\beta \phi_j^{(2)\alpha}(n_i^\alpha)); \quad (4.20)$$

$$J_{ij} = 1 + B_{ij}^{\alpha\alpha} + D_{ij}^{\alpha\alpha} + B_{ij}^{\alpha\alpha} D_{ij}^{\alpha\alpha}; \quad (4.21)$$

$$D_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k,l=0}^1 c_k^\alpha c_l^\alpha B_{ik}^{\alpha\alpha} B_{kn}^{\alpha\alpha} B_{nj}^{\alpha\alpha}; \quad (4.22)$$

$$B_{ij}^{\alpha\alpha} = \frac{1}{[X_0^\alpha X_0^\gamma]^2} \frac{1}{\eta_\alpha^i \eta_\alpha^j} \sum_{k=0}^1 c_k^\gamma \frac{W_{ik}^{\alpha\gamma(1)} W_{kj}^{\gamma\alpha(1)}}{\eta_\gamma^{2k}} - 1. \quad (4.23)$$

Эта система имеет структуру уравнений вида (4.11) и также может быть решена аналитически:

$$Y_i^\alpha = \xi_\alpha^i \sqrt{c_0^\alpha J_{00} + \frac{c_1^\alpha}{\xi_\alpha} J_{01}}, \quad (4.24)$$

где

$$\xi_\alpha = -\frac{c_1^\alpha - c_0^\alpha}{2c_0^\alpha} \frac{J_{01}}{J_{00}} + \sqrt{\left(\frac{c_1^\alpha - c_0^\alpha}{2c_0^\alpha} \frac{J_{01}}{J_{00}} \right)^2 + \frac{c_1^\alpha}{c_0^\alpha} \frac{J_{11}}{J_{00}}}. \quad (4.25)$$

В отличие от узлов, являющихся ближайшими соседями и

принадлежащих различным подрешеткам, следующая степень соседства возможна только между узлами, расположенными на β -подрешетке.

Выбор средних потенциалов вторых соседей в виде (4.19)–(4.25) позволяет провести частичное суммирование удерживаемого диаграммного ряда:

$$4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} + 4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array} + 4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array} + 4 \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \\ \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} + 1 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \\ \diagdown \\ \circ \end{array} = -3 \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array}, \quad (4.26)$$

и окончательное выражение для свободной энергии принимает вид

$$F = F^{(0)} + \lambda \begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array}, \quad (4.27)$$

где

$$F^{(0)} = F_{\text{КХП}} - \frac{8}{3} c_0^\alpha \ln Y_0^\alpha - \frac{8}{3} c_1^\alpha \ln Y_1^\alpha; \quad (4.28)$$

$$\begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \\ \circ \\ \diagup \\ \circ \end{array} = \sum_{i,j=0}^1 c_i^\alpha c_j^\alpha B_{ij}^{\alpha\alpha} D_{ij}^{\alpha\alpha}, \quad (4.29)$$

а коэффициент λ определяется, как и в случае ДП, из условия равенства критической температуры ее наилучшей оценке

4.1.5. Алгоритм компьютерного моделирования двухуровневой системы по методу Монте-Карло

Как и в случае стандартной модели решеточного флюида, компьютерное моделирование равновесных свойств двухуровневой системы по методу Монте-Карло может быть проведено как в каноническом, так и в большом каноническом ансамблях. С точки зрения экономии машинного времени более предпочтительным является моделирование в большом каноническом ансамбле [238, 241, 242]. При таком подходе независимыми параметрами, определяющими свойства модели, являются температура и химический потенциал каждого из компонентов, а число частиц на решетке изменяется в процессе эволюции системы из некоторого произвольного состояния в равновесное гиббсовское состояние. В каноническом ансамбле в качестве независимых параметров выступают температура и число частиц (концентрация), а при

моделировании изучается процесс миграции частиц по решеточным узлам.

Для упрощения алгоритма моделирования изучаемая модель дополняется до простой квадратной решетки за счет добавления узлов, содержащих атомы подложки. Состояние системы задается квадратной матрицей $\mathbf{m}(L \times L)$, элементы которой могут принимать значения -1 , если узел соответствует атому подложки, 1 – если узел занят частицей, и 0 – если он вакантен.

Очевидно, что состояние узла, соответствующего атому подложки, не может изменяться в процессе моделирования. Поэтому, если в процессе моделирования оказывается выбранным узел подложки, процедура выбора повторяется, а сделанная попытка не учитывается. При моделировании диффузии не допускается переход частицы на узел подложки.

Дальнейшая процедура моделирования строится так же, как и для случая одноуровневой системы [106, 115]. Единственное существенное отличие возникает при вычислении изменения энергии системы δH при изменении состояния решеточного узла. Для двухуровневой системы при моделировании в большом каноническом ансамбле такое изменение может быть записано как

$$\delta H = J_s - \mu - (1 - g)\delta\epsilon, \quad (4.30)$$

где s – число ближайших частиц; μ – химический потенциал системы; величина g определяется из условия

$$g = i + j - 2 \operatorname{int} \left[\frac{i+j}{2} \right] - \left(i + j - 2 \operatorname{int} \left[\frac{i+j}{2} \right] - 1 \right) \left(i - 2 \operatorname{int} \left[\frac{i}{2} \right] - 1 \right). \quad (4.31)$$

Оператор $\operatorname{int}[x]$ обозначает вычисление ближайшего целого числа, не превосходящего x . Считая, что узел $(1; 1)$ соответствует α -узлу, получаем

$$g = \begin{cases} -1, & \text{если узел } (i; j) \text{ – узел подложки,} \\ 0, & \text{если узел } (i; j) \text{ – } \alpha\text{-узел,} \\ +1, & \text{если узел } (i; j) \text{ – } \beta\text{-узел.} \end{cases} \quad (4.32)$$

Энергия отсчитывается от уровня, соответствующего β -узлу.

В процессе моделирования состояние произвольного выбранного узла с $m_j \neq -1$ изменится на противоположное. Если изменение состояния узла приводит к понижению энергии системы, то оно

принимается, если же энергия возрастает, то оно принимается с вероятностью $\exp(-\beta\delta H)$, где $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура. Повторение указанной процедуры n раз, где n – суммарное число частиц в системе, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ). После выполнения заданного количества МКШ ($\sim 10^4$ – 10^5) искомая макроскопическая характеристика находится усреднением соответствующей микроскопической величины по реализациям системы в процессе моделирования. При этом некоторое начальное число МКШ отводится для эквализации системы и не учитывается при усреднении.

Для минимизации влияния эффектов, связанных с конечностью размеров модельной системы, обычно используются периодические граничные условия.

4.2. Методы описания диффузионных характеристик двухуровневых решеточных систем

Исследованию равновесных характеристик и неравновесных процессов в однокомпонентных решеточных системах посвящена обширная литература (см. [19, 20, 90, 136] и имеющиеся там ссылки). Более сложные двухуровневые системы исследованы значительно меньше. Можно отметить работы [234–237, 243, 244], в которых рассмотрена связь равновесных характеристик системы с ее диффузионными свойствами. В то же время следует отметить, что основное внимание при изучении диффузионных характеристик было уделено изучению невзаимодействующего решеточного флюида. Согласно феноменологической теории необратимых процессов [245], потоки компонентов пропорциональны градиентам соответствующих химических потенциалов, а коэффициенты пропорциональности называют кинетическими коэффициентами диффузии. С другой стороны, согласно закону Фика, потоки компонентов пропорциональны градиентам концентрации, и в эти выражения входят коэффициенты химической диффузии. Перерасчет коэффициентов диффузии осуществляется с помощью производных химических потенциалов по концентрациям компонентов, называемых термодинамическими факторами.

4.2.1. Статистико-механическое рассмотрение диффузии

Для описания двухуровневой системы используем элементарную ячейку, содержащую основной узел, принадлежащий γ -подрешетке, с потенциалом Φ и два узла α -подрешетки с потенциалами $\Phi_1 = \Phi_2$.

Положения трех узлов элементарной ячейки i характеризуются векторами

$$\mathbf{r}_{i\zeta} = \mathbf{r}_i + \Delta_\zeta, \quad \zeta = 0, 1, 2, \quad (4.33)$$

где $\Delta_0 = 0$, а Δ_1 и Δ_2 показаны на рис. 4.2.

Введенная элементарная ячейка позволяет применить решеточное преобразование Фурье для функций, заданных на узлах решетки:

$$f_\zeta(\mathbf{r}_{i\zeta}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\zeta} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i\zeta}), \quad (4.34)$$

где N – число узлов в первой подрешетке;

$$\mathbf{k}(k_x, k_y), k_x, k_y = \pm \frac{\pi}{h} \frac{n}{\sqrt{N}}, \quad n = 0, 1, \dots, \sqrt{N}. \quad (4.35)$$

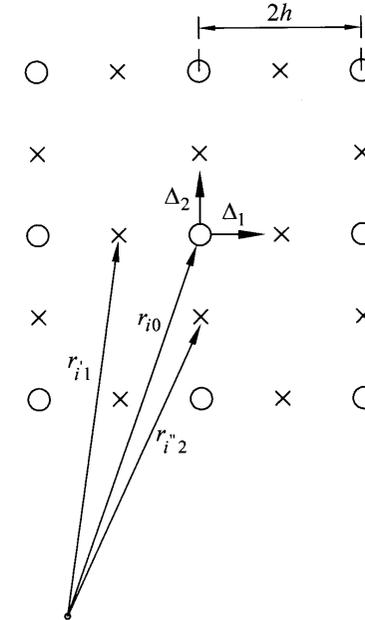


Рис. 4.2. Элементарная ячейка для исходной сложной решетки

Суммирование в (4.35) можно заменить интегрированием по первой зоне Бриллюэна обратной решетки.

Из условий ортогональности следует, что

$$f_{\mathbf{k}\zeta} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N f_\zeta(\mathbf{r}_{i\zeta}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i\zeta}). \quad (4.36)$$

Применим преобразование Фурье к соотношениям, связывающим между собой отклонение $\delta\rho_{i\zeta}$ плотности в узле i ζ -подрешетки от ее равновесного значения ρ_ζ и вариации соответствующих химических потенциалов. Согласно [246], это соотношение может быть представлено в форме

$$\delta\rho_{i\zeta} = \beta\delta\mu_{i\zeta}\rho_\zeta(1-\rho_\zeta) + \sum_{\xi=0}^2 \sum_{s=1}^N g_{\zeta\xi}(\mathbf{r}_{s\xi} - \mathbf{r}_{i\zeta})\beta\delta\mu_{s\xi}, \quad (4.37)$$

$$g_{\zeta\xi}(\mathbf{r}_{s\xi} - \mathbf{r}_{i\zeta}) = F(\mathbf{r}_{s\xi} - \mathbf{r}_{i\zeta}) - \rho_\xi\rho_\zeta,$$

где $F(\mathbf{r}_{s\xi} - \mathbf{r}_{i\zeta})$ – равновесная бинарная вероятность нахождения двух

частиц в узлах $s\xi$ и $i\xi$. Для распространения суммирования на случай $\xi = \zeta$, $s = i$ постулируем условие $g_{\zeta\xi} = 0$ для этого случая; $\delta\mu_{i\xi} = \mu_{i\xi} - \mu$, μ – равновесное значение химического потенциала.

Преобразование Фурье уравнения (4.37) имеет вид

$$\delta\rho_{\mathbf{k}}^{\xi} = \beta\delta\mu_{\mathbf{k}}^{\xi}\rho_{\zeta}(1-\rho_{\zeta}) + \beta\sum_{\xi=0}^2\delta\mu_{\mathbf{k}}^{\xi}g_{\mathbf{k}}^{\zeta\xi}, \quad (4.38)$$

где

$$g_{\mathbf{k}}^{\zeta\xi} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s=1}^N e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{s\xi}-\mathbf{r}_{i\xi})} g(\mathbf{r}_{s\xi}-\mathbf{r}_{i\xi}), \quad (4.39)$$

и соответственно

$$g(\mathbf{r}_{s\xi}-\mathbf{r}_{i\xi}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}^{\zeta\xi} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{s\xi}-\mathbf{r}_{i\xi})}. \quad (4.40)$$

Эволюция средних значений флуктуаций плотности определяется уравнениями

$$\frac{\partial\delta\rho_{i\xi}}{\partial t} = -\sum_{j\xi} \langle I_{i\xi}^{j\xi} \rangle, \quad (4.41)$$

где $\langle I_{i\xi}^{j\xi} \rangle$ – поток числа частиц из узла $\mathbf{r}_{i\xi}$ в узел $\mathbf{r}_{j\xi}$, являющийся ближайшим соседом избранного узла $i\xi$. Суммирование в (4.41) проводится по всем ближайшим соседям узла $i\xi$.

Согласно [246],

$$\langle I_{i\xi}^{j\xi} \rangle = D_0\beta(\delta\mu_{\zeta}(\mathbf{r}_{i\xi}) - \delta\mu_{\xi}(\mathbf{r}_{j\xi})), \quad (4.42)$$

$$D_0 = v_0 a^2 \exp(\beta\mu) F(0_{i\xi}; 0_{j\xi}), \quad (4.43)$$

где $F(0_{i\xi}, 0_{j\xi})$ – вероятность того, что два соседних узла вакантны.

Используя (4.42) в (4.41), приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{i0} &= D_0\beta(\delta\mu_1(\mathbf{r}_{i0} + \Delta_1) + \delta\mu_1(\mathbf{r}_{i0} - \Delta_1) - 4\delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0})) + \\ &+ D_0\beta(\delta\mu_2(\mathbf{r}_{i0} + \Delta_2) + \delta\mu_2(\mathbf{r}_{i0} - \Delta_2)), \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{i1} = D_0\beta(\delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0}) + \delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0} + \Delta_1) - 2\delta\mu_1(\mathbf{r}_{i1})), \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{i2} = D_0\beta(\delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0}) + \delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0} + \Delta) - 2\delta\mu_2(\mathbf{r}_{i2})). \quad (4.46)$$

Умножив (4.44) на $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i0})$ и учтя, что $\mathbf{r}_{i\alpha} = \mathbf{r}_{i0} + \Delta_{\alpha}$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{i0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i0}} &= D_0\beta(\delta\mu_1(\mathbf{r}_{i1}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i1}-i\mathbf{k}\Delta_1} + \delta\mu_2(\mathbf{r}_{i2}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i2}-i\mathbf{k}\Delta_2} + \\ &+ \delta\mu_1(\mathbf{r}_{i1}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i1}+i\mathbf{k}\Delta_1} + \delta\mu_2(\mathbf{r}_{i2}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i2}+i\mathbf{k}\Delta_2} - 4\delta\mu_0(\mathbf{r}_{i0}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i0}}). \end{aligned} \quad (4.47)$$

В (4.47) $\mathbf{r}_{i1} = \mathbf{r}_{i0} - \Delta_1$, $\mathbf{r}_{i2} = \mathbf{r}_{i0} - \Delta_2$ (см. рис. 4.2).

Выполнив в (4.47) суммирование по всем узлам решетки и используя (4.36), получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{k0} = 2D_0\beta(\delta\mu_{k1} \cos(k_x h) + \delta\mu_{k2} \cos(k_y h) - 2\delta\mu_{k0}). \quad (4.48)$$

Преобразовав аналогично уравнения (4.45) и (4.46), найдем

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho_{k\xi} = 2D_0\beta(\delta\mu_{k0} \cos(k_{\zeta} h) - \delta\mu_{k\xi}), \quad \zeta = 1, 2, \quad (4.49)$$

где $k_1 = k_x$, $k_2 = k_y$.

Система уравнений (4.45), (4.46) совместно с (4.38) образует замкнутую систему уравнений, описывающих релаксацию $\delta\rho_{k\xi}$ и $\delta\mu_{k\xi}$ к равновесию в двухуровневой решетке.

Исключая в (4.48) и (4.49) с помощью (4.38) все $\delta\rho_{k\xi}$ и записывая решение в виде

$$\mu_{k\xi}(t) = \exp(-\omega t)\mu_{k\xi}, \quad (4.50)$$

приходим к однородной системе трех линейных уравнений

$$\sum_{j=0}^2 a_{ij}\mu_{kj} = 0 \quad (4.51)$$

при следующих значениях коэффициентов при неизвестных:

$$\left. \begin{aligned} a_{00} &= 4 - \omega(g_0 + g_{\mathbf{k}}^{00}), & a_{01} &= -(2 \cos k_x h + \omega g_{\mathbf{k}}^{01}), \\ a_{02} &= -(2 \cos k_y h + \omega g_{\mathbf{k}}^{02}), \\ a_{10} &= a_{01}, & a_{11} &= 2 - \omega(g_1 + g_{\mathbf{k}}^{11}), & a_{12} &= -\omega g_{\mathbf{k}}^{12}, \\ a_{20} &= a_{02}, & a_{21} &= a_{12}, & a_{22} &= 2 - \omega(g_1 + g_{\mathbf{k}}^{22}). \end{aligned} \right\} \quad (4.52)$$

В определениях (4.52) обозначено

$$\omega = \omega / D_0, \quad g_0 = \rho_0(1 - \rho_0), \quad g_1 = \rho_1(1 - \rho_1) = \rho_2(1 - \rho_2). \quad (4.53)$$

Кроме того, в силу симметрии решетки

$$g_{\mathbf{k}}^{01} = g_{\mathbf{k}}^{02}, \quad g_{\mathbf{k}}^{22} = g_{\mathbf{k}}^{11}. \quad (4.54)$$

Для расчета коэффициента диффузии из трех дисперсионных ветвей $\omega = \omega(k)$ используется решение, отвечающее гидродинамической ветви, когда

$$\omega = \alpha k^2 \quad \text{при } k \ll 1. \quad (4.55)$$

Зависимость (4.55) определяет коэффициент диффузии в виде

$$D_{\text{ch}} = D_0 \alpha. \quad (4.56)$$

Значение α следует определить из равенства нулю определителя системы (4.51). В линейном по ω приближении получим

$$\omega = \frac{\mathbf{k}^2}{2(g_0 + 2g_1 + g_0^{00} + 4g_0^{01} + 2g_0^{11} + 2g_0^{12})}, \quad (4.57)$$

что позволяет записать искомый результат с учетом (4.55)–(4.57) и (4.43) в виде

$$D_{\text{ch}} = D_0 \frac{\exp(\beta \mu) F(0_i; 0_i)}{2(g_0 + 2g_1 + g_0^{00} + 4g_0^{01} + 2g_0^{11} + 2g_0^{12})}. \quad (4.58)$$

Полученное соотношение может быть использовано для определения химического коэффициента диффузии через равновесные характеристики системы.

4.2.2. Алгоритм моделирования диффузии в двухуровневой решеточной системе

Кинетический коэффициент диффузии D_j решеточного флюида может быть определен через средний квадрат смещения центра масс системы частиц:

$$D_j = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{nta^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{r}_i(t) \sum_{j=1}^n \Delta \mathbf{r}_j(t) \right\rangle, \quad (4.59)$$

где n – число частиц в системе; a – постоянная решетки; $\Delta \mathbf{r}_i(t)$ – вектор смещения i -й частицы к моменту времени t .

Для машинного моделирования диффузионного процесса на двухуровневой решетке может быть применен стандартный алгоритм Метрополиса [106], подвергнутый определенной модификации [247–249]. В рамках этого алгоритма случайным образом выбирается узел, занятый частицей. Затем, также случайно, выбирается направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов. Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него невозможен, но попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы осуществляется с вероятностью

$$P_{\zeta} = \exp\left\{\beta\left[\varepsilon_{\zeta} - \varepsilon_{\gamma} + J(s - 3\delta_j)\right]\right\}, \quad (4.60)$$

где индекс ζ определяется типом подрешетки первого выбранного узла ($\zeta = \alpha, \gamma$), $\delta_j = 0$ для системы с притяжением ($J < 0$) и $\delta_j = 1$ для системы с отталкиванием ($J > 0$). Для анализа возможности перехода разыгрывается случайное число P_r из диапазона $[0; 1]$. Если $P_r > P_{\zeta}$, то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры n раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка, содержащая $3/4 \times 40 \times 40 = 1200$ узлов. Выбор размера системы обусловлен тем, что моделирование диффузионных процессов требует значительных затрат машинного времени. Как и при моделировании равновесных свойств, для уменьшения влияния размеров системы на результаты моделирования используются периодические граничные условия. Процедура моделирования состоит из 50 000 МКШ, из которых первые 10 000 отводятся на эквilibризацию системы и в дальнейшем не учитываются. Конечный результат получается в результате усреднения по 1000 траекторий, полученных при разных начальных условиях.

Коэффициент диффузии, определяемый соотношением (4.59), вычисляется в единицах D_0 – коэффициента диффузии решеточного флюида на энергетически однородной решетке с глубиной ловушек ε_ξ в пределе низких концентраций

$$D_0 = v_0 a^2 \exp(\beta \varepsilon_\xi), \quad (4.61)$$

где

$$\varepsilon_\xi = \max\{\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\gamma\}, \quad \varepsilon_\xi = \varepsilon_\alpha \text{ при } J > 0, \quad \varepsilon_\xi = \varepsilon_\gamma \text{ при } J < 0; \quad (4.62)$$

v_0 – характеристическая частота.

Алгоритм моделирования был протестирован рассмотрением диффузии при высокой температуре $T = 1000T_c$, когда можно пренебречь межчастичным взаимодействием и энергетической неоднородностью системы. При этой температуре кинетический коэффициент диффузии близок к значению $(1-c)D_0$, характерному для системы невзаимодействующих частиц на плоской квадратной решетке. Возможные малые отклонения от этого значения могут быть объяснены тем, что при дополнении изучаемой решетки до квадратной $1/4$ всех решеточных узлов отвечают атомам подложки и являются недоступными для диффундирующих частиц. Следовательно, если на квадратной решетке частица может быть заблокирована четырьмя другими и вероятность такого события пропорциональна c^5 , то для частицы на α -подрешетке (см. рис. 4.1) достаточно двух частиц, и вероятность блокировки становится пропорциональной c^3 .

4.3. Влияние характера межчастичного взаимодействия на равновесные свойства решеточного флюида на двухуровневой решетке

В качестве примера конкретных вычислений системы рассмотрим решеточный флюид с взаимодействием ближайших соседей на плоской двухуровневой решетке, представленной на рис. 4.1. При этом наложим дополнительное условие

$$\delta\varepsilon = J, \quad (4.63)$$

где $\delta\varepsilon$ определено соотношением (4.2), а J – энергия взаимодействия двух примесных частиц, занимающих ближайшие узлы. Проведенное в работах [250, 251] компьютерное моделирование равновесных свойств таких систем показало, что для них критический параметр

$\beta_c J$ равен 3,064 32. Выбор условия (4.63) определен тем, что, как показано в [251], его соблюдение приводит к симметричной относительно $c = 0,5$ фазовой диаграмме и зависимости химического потенциала системы от концентрации, что, в свою очередь, несколько упрощает анализ полученных результатов.

Аналитическое определение равновесных характеристик может быть проведено в рамках диаграммного приближения, описанного в подразд. 4.1.3. Этот подход позволяет получить в явном виде выражения для основных равновесных характеристик системы, обеспечивая при этом достаточно высокую точность. Входящий в соотношение (4.16) коэффициент λ , определяемый из условия равенства критической температуры ее наилучшей оценке, для рассматриваемой системы с взаимодействием ближайших соседей оказывается равным 1,7692. Его значение, как и значение критического параметра, не зависит от характера (притяжение или отталкивание) межчастичного взаимодействия.

Соблюдение условия (4.63) приводит к тому, что для системы с притяжением ($J < 0$) $\varepsilon_\alpha < \varepsilon_\gamma$ и $2/3$ полного числа узлов составляют более глубокие узлы, а $1/3$ – менее глубокие. Для системы с отталкиванием между частицами ситуация изменяется на противоположную.

4.3.1. Система с притяжением между ближайшими соседями

На рис. 4.3 представлены изотермы химического потенциала при температурах выше и ниже T_c и проведено сравнение результатов ДП и МКМ. Для моделирования равновесных свойств использовалась решетка, содержащая $3/4 \times 128 \times 128 = 1728$ узлов с периодическими граничными условиями.

Из проведенного сравнения видно, что результаты ДП хорошо согласуются с данными МКМ во всем диапазоне рассмотренных температур и концентраций. Даже в двухфазной области различия между результатами МКМ и ДП малы. МКМ отражает здесь постоянство химического потенциала, в то время как теоретические расчеты дают ван-дер-ваальсову петлю, соответствующую фазовому переходу первого рода. Теоретическая кривая характеризуется незначительными колебаниями относительно горизонтальной прямой (см. масштабы по вертикальной оси на рис. 4.3, а, б).

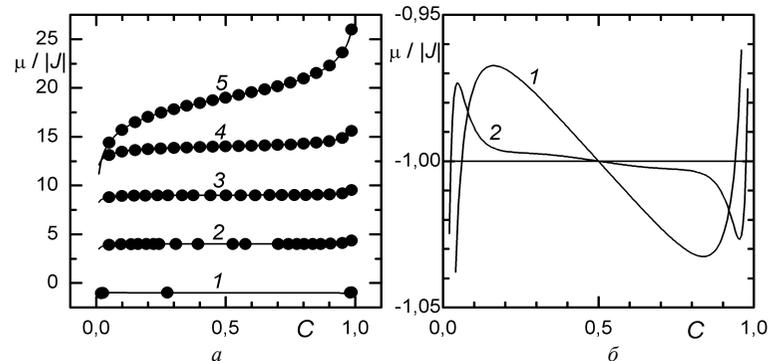


Рис. 4.3. Зависимость химического потенциала от концентрации для решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке: $a = T/T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5); точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП; b – изотермы в КХП (1) и ДП (2) при $T/T_c = 0,8$

Построение Максвелла позволяет определять точки фазового перехода. Фазовая диаграмма представлена на рис. 4.4.

Сопоставление результатов показывает, что переход от КХП к ДП положительным образом сказывается на виде фазовой диаграммы, приближая ее к результатам моделирования. Как и в случае одноуровневых систем с притяжением [83], КХП, в отличие от ДП, не в состоянии воспроизвести плоскую вершину диаграммы.

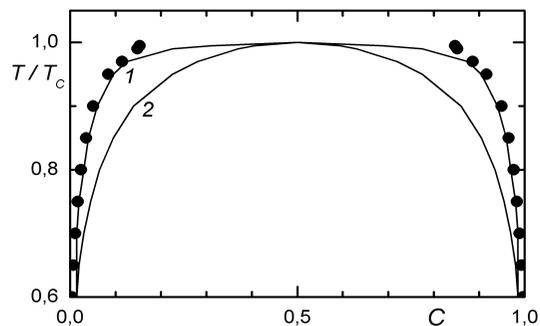


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – КХП (1) и ДП (2)

Одной из важнейших структурных характеристик решеточной системы является введенный соотношениями (4.5) параметр порядка. Его зависимость от концентрации для температур выше и ниже критической представлена на рис. 4.5. Следует отметить немонотонную зависимость параметра порядка от температуры – при повышении температуры от 0,8 до 2,0 в единицах критической температуры наблюдается увеличение параметра порядка (рис. 4.5, кривые 1–4), тогда как при дальнейшем повышении температуры ($6,0T_c$, рис. 4.5, кривая 5) параметр порядка уменьшается.

Такое поведение параметра порядка может быть объяснено конкуренцией между межчастичным притяжением и энергетической неоднородностью решетки. При низких температурах межчастичное взаимодействие стремится разрушить подрешеточную структуру исходной решетки, но с ростом температуры его влияние ослабевает, что и приводит к росту параметра порядка. При достаточно высоких температурах энергетической неоднородностью решетки, как и межчастичным взаимодействием, можно пренебречь, что ведет к примерному равномерному распределению частиц по узлам. Но можно отметить, что при любых температурах абсолютные значения параметра порядка малы и, следовательно, подрешеточные концентрации частиц отличаются достаточно слабо.

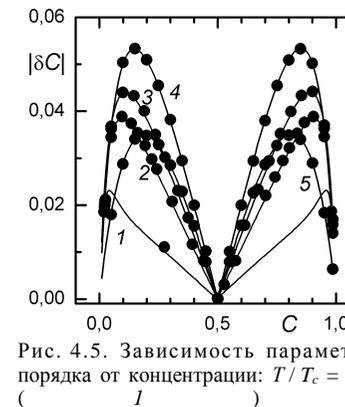


Рис. 4.5. Зависимость параметра порядка от концентрации: $T/T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5)

Термодинамический фактор определяется логарифмической производной химического потенциала по концентрации согласно соотношению (3.28). Его зависимость от концентрации при различных температурах представлена на рис. 4.6. Величина,

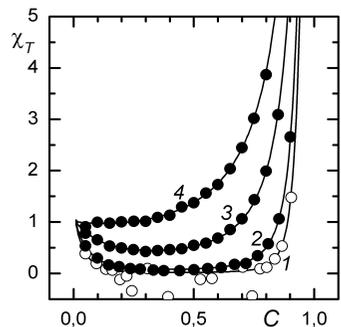


Рис. 4.6. Зависимость термодинамического фактора от концентрации: $T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4)

обратная термодинамическому фактору, в соответствии с выражением (3.29) характеризует флуктуации концентрации частиц в системе. Малые значения термодинамического фактора в широком диапазоне концентраций являются характерной особенностью окологривической изотермы $T = 1,05T_c$ и, как и в одноуровневой системе, отражают наличие больших флуктуаций концентрации.

Статические корреляции могут быть исследованы посредством функций $F(1; 1)$, определяющих вероятность того, что два ближайших решеточных узла заняты частицами:

$$F(1; 1) = \frac{3}{4} \left(\frac{\partial F}{\partial J} \right)_T. \quad (4.64)$$

Такие вероятности являются аналогами двухчастичной функции распределения непрерывных систем. Для демонстрации влияния взаимодействия и с целью получения большей наглядности при высо-

ких и низких концентрациях, как отмечалось в гл. 2, вводятся корреляционные функции $g(1; 1)$:

$$g(1; 1) = \frac{F(1; 1)}{c_\alpha c_\gamma}.$$

Зависимость корреляционных функций от концентрации представлена на рис. 4.7.

Сопоставление термодинамических свойств одно- [83] и двухуровневых решеточных систем с притяжением ближайших соседей не обнаруживает качественных особенностей в поведении двухуровневых систем.

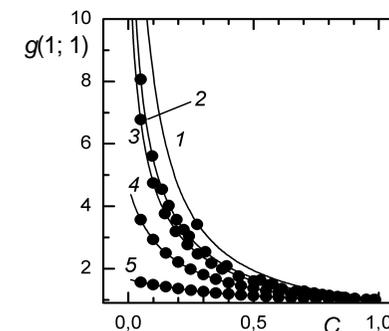


Рис. 4.7. Зависимость корреляционной функции от концентрации: $T/T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5)

4.3.2. Система с отталкиванием между ближайшими соседями

На рис. 4.8 представлены изотермы химического потенциала для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке [238, 247].

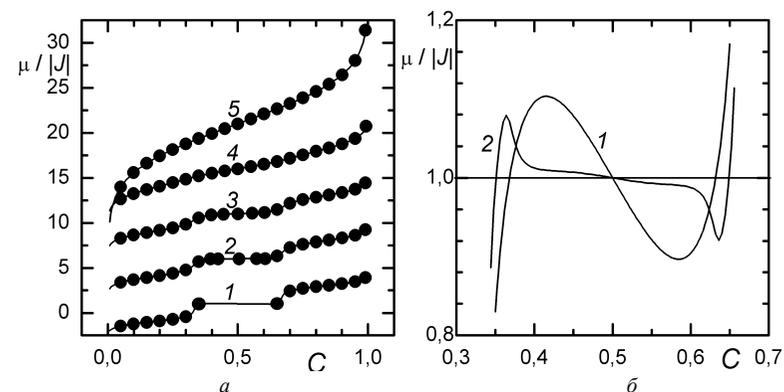


Рис. 4.8. Зависимость химического потенциала от концентрации для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке: $a - T/T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5); точками представлены результаты МКМ,

сплошной линией – ДП; б – изотермы в КХП (1) и ДП (2) при $T/T_c = 0,8$

Анализ полученных зависимостей показывает, что в отличие от одноуровневой решетки [100], где при температурах ниже критической имеет место структурный фазовый переход второго рода, в случае двухуровневой решетки наблюдается фазовый переход первого рода. Соответствующая фазовая диаграмма, представленная на рис. 4.9, получена с помощью построения Максвелла (см. рис. 4.8, б).

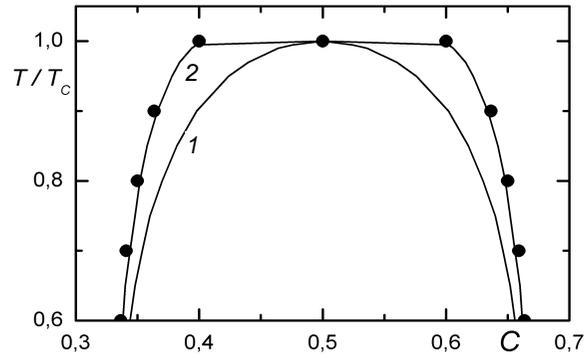


Рис. 4.9. Фазовая диаграмма решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – КХП (1) и ДП (2)

В отличие от системы с притяжением (см. рис. 4.4) полученная диаграмма оказывается существенно уже. Она также характеризуется плоской вершиной, воспроизвести которую не удастся при изучении системы в квазихимическом приближении.

Отметим, что в термодинамических характеристиках не обнаруживается качественно новых свойств по сравнению с аналогичной системой с притяжением ближайших соседей. В противоположность этому в структурных свойствах – параметре порядка (рис. 4.10), термодинамическом факторе (рис. 4.11) и корреляционной функции (рис. 4.12) – обнаруживаются качественно новые особенности.

Так, например, параметр порядка является намного большим, чем для флюида с притяжением между частицами, и монотонно убывает при росте температуры. При этом, в отличие от одноуровневой

системы [83], параметр порядка оказывается отличным от нуля и при температурах выше критической.

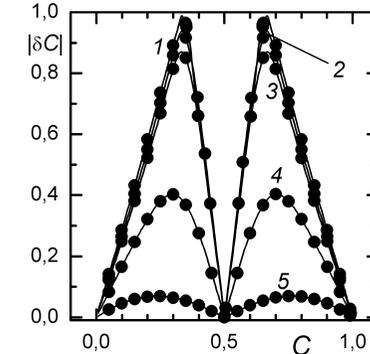


Рис. 4.10. Зависимость от концентрации параметра порядка решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП. $T/T_c = 0,8$ (1); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5) ;

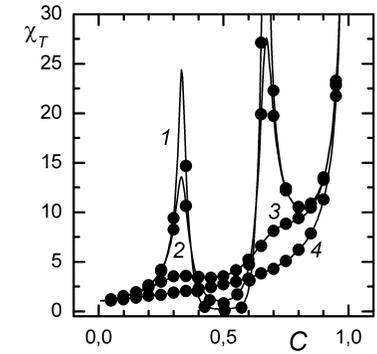


Рис. 4.11. Зависимость от концентрации термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП. $T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4)

Также можно отметить резкое возрастание термодинамического фактора при концентрациях частиц вблизи $1/3$ и $2/3$. Такое поведение термодинамического фактора объясняется тем, что при достаточно низкой температуре и концентрациях, меньших $1/3$, заполняются преимущественно более глубокие γ -узлы. При $c = 1/3$ γ -подрешетка практически целиком заполнена, а переход частицы на α -подрешетку энергетически невыгоден как из-за того, что α -узлы менее глубоки, так и в силу отталкивания между частицами.

Таким образом, при

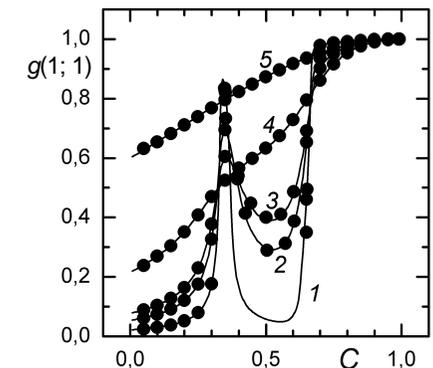


Рис. 4.12. Зависимость от концентрации корреляционной функции решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП. $T/T_c = 0,8$ (1); 1,05 (2); 1,2 (3); 2,0 (4); 6,0 (5)

концентрации $c = 1/3$ резко уменьшается подвижность частиц. Аналогичная ситуация наблюдается и при концентрации $2/3$ с той лишь разницей, что в силу взаимодействия между частицами при этой концентрации преимущественно заполненными являются α -узлы, а подрешетка γ практически полностью пуста.

Аналогичным образом могут быть объяснены и особенности в зависимости корреляционных функций от концентрации, представленной на рис. 4.12. Резкое возрастание корреляционной функции в области концентраций $1/3$ и $2/3$ для температур, близких к критической, обусловлено столь же резким снижением концентрации частиц на одной из подрешеток (см. соотношение (4.65)).

4.4. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного флюида на двухуровневой решетке

4.4.1. Решеточный флюид с притяжением между ближайшими соседями

На рис. 4.13 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке [242, 248]. С ростом

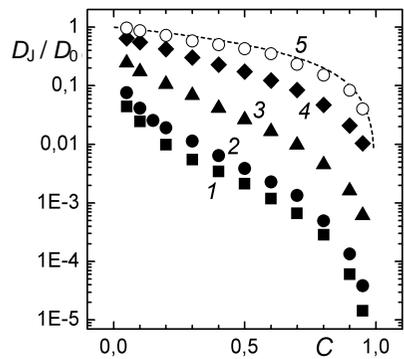


Рис. 4.13. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, линией – коэффициент диффузии идеального решеточного флюида на квадратной решетке. $T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 1,94 (3); 2,0 (4) и 10^3 (5)

концентрации диффундирующих частиц, в особенности в области высоких концентраций, наблюдается быстрое уменьшение коэффициента диффузии. Это объясняется двумя причинами: во-первых, уменьшается количество доступных вакантных узлов в окрестности частицы и, во-вторых, притяжение между частицами увеличивает глубину ловушек и делает перескок частиц менее вероятным.

Необходимо также отметить, что согласно

соотношению (4.61) для системы с притяжением между ближайшими соседями коэффициент диффузии D_0 представляет собой коэффициент диффузии не взаимодействующего решеточного флюида в пределе низких концентраций на γ -подрешетке с менее глубокими потенциальными ямами.

На рис. 4.14 представлена зависимость от температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке. Поскольку диффузия носит активационный характер, то снижение температуры приводит к уменьшению вероятности перескока и, соответственно, коэффициента диффузии.

При концентрации частиц $c = 0,5$ зависимость кинетического коэффициента диффузии от температуры носит почти аррениусовский характер. Для более высоких и низких концентраций наблюдаются отклонения от аррениусовской зависимости. При низких концентрациях такие отклонения являются достаточно малыми. При высоких

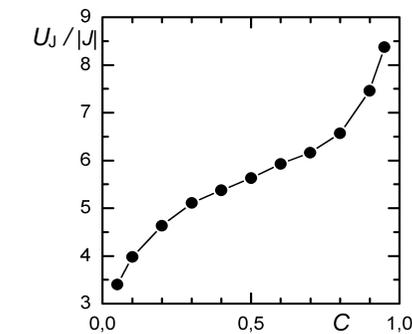


Рис. 4.15. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке

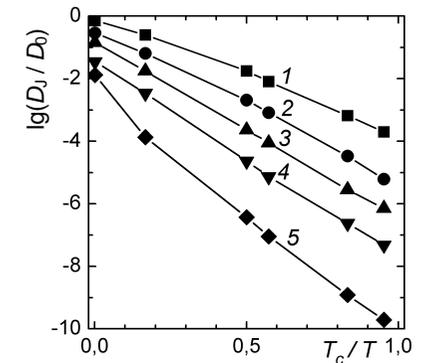


Рис. 4.14. Зависимость от температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке. $c = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4) и 0,9 (5)

концентрациях темп изменения коэффициента диффузии сильнее для высоких температур и слабее для низких.

Достаточно близкий к аррениусовскому характер зависимости логарифма кинетического коэффициента диффузии от температуры позволяет оценить энергию активации системы с помощью

линейной аппроксимации. Полученная таким образом зависимость энергии активации от температуры представлена на рис. 4.15. Можно отметить, что в случае решеточного флюида с притяжением между частицами имеет место монотонный рост энергии активации вследствие увеличения числа взаимодействующих частиц при росте концентрации.

4.4.2. Решеточный флюид с отталкиванием между ближайшими соседями

На рис. 4.16 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке [238, 249].

Полученные результаты показывают, что при отталкивании межчастичное взаимодействие оказывает слабое влияние на диффузионные свойства флюида. При концентрации $c = 0,05$ величина кинетического коэффициента диффузии определяется в основном разностью энергий α - и γ -узлов, и отношение D_J / D_0 лишь незначительно превышает $0,95 \exp(-J / k_B T) = 0,95 \exp(-3,07 T_c / T)$, поскольку, согласно соотношению (4.61), нулевая энергия соответствует α -узлу, в то время как γ -узел имеет энергию $-J$.

Более сложное поведения коэффициента диффузии наблюдается в окрестности точки $c = 1/3$. В этой области величина параметра порядка

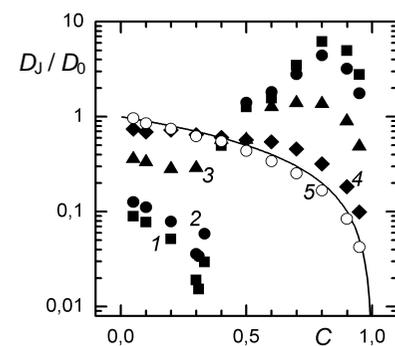


Рис. 4.16. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, пунктирной линией – коэффициент диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на квадратной решетке. $T / T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4) и 10^3 (5)

близка к 1 (см. рис. 4.5). При $c < 1/3$ частицы занимают в основном более энергетически выгодные узлы на γ -подрешетке. При таком взаимном расположении частиц при переходе частицы из узла γ -подрешетки в свободный α -узел частица с высокой вероятностью получит в качестве ближайшего соседа частицу, занимающую другой γ -узел. Поэтому вероятность обратного прыжка частицы в $\exp(-J / k_B T)$ раз больше по сравнению с вероятностью «вытолкнуть» соседнюю частицу из α -узла.

Следовательно, любое изменение конфигурации частиц на решетке происходит после многочисленных попыток, в ходе которых частица совершает прямые и обратные прыжки. Такое поведение системы приводит к низким значениям коэффициента диффузии D_J .

При c , незначительно превышающем $1/3$, избыточные частицы вынуждены занимать α -узлы и могут быть рассмотрены как дефекты упорядоченной структуры. Выталкивая соседнюю γ -частицу на α -подрешетку, они создают новые дефекты. Благодаря переходам частиц между подрешетками подвижность дефектов достаточно высока, поэтому коэффициент диффузии D_J резко возрастает с увеличением концентрации. В силу термических флуктуаций подобное поведение дефектов проявляется при любых концентрациях, поэтому минимум D_J смещен в область более низких концентраций по сравнению с $1/3$.

Рассмотренное поведение частиц подобно диффузии на энергетически однородной решетке в системе с межчастичным отталкиванием [97, 115, 252–254] при концентрации частиц вблизи $1/2$. Вместе с тем необходимо указать на имеющиеся отличия между этими системами. Для энергетически однородных систем имеет место

резкий структурный фазовый переход второго рода, в то время как в данном случае параметр порядка плавно изменяется с температурой и концентрацией. Упорядоченная фаза ($\delta c \neq 0$) существует при всех термодинамических условиях, и фазовый переход *первого* рода происходит при существенно более низкой температуре $J/k_B T = 0,326$ по сравнению с 0,567 для фазового перехода *второго* рода на энергетически однородной плоской квадратной решетке. В результате в рассмотренном здесь случае минимум коэффициента диффузии наблюдается при сверхкритической температуре, тогда как для однородной системы он наблюдается для температур, меньших критической.

Еще одной особенностью системы является отсутствие минимума на концентрационной зависимости коэффициента диффузии в окрестности концентрации $2/3$. Хотя в этом случае параметр порядка так же велик, как и при концентрации $c = 1/3$, менее глубокая α -подрешетка является практически полностью занятой и при переходе частицы на γ -подрешетку взаимодействие частиц приводит к тому, что вероятность «выдавить» следующую частицу из α -подрешетки больше, нежели вероятность обратного прыжка.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии рассматриваемой системы от температуры представлена на рис. 4.17.

Как и для системы с межчастичным притяжением (см. рис. 4.14), наблюдается уменьшение коэффициента диффузии при понижении температуры для малых концентраций диффундирующих частиц ($c = 0,1$ и $0,3$, кривые 1 и 2 на рис. 4.16). Это может быть объяснено тем, что диффузия носит активационный характер и уменьшение температуры приводит к уменьшению вероятности перескока и, соответственно, кинетического коэффициента диффузии.

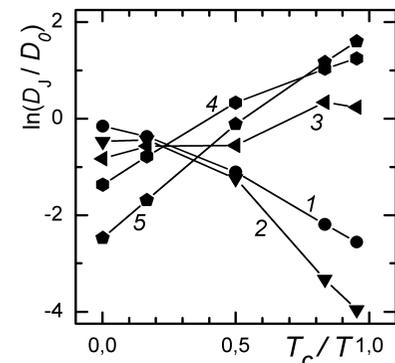


Рис. 4.17. Зависимость от температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. $c = 0,1$ (1); $0,3$ (2); $0,5$ (3); $0,7$ (4) и $0,9$ (5)

Однако при больших концентрациях характер зависимости меняется, и коэффициент диффузии снижается с ростом температуры. Для объяснения такой зависимости следует отметить, что макроскопическая упорядоченность систем с отталкиванием существенно больше, чем для систем с притяжением. Это проявляется в четком разделении исходной

решетки на систему двух подрешеток с различными концентрациями частиц на каждой. При концентрациях, больших $1/3$, частицы распределены по двум подрешеткам, причем с ростом концентрации увеличивается число частиц на α -подрешетке, содержащей узлы меньшей энергетической глубины. Также возрастает число взаимодействующих частиц. Обе эти тенденции приводят к повышению подвижности частиц при увеличении их концентрации и, следовательно, увеличению кинетического коэффициента диффузии, пока влияние блокировки не станет определяющим. С другой стороны, увеличение температуры разрушает подрешеточную структуру, снижая тем самым подвижность частиц.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии является неаррениусовской, но можно оценить среднюю энергию активации, зависимость которой от концентрации представлена на рис. 4.18.

В отличие от системы с межчастичным притяжением (рис. 4.15) для решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей средняя энергия активации с ростом концентрации в целом убывает, однако в окрестности точки $c \approx 1/3$ наблюдается максимум энергии активации. Как было отмечено выше, эта концентрация соответствует

макроскопически упорядоченному состоянию системы, при котором преимущественно заняты энергетически более выгодные γ -узлы. Подвижность частиц в этом случае мала, что и проявляется в росте энергии активации. При этом необходимо отметить, что отрицательные значения энергии активации вовсе не означают, что энергетический барьер имеет отри-

цательную глубину. На рис. 4.18 представлена лишь часть энергии активации, обусловленная межчастичным взаимодействием. Полная энергия активации содержит дополнительный внешний узловый потенциал, абсолютная величина которого существенно превосходит энергию межчастичного взаимодействия.

В целом можно отметить, что, в отличие от систем с межчастичным притяжением, равновесные свойства которых подобны своим одноуровневым аналогам, отталкивание между частицами обуславливает целый ряд новых свойств.

4.5. Особенности процесса интеркаляции ионов в рамках одно- и двухуровневой моделей

Понимание механизмов переноса и аккумуляции ионов в интеркаляционных материалах, например лития в оксидах металлов, необходимо для оптимального проектирования многих устройств, таких как перезаряжаемые батареи, электрохромные окна, дисплеи и др. Во многих случаях предполагается, что диффузия интеркалянта является лимитирующей стадией процесса, и для его описания используются законы Фика [255]. Такой подход оказывается полезным как первая аппроксимация экспериментальных результатов [256], но в более сложных случаях он не позволяет получить

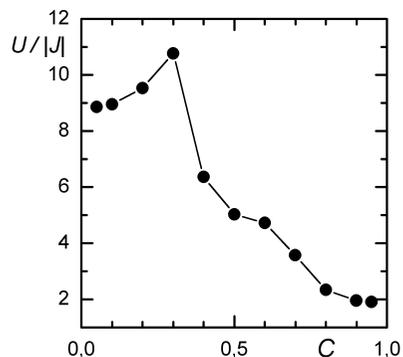


Рис. 4.18. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке

удовлетворительные результаты для объяснения, например, импедансных измерений [257]. В работе [258] рассмотрено частотное поведение интеркаляционной модельной системы, содержащей ловушки двух энергетических уровней, в пренебрежении диффузионными процессами. Учет перераспределения частиц между ловушками совместно с диффузионными процессами [259] является предметом настоящего подраздела.

4.5.1. Химическая емкость интеркаляционного соединения

Рассмотрим пространственно однородную систему, например пленочный электрод, контактирующий одной поверхностью с коллектором тока, а другой – с обогащенным ионным раствором. Оксидно-металлическая пленка может электрохимически насыщаться ионами через плоскую поверхность раздела пленка/электролит, причем компенсация заряда обуславливается электронами, поступающими с коллектора тока. Предполагается, что оксидный материал является хорошим электронным проводником, что обеспечивает локальную электронейтральность в объеме пленки, так что достаточно исследовать лишь перенос ионов.

Состав электрода задается концентрацией $x = n/N$, где n – объемная плотность числа интеркалирующих ионов, а N – плотность узлов, в которых могут располагаться ионы (например, ионы Li в соединении Li_xWO_3 ; ввиду общепринятого обозначения состава химических соединений в данном подразделе концентрация обозначается буквой x вместо c). Разность потенциалов исследуемого электрода и электрода сравнения пропорциональна разности соответствующих химических потенциалов:

$$V = -(\mu - \mu_{\text{ref}}) / e, \quad (4.66)$$

где μ_{ref} – химический потенциал электрода сравнения, e – заряд электрона.

Интеркаляционная [260] (или химическая [216]) емкость электрода определяется соотношением

$$C = -\frac{dQ}{dV} = e^2 N \frac{dx}{d\mu}, \quad (4.67)$$

где Q – объемная плотность заряда электрода, обусловленная интеркалированными ионами.

С учетом зависимостей (3.28), (3.29), определяющих термодинамический фактор, для интеркаляционной емкости можно записать соотношение

$$C = \frac{e^2 N x}{k_B T \chi} = \frac{e^2}{k_B T} \langle (\delta n)^2 \rangle, \quad (4.68)$$

которое показывает, что интеркаляционная емкость имеет характер восприимчивости (аналогично теплоемкости) и пропорциональна среднему квадрату флуктуаций числа частиц интеркалянта в единице объема электрода. Это означает, что в области фазовых переходов интеркаляционная емкость может достигать очень больших значений.

Рассмотрим особенности поведения интеркаляционной емкости в различных моделях.

Простейшей является модель *невзаимодействующих ионов*, которая при наличии узлов, характеризующихся одинаковыми энергетическими уровнями E_0 , приводит к следующему выражению для химического потенциала:

$$\mu(x) = E_0 + k_B T \ln \frac{x}{1-x}, \quad (4.69)$$

которое может быть переписано в виде распределения Ферми – Дирака для средней вероятности заполнения узла:

$$x = \{1 + \exp[(E_0 - \mu)/k_B T]\}^{-1}, \quad (4.70)$$

поскольку, как и в статистике Ферми – Дирака, числа заполнения узлов принимают значения 0 либо 1 и узлы являются независимыми друг от друга. Интеркаляционная емкость в этой модели

$$C_{\text{нит}} = \frac{e^2 N}{k_B T} x(1-x). \quad (4.71)$$

В *приближении среднего поля* химический потенциал определяется выражением

$$\mu(x) = E_0 + k_B T \ln \frac{x}{1-x} + g k_B T x, \quad (4.72)$$

где g – безразмерный параметр взаимодействия, обобщенно учитывающий электростатические и упругие взаимодействия [208, 260, 261]. В этой модели при $|g| > |g_c|$ наблюдается фазовый переход первого рода и критическое значение параметра взаимодействия $g_c = -4$.

В области гомогенности интеркаляционная емкость

$$C_{\text{mf}} = \frac{C_{\text{нит}}}{1 + g x(1-x)}. \quad (4.73)$$

В *квазихимическом приближении* выражение для химического потенциала может быть получено из соотношения (2.2), если пренебречь диаграммной частью и учесть узловые потенциалы E_0 :

$$\mu = E_0 + k_B T \ln \frac{x}{1-x} - z k_B T \ln \frac{Y-x}{1-x}, \quad (4.74)$$

где z – число ближайших соседей и, согласно (1.141),

$$Y = 0,5(1 + \sqrt{1 + 4x(1-x)(W-1)}), \quad W = \exp(-J/k_B T), \quad (4.75)$$

J – потенциал взаимодействия частиц на ближайших соседних узлах решетки.

Интеркаляционная емкость может быть приведена к виду (4.73), но параметр взаимодействия становится зависящим от концентрации и температуры:

$$g = -z[(W-1) - (Y-1)/(1-x)]/(Y-x). \quad (4.76)$$

В области высоких температур ($|J|/k_B T \ll 1$ и $W-1 \approx -J/k_B T$), разлагая (4.76) в ряд по $W-1$ и ограничиваясь линейным слагаемым, получим выражение

$$g = zJ/k_B T, \quad (4.77)$$

соответствующее приближению среднего поля, которое показывает, что параметр взаимодействия в (4.72) является потенциалом взаимодействия частиц интеркалянта на ближайших узлах, отнесенным к температуре и умноженным на координационное число решетки.

При заданном параметре взаимодействия J критическая

температура в приближении среднего поля определяется соотношением

$$J/k_B T_c = -4/z, \quad (4.78)$$

тогда как в квазихимическом приближении

$$J/k_B T_c = 2 \ln(1 - 2/z). \quad (4.79)$$

Фазовый переход первого рода наблюдается в системах с межчастичным притяжением ($J < 0$) при условии $|J|/k_B T > |J|/k_B T_c$.

Как известно, приближение среднего поля является очень грубым и позволяет исследовать лишь качественные особенности поведения систем, тогда как квазихимическое приближение может обеспечить полуколичественные результаты.

Как отмечено выше, *диаграммное приближение* пригодно для исследования количественных характеристик с достаточно высокой точностью. Аналитическое выражение для химической емкости может быть получено на основе соотношений (4.67) и (2.2) и оказывается достаточно громоздким. Поэтому целесообразно прибегнуть к его численному исследованию. Критические температуры в этом приближении для решеток различных типов приведены в табл. 1.7. В частности, для простой кубической решетки ($z = 6$) находим $(-J)/k_B T = 0,887$, тогда как в квазихимическом приближении получим 0,811, а в приближении среднего поля 0,667. Для квадратной решетки ($z = 4$) эта тройка чисел имеет соответственно вид 1,764; 1,386; 1,0, а для гранецентрированной кубической ($z = 12$) находим 0,408; 0,365; 0,333. Увеличение числа ближайших соседей приводит к сближению результатов различных аппроксимационных схем.

На рис. 4.19 и 4.20 представлены зависимости электродного потенциала от концентрации интеркалянта (a) и интеркаляционной емкости от электродного потенциала (b) в приближениях среднего поля и диаграммном соответственно при температуре несколько выше критической.

Хотя ход кривых в обоих приближениях примерно одинаков, существуют количественные отличия, которые очевидны на рис. 4.20, d , где сопоставляется интеркаляционная емкость в системе с межчастичным отталкиванием. Отметим, что результаты как приближения среднего поля, так и диаграммного приближения показаны при одинаковой приведенной температуре $T/T_c = 4/3$, что

соответствует параметру взаимодействия $|g| = 3$. Кривые при $g = 0$ отвечают случаю невзаимодействующих частиц (ленгмюровскому газу).

Следует отметить, что интеркаляционная емкость характеризуется наличием пика на зависимости от электродного потенциала, который резко выражен для систем с межчастичным притяжением.

Для систем с межчастичным отталкиванием в области максимальных значений емкости наблюдается достаточно широкое плато (рис. 4.20, b, d).

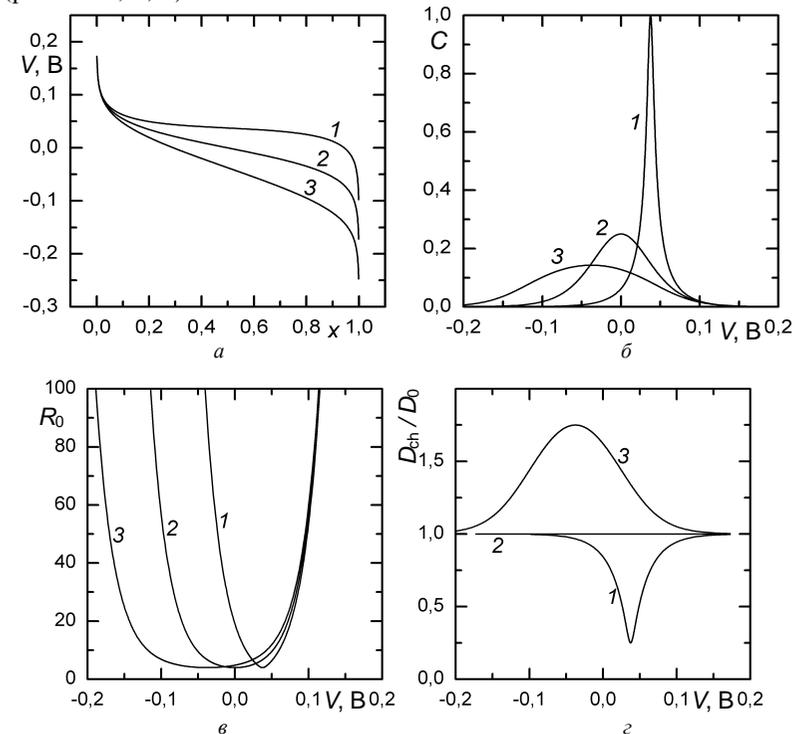


Рис. 4.19. Электродный потенциал V как функция концентрации x (a); интеркаляционная емкость C (b), диффузионное сопротивление R_0 (c) и химический коэффициент диффузии D_{ch} (d) как функции электродного потенциала $V = (\mu - \mu_{ref})/e$ при $\mu_{ref} = E_0/e$ и комнатной температуре ($k_B T/e \cong 0,025$ В) в приближении среднего поля. $g = -3$ (кривая 1), 0 (кривая 2), 3 (кривая 3; кривые 1 и 3 соответствуют $T/T_c = 4/3$). Интеркаляционная емкость и диффузионное сопротивление представлены в

п о и з

При температурах ниже критической в системах с межчастичным притяжением в области фазового перехода первого рода будет наблюдаться δ -образная особенность интеркаляционной емкости, тогда как в системах с отталкиванием ввиду подавления флуктуаций числа частиц в упорядоченной фазе интеркаляционная емкость характеризуется выраженным минимумом (что демонстрируется рис. 2.19, *a* и 2.20, *a*), поскольку интеркаляционная емкость обратно пропорциональна термодинамическому фактору). Это означает, что для аккумуляторов тока и частиц пригодны системы, в которых наблюдается притяжение между частицами интеркалянта.

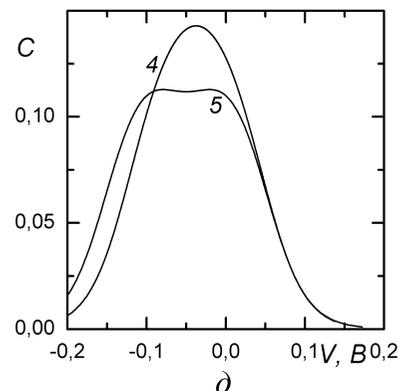
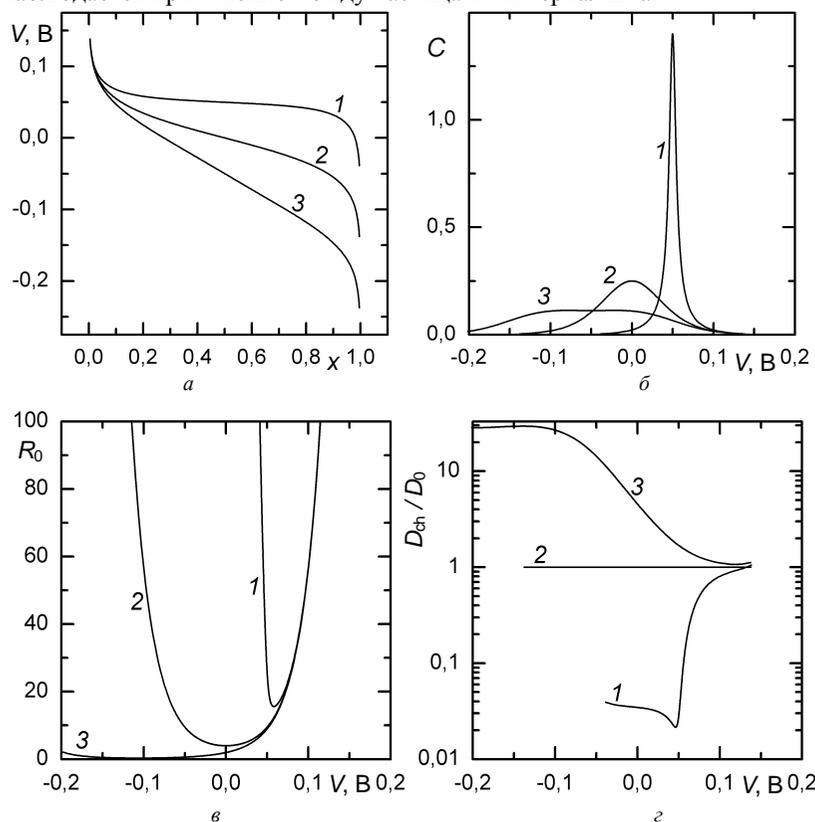


Рис. 4.20. То же, что и на рис. 4.19, в диаграммном приближении при $T/T_c = 4/3$. На панели δ сопоставлены кривые 3 рисунков 4.19, *б* и 4.20, *б*

В двухуровневой модели существенное влияние на поведение интеркалянта оказывает разность энергий уровней. При достаточно большой разности энергий межчастичное взаимодействие играет второстепенную роль и в первом приближении им можно пренебречь.

Пусть рассматриваемая система содержит в единице объема N_0 мелких узлов, характеризующихся энергией E_0 , и $N_1 = \alpha N_0$ глубоких узлов с энергией E_1 . Заполнение мелких узлов характеризуется величиной $x_0 = n/N_0$, а глубоких – величиной $f = n_1/N_1$, где n и n_1 – число частиц на мелких и глубоких узлах соответственно. Суммарный уровень интеркаляции, отнесенный к числу мелких узлов, определяется величиной $x = x_0 + x_1$, где $x_1 = n_1/N_0 = \alpha f$. Такая модель обсуждалась в работе [260], где рассматривалось слоистое соединение TiS_2 с N_0 мелкими октаэдральными и $2N_0$ глубокими тетраэдральными узлами ($\alpha = 2$).

В состоянии равновесия вероятность заполнения как мелких, так и глубоких узлов определяется уравнением (4.69) при заданном значении химического потенциала:

$$\mu = E_0 + k_B T \ln \frac{x_0}{1-x_0} = E_1 + k_B T \ln \frac{x_1}{2-x_1}. \quad (4.80)$$

В результате находим суммарный уровень интеркаляции:

$$x = \{1 + \exp[(E_0 - \mu)/k_B T]\}^{-1} + \alpha \{1 + \exp[(E_1 - \mu)/k_B T]\}^{-1}. \quad (4.81)$$

По соотношениям (4.80) можно определить

интеркаляционные емкости, соответствующие заполнению мелких и глубоких уровней:

$$C_0 = e^2 N_0 (dx_0 / d\mu) = (e^2 N_0 / k_B T) x_0 (1 - x_0), \quad (4.82)$$

$$C_1 = e^2 N_0 (dx_1 / d\mu) = (e^2 N_0 / k_B T) x_1 (\alpha - x_1). \quad (4.83)$$

Каждый из двух уровней обуславливает, в соответствии с соотношениями (4.82) и (4.83), пики на зависимости суммарной интеркаляционной емкости $C = C_0 + C_1$ от разности потенциалов.

Зависимости электродного потенциала от суммарного уровня интеркаляции и интеркаляционной емкости от электродного потенциала показаны на рис. 4.21 и 4.22 при $\alpha = 2$ и $\alpha = 0,1$ соответственно. Относительный вклад глубоких уровней определяется коэффициентом α , так что высота пиков находится в прямой зависимости от этого коэффициента.

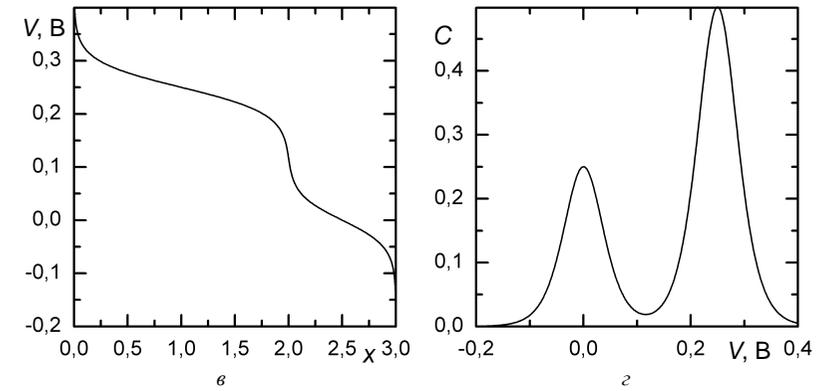
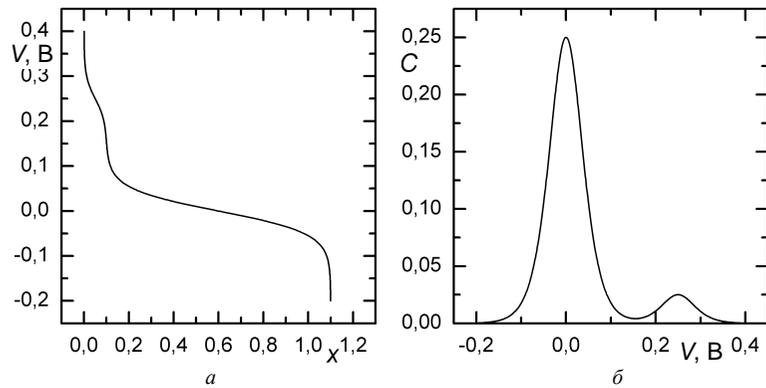


Рис. 4.21. Электродный потенциал V как функция концентрации x (а, б) и интеркаляционная емкость как функция электродного потенциала (ϕ , з) в двухуровневой системе при $\alpha = 2$ (а, в) или $\alpha = 0,1$ (б, з) и $E_1 = E_0 - 0,25$ В

По экспериментально определенной зависимости интеркаляционной емкости от электродного потенциала можно судить об энергетической структуре узлов, доступных для частиц интеркалянта. В частности, наблюдаемые экспериментально [262] в соединении $\text{Li}_x\text{MoSe}_z\text{S}_{8-z}$ три пика указывают на наличие трех энергетических уровней, два из которых могут относиться к ионам лития, а третий – к ионам серы.

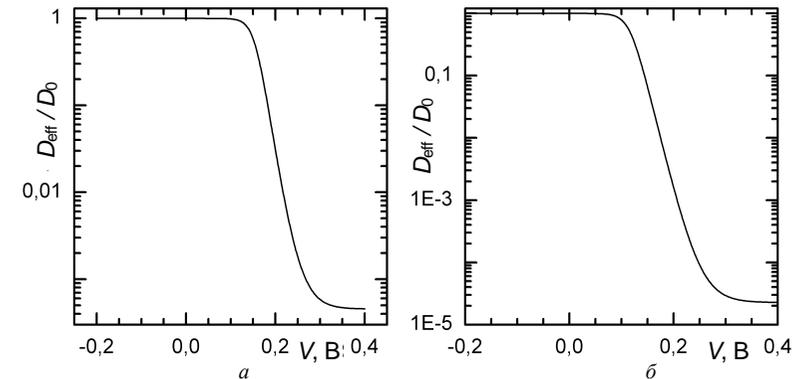


Рис. 4.22. Зависимость эффективного коэффициента диффузии двухуровневой системы от электродного потенциала при $\alpha = 2$ (а) или $\alpha = 0,1$ (б) и $E_1 = E_0 - 0,25$ В

Собственно, геометрически одни и те же позиции могут быть доступны как для лития, так и для серы, но энергии разных ионов в одной и той же позиции могут существенно отличаться, что в первую очередь может быть связано с размером ионов.

4.5.2. Кинетика интеркаляции

В предыдущих разделах широко обсуждались уравнения массопереноса в решеточных системах, используемых в качестве моделей интеркаляционных соединений. В их основе лежат выражения (3.26) для потока частиц в форме закона Фика через коэффициент химической диффузии D_{ch} или закона Максвелла–Стефана через коэффициент прыжковой (кинетической) диффузии D_j . Коэффициент прыжковой диффузии определяется в соответствии с выражением (3.101), тогда как термодинамический фактор, необходимый для вычисления коэффициента химической диффузии, определяется производной химического потенциала по концентрации согласно уравнению (3.28).

Для *ленгмюровского газа* коэффициент химической диффузии не зависит от концентрации частиц:

$$D_{ch} = D_0 = v_0 a^2, \quad (4.84)$$

где a – параметр решетки; v_0 – частота колебаний частицы относительно узла решетки. Для коэффициента прыжковой диффузии справедливо выражение

$$D_j = D_0(1-x). \quad (4.85)$$

В *приближении среднего поля* выражение (4.85) сохраняет свой вид, а для коэффициента химической диффузии получим [263, 264]

$$D_{ch} = D_0[1 + gx(1-x)]. \quad (4.86)$$

В *квазихимическом приближении* вероятность двум частицам занимать соседние узлы определяется выражением

$$F(1; 1) = x^2(1-x)W/[Y(Y-x)], \quad (4.87)$$

так что

$$F(0; 0) = 1 - 2x + F(1; 1). \quad (4.88)$$

Поэтому находим

$$D_j = D_0 \frac{1}{1-x} \left(\frac{1-x}{Y-x} \right)^Z \left[1 - 2x + \frac{x^2(1-x)}{Y(Y-x)} W \right], \quad (4.89)$$

а термодинамический фактор имеет вид

$$\chi_T = x \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial x} = \frac{1}{1-x} + x \frac{W - 1 - (Y-1)/(1-x)}{Y-x}. \quad (4.90)$$

В *диаграммном приближении* аналитические выражения для коэффициентов диффузии достаточно громоздки, так что удобнее анализировать непосредственно численные результаты, используя соответственно выражения (1.157) и (1.158) для химического потенциала и вероятности двум соседним узлам быть вакантными.

Для исследования кинетики интеркаляционных процессов широко используется импедансная спектроскопия [265]. Электродный потенциал исследуемой системы подвергается малому гармоническому возмущению на частоте ω , так что плотность n числа частиц интеркалянта также представляется суммой невозмущенного значения \bar{n} и возмущения \mathcal{N} .

При наложении возмущения вдоль оси z уравнение диффузии записывается в виде (\bar{n} предполагается постоянной величиной)

$$\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ch} \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial z} \right). \quad (4.91)$$

Поскольку вариации плотности числа частиц \mathcal{N} малы, коэффициент диффузии можно рассматривать как постоянную величину $D_{ch} = D_{ch}(\bar{n})$. Измеряемый импеданс системы при непроницаемой для ионов границе электрода вычисляется в соответствии с выражением [265, 266]:

$$Z(s) = R_0 (\omega_0 / s)^{1/2} \coth[(s / \omega_0)^{1/2}], \quad (4.92)$$

где $s = i\omega$ является лапласовской переменной. Кроме того, в выражение (4.92) входит так называемое диффузионное сопротивление

$$R_0 = \frac{L}{AeD_{ch} |dn/dV|} = \frac{Lk_B T}{Ae^2 N x D_1} \quad (4.93)$$

и характеристическая частота

$$\omega_0 = \frac{D_{ch}}{L^2} = \frac{1}{LAR_0 C} \quad (4.94)$$

Здесь L – толщина пленочного электрода, A – его площадь. Величина $\tau_0 = \omega_0^{-1}$ имеет порядок времени насыщения электрода ионами интеркалянта.

Таким образом, используя определяемые экспериментально характеристики R_0 и ω_0 , можно вычислить интеркаляционную емкость и коэффициенты химической и прыжковой диффузии как функции уровня интеркаляции (концентрации интеркалянта). Эти же величины могут быть вычислены в различных приближениях. Так, в наиболее простом приближении ленгмюровского газа

$$R_0 = \frac{Lk_B T}{Ae^2 ND_0 x(1-x)}, \quad (4.95)$$

$$\omega_0 = D_0 / L^2. \quad (4.96)$$

Результаты вычисления коэффициентов диффузионного сопротивления и химической диффузии в приближениях среднего поля и диаграммном соответственно представлены на рис. 4.19 и 4.20. Из сопоставления рисунков следует, что приближение среднего поля отражает зависимость этих характеристик от электродного потенциала недостаточно хорошо.

В двухуровневой системе в кинетике интеркаляции наблюдаются качественно отличающиеся процессы. Рассмотрим ситуацию, когда частицы интеркалянта способны мигрировать лишь по мелким узлам, тогда как глубокие уровни играют роль ловушек и частицы с глубоких уровней могут лишь перемещаться на ближайшие мелкие уровни. Снова полагая, что разность энергий уровней достаточно велика, не будем учитывать межчастичное взаимодействие.

Уравнения кинетики принимают вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ch} \frac{\partial n}{\partial z} \right) - \gamma n(1-f) + \epsilon N_1 f, \quad (4.97)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \gamma \frac{n}{N_1} (1-f) - \epsilon f. \quad (4.98)$$

Здесь n – плотность числа частиц, расположенных на мелких узлах, f – вероятность того, что глубокий уровень заполнен, так что плотность числа частиц на глубоких уровнях $n_1 = fN_1$. Коэффициент γ характеризует интенсивность переходов частиц с мелких уровней на глубокие ловушки, а коэффициент ϵ – обратные переходы. Для упрощения задачи предполагается, что концентрация частиц на мелких уровнях не велика, так что последние слагаемые в уравнениях (4.97) и (4.98) не содержат множителей вида $(1 - n / N_0)$.

В случае, когда концентрация $n = \bar{n}$ изменяется достаточно медленно и можно пренебречь производной f по времени, вероятность заполнения глубоких уровней определяется из уравнения (4.98):

$$\bar{f} = \left(1 + \frac{\epsilon N_1}{\gamma \bar{n}} \right)^{-1}, \quad (4.99)$$

и интеркаляционная емкость, обусловленная наличием глубоких уровней, оказывается равной

$$C_1 = -e \frac{d\bar{n}_1}{dV} = \frac{d\bar{n}_1}{dn} C_0 = \frac{N_1}{n} \bar{f} (1 - \bar{f}) C_0. \quad (4.100)$$

Анализ [258] уравнения (4.98) позволяет ввести характеристическую частоту

$$\omega_1 = \gamma (\bar{n} / N_1) + \bar{f} = \gamma \bar{n} / (N_1 f), \quad (4.101)$$

определяющую быстроту обмена частиц между уровнями.

В том случае, когда изменение концентрации частиц на мелких узлах достаточно медленное, так что частицы на глубоких уровнях находятся в квазиравновесном состоянии и их концентрация описывается уравнением (4.99), может быть введен [259] эффективный коэффициент диффузии (см. также подразд. 5.5.2)

$$D_{\text{eff}} = D_0 / (1 + \partial n_1 / \partial n) = D_0 / [1 + x_1 (\alpha - x_1) / (\alpha x_0)]. \quad (4.102)$$

По мере уменьшения разности потенциалов V и, следовательно, увеличения химического потенциала ионов концентрация x_1 частиц

на глубоких уровнях будет увеличиваться от очень малых до предельных значений, равных α . Соответственно, эффективный коэффициент диффузии также будет возрастать, причем возрастание при выполнении условия $\Delta E = E_0 - E_1 \gg k_B T$ может составлять несколько порядков величины в зависимости от значения α (рис. 4.21 и 4.22).

Замедление диффузии вследствие наличия глубоких уровней обусловлено тем, что при малой концентрации частиц на мелких уровнях происходит их подпитка со значительно выше заселенных нижних уровней, тогда как пространственное перераспределение частиц по мелким уровням ограничено не зависящим от концентрации коэффициентом диффузии D_0 .

Характер решения системы уравнений (4.97), (4.98) существенно зависит [259] от соотношения между характеристическими частотами ω_0 и ω_1 , что обуславливает многообразие спектров импеданса в реальных системах. Предложенная в работах [258, 259] кинетическая модель, основанная на учете влияния глубоких уровней на термодинамические и кинетические свойства интеркаляционных систем, в последующем широко использовалась для анализа возможного поведения таких систем и объяснения экспериментальных данных [267–269].

Глава 5 ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДОВ

Особый интерес при изучении процессов переноса представляют диффузия и электропроводность неупорядоченных сред, подобных аморфным твердым телам и жидкостям [8, 9, 270]. Особенностями этих систем является так называемая аномальная диффузия, при которой зависимость среднего квадрата смещения блуждающей частицы от времени отличается от линейной [271].

В простейшем случае неупорядоченность системы можно описать в рамках модели решеточного флюида, рассматривая нерегулярности энергетического рельефа несущей системы при регулярном расположении ее узлов. При этом можно выделить два класса моделей – модели ловушек и модели барьеров [7, 272]. В первом случае различаются энергетические уровни (глубины) решеточных узлов, а во втором – высоты энергетических барьеров между ними.

Отметим, что при учете взаимодействия между частицами решеточного флюида энергетическая глубина узлов варьируется даже в случае энергетически регулярной несущей системы вследствие изменения числа частиц на соседних узлах, и такие вариации учитывались в предыдущих главах. Дополнительные случайные вариации глубин узлов также могут быть рассмотрены, и они приведут к изменению равновесных свойств, которые могут быть существенными, что продемонстрировано в гл. 4 на примере двухуровневой системы.

В отличие от модели случайных ловушек в модели барьеров (которая и будет рассмотрена в настоящей главе) наличие их разброса по энергиям не сказывается на равновесных характеристиках системы (которые определяются лишь энергиями частиц в узлах ввиду принятого пренебрежения временем нахождения частиц в межузловых позициях), но влияет на кинетические явления, в том числе на быстроту релаксации к равновесному состоянию. Но и модель барьеров оказывается достаточно сложной для аналитического рассмотрения, и поэтому для изучения ее свойств широко используются методы компьютерного моделирования [273–276].

Модель барьеров также может быть рассмотрена в двух вариантах – динамическом и статическом. В первом случае величины межузельных барьеров флуктуируют с течением времени, тогда как в

статическом варианте распределение барьеров неизменно во времени.

5.1. Методы изучения диффузии решеточного флюида на неупорядоченных решетках

5.1.1. Аналитическое выражение для коэффициента диффузии флюида на неупорядоченной решетке

Ранее было показано (см. гл. 3), что, пренебрегая влиянием эффектов памяти и пространственной дисперсии, в случае решеточной системы, в которой возможны переходы только между ближайшими узлами, для кинетического коэффициента диффузии можно записать соотношение (3.92):

$$D_j = \frac{z_1 w_1 a_1^2}{2d}. \quad (5.1)$$

Таким образом, вычисление коэффициента диффузии сводится к вычислению средней интенсивности перескоков частицы, определяемой соотношением (3.50):

$$w_1 = c^{-1} \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (5.2)$$

где w_{ij} – частота прыжков из узла j в один из ближайших узлов i . С учетом случайного характера межузельных барьеров для этой величины может быть записано следующее соотношение:

$$w_{ij} = v \exp(\beta(\epsilon_j - u_{ij})), \quad \epsilon_j = \sum_{k(j)} J_{jk} n_k, \quad (5.3)$$

где суммирование выполняется по ближайшим соседям узла j , а высоту энергетического барьера u_{ij} между узлами i и j можно представить в виде суммы двух частей:

$$u_{ij} = u_0 + \delta u_{ij}, \quad (5.4)$$

где u_0 – средняя величина межузельного барьера; δu_{ij} – случайная добавка.

Подставив (5.3) и (5.4) в (5.2), в мультипликативном приближении (когда усреднения по энергиям барьеров и по распределению частиц предполагаются независимыми) получим следующее выражение для средней интенсивности переходов частицы в соседний узел [272]:

$$w_1 \approx c^{-1} v \exp(-u_0 \beta) \langle \exp(-\beta \delta u_{ij}) \rangle \langle \exp(\beta \epsilon_j) n_j (1 - n_i) \rangle. \quad (5.5)$$

Последний множитель, входящий в зависимость (5.5), был вычислен ранее [90] для случая упорядоченных решеточных систем и определялся соотношениями (3.101) и (3.102):

$$\langle \exp(\beta \epsilon_j) n_j (1 - n_i) \rangle = \exp(\beta \mu) P_1(0; 0). \quad (5.6)$$

Что касается первого усреднения, входящего в соотношение (5.5), то оно зависит от характера распределения случайной величины δu_{ij} . Так, например, при равномерном распределении высот межузельных барьеров в интервале $[-\epsilon_0; +\epsilon_0]$ плотность распределения вероятности определяется соотношением

$$\rho(\delta u_{ij}) = \begin{cases} (2\epsilon_0)^{-1}, & \text{если } -\epsilon_0 \leq \delta u_{ij} \leq \epsilon_0, \\ 0 & \text{в других случаях,} \end{cases} \quad (5.7)$$

и вычисление среднего приводит к результату

$$\langle \exp(-\beta \delta u_{ij}) \rangle = \int_{-\epsilon_0}^{\epsilon_0} \exp(-\beta x) \frac{1}{2\epsilon_0} dx = \frac{\text{sh}(\beta \epsilon_0)}{\beta \epsilon_0}. \quad (5.8)$$

Аналогично могут быть рассмотрены экспоненциальное и гауссовское распределения соответственно:

$$\rho(u_{ij}) = \frac{1}{u_0} \exp\left(-\frac{u_{ij}}{u_0}\right), \quad (5.9)$$

$$\rho(\delta u_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(\delta u_{ij})^2}{2\sigma^2}\right). \quad (5.10)$$

Подставив (5.5), (5.6) и (5.8) в (5.1), для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида на равномерно неупорядоченной решетке получим выражение

$$D_J = D_0 \exp(-\beta u_0) \frac{\exp(\beta \mu) P_1(0; 0) \text{sh}(\beta \epsilon_0)}{c \beta \epsilon_0}, \quad D_0 = \frac{z_1 a_1^2}{2d} v, \quad (5.11)$$

где $D_0 \exp(-\beta u_0)$ является коэффициентом диффузии ленгмюровского газа на упорядоченной решетке с высотой межузельного барьера, равной средней высоте u_0 случайных барьеров.

Полученное соотношение отличается от стандартного уравнения (3.106) для коэффициента диффузии решеточного флюида на упорядоченной решетке использованием понятия среднего барьера и множителем вида (5.8), учитывающим случайный характер распределения барьеров. При предельном переходе от неупорядоченной решетки к упорядоченной, т. е. при $\epsilon_0 \rightarrow 0$, $u_0 \rightarrow 0$, соотношение (5.11) переходит в (3.106).

Входящие в зависимость (5.11) равновесные значения химического потенциала μ , концентрации частиц c и вероятности $P_1(0; 0)$ могут быть найдены в различных приближениях, например в рамках диаграммного приближения (см. гл. 1, 2).

5.1.2. Алгоритм моделирования диффузионных процессов на неупорядоченных решетках

Моделирование диффузионных процессов в неупорядоченных решеточных системах может быть осуществлено с помощью стандартного алгоритма Метрополиса (см. подразд. 1.7). В рамках этого алгоритма для системы n частиц на N узлах случайным образом выбираются узел i , занятый частицей, и один из ближайших к нему узлов j . Если выбранный узел занят, то переход в него частицы невозможен, но попытка перехода учитывается при формировании шага по времени. Если же узел свободен, то переход частицы в него осуществляется с вероятностью

$$P_{ij} = \exp\{-\beta[\epsilon_0 + \delta u_{ij} - Js]\} / P_0, \quad (5.12)$$

где s – число ближайших соседей частицы, находящейся в исходном узле i . Если система статически неупорядоченная, случайные добавки к высотам межузельных барьеров δu_{ij} находятся для каждой траектории в начале процедуры моделирования для всех пар узлов и остаются неизменными, а в динамически неупорядоченной системе эти добавки определяются непосредственно перед вычислением вероятности перехода согласно принятому закону распределения. P_0 – нормировочный коэффициент, определяемый из условия $P_{ij} = 1$ для энергетически наиболее выгодного перехода частицы. Для решеточного флюида с межчастичным притяжением $P_0 = 1$, а для системы с отталкиванием между ближайшими соседями $P_0 = \exp[(z_1 -$

1)βJ]. При рассмотрении равномерно распределенных барьеров принято $u_0 = \varepsilon_0$.

Если случайно выбранное из диапазона $[0; 1]$ число $P_r > P_{ij}$, то переход частицы между узлами не осуществляется; в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры n раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Длина траектории составляла 50 000 МКШ. Дополнительные начальные 10 000 МКШ отводились на эквilibризацию системы и не учитывались в дальнейшем. Конечный результат получался путем усреднения по 1000 полученных таким образом траекторий.

Кинетический коэффициент диффузии D_I и коэффициент диффузии меченых атомов D_{tr} определяются по зависимости от времени средних квадратов смещения центра масс системы и отдельной частицы согласно соотношениям (3.25) и (3.30) соответственно, а коэффициент химической диффузии – по соотношению (3.27).

5.2. Диффузия на равномерно неупорядоченной одномерной решетке

5.2.1. Диффузия невзаимодействующего газа

Характерный вид зависимостей средних квадратов смещения индивидуальных частиц от времени для статически и динамически неупорядоченных одномерных систем представлен на рис. 5.1.

Первая из них (рис. 5.1, а) носит явно выраженный линейный характер и позволяет определить кинетический коэффициент диффузии согласно соотношению (3.25).

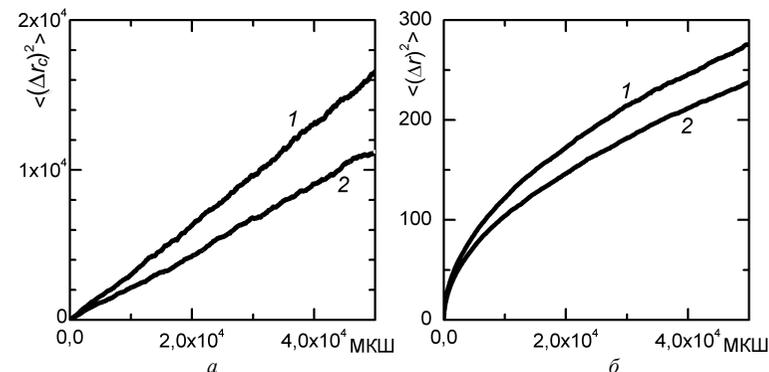


Рис. 5.1. Зависимость от времени в МКШ среднего квадрата смещения центра масс системы (а) и индивидуальных частиц (б) для динамически (1) и статически (2) неупорядоченной одномерной решеточной системы. $k_B T / (2\varepsilon_0) = 0,50$, $c = 0,3$

В то же время зависимость от времени среднего квадрата смещения отдельной частицы явно нелинейная как для статически, так и для динамически неупорядоченных систем. Это позволяет говорить об аномальной (суб)диффузии меченых атомов в таких системах. Соответствующий коэффициент субдиффузии может быть определен путем аппроксимации полученной зависимости соотношением

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = D_{\text{sub}} t^\gamma. \quad (5.13)$$

Проведенные вычисления позволили сделать вывод, что показатель степени γ для всех температур и не слишком малых концентраций ($c > 0,05$) равен 0,5, что соответствует имеющимся литературным данным [277–282].

На рис. 5.2 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного газа на статически и динамически неупорядоченных одномерных решетках [272].

Сопоставление результатов аналитических расчетов и компьютерного моделирования показало, что соотношение (5.11) адекватно описывает процесс диффузии

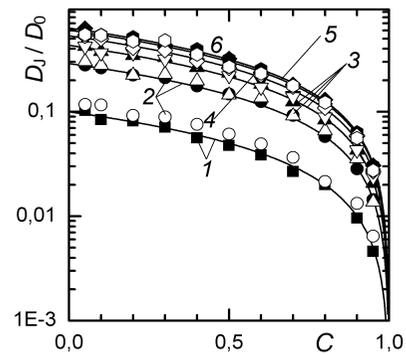


Рис. 5.2. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации. Темными и светлыми символами представлены результаты компьютерного моделирования динамически и статически неупорядоченных систем соответственно. Линиями изображены результаты аналитического расчета коэффициента диффузии согласно соотношениям (5.11). $k_B T / (2ε_0) = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5); 1,0 (6)

решеточного газа на динамически неупорядоченной решетке. В случае же статически неупорядоченной решетки соотношение (5.11) приводит к завышенным значениям для кинетического коэффициента диффузии, что особенно заметно при низких температурах (группа кривых 2 на рис. 5.2 – темные и светлые кружки соответственно). С ростом температуры различие между динамически и статически неупорядоченными решетками уменьшается. Отмеченное обстоятельство объясняется тем, что в случае статической неупорядоченности исходная решетка оказывается разделенной на части энергетическими барьерами, чья высота существенно выше средней. Относительно большая высота этих барьеров затрудняет переход частиц между отдельными частями решетки, что и проявляется в уменьшении коэффициента диффузии. С ростом температуры увеличивается энергия частиц и, следовательно, снижается влияние высоты барьера на их диффузию. Очевидно, что соотношение (5.11) не учитывает разделения решетки на подсистемы и не может использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии для статически неупорядоченных систем при достаточно низких температурах. При низких температурах мультипликативное приближение становится не корректным.

На рис. 5.3, а представлена зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры на динамически неупорядоченной решетке.

невзаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной решетке. В случае же статически неупорядоченной решетки соотношение (5.11) приводит к завышенным значениям для кинетического коэффициента диффузии, что особенно заметно при низких температурах (группа кривых 2 на рис. 5.2 – темные и светлые кружки соответственно). С ростом температуры различие между динамически и статически неупорядоченными решетками уменьшается.

Отмеченное обстоятельство объясняется тем, что в случае статической неупорядоченности

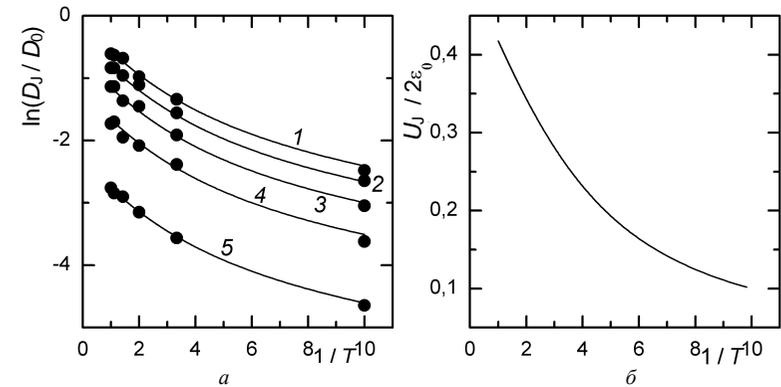


Рис. 5.3. Зависимость от обратной температуры: а – логарифма кинетического коэффициента диффузии для случая невзаимодействующего решеточного флюида на одномерной динамически неупорядоченной решетке; б – энергии активации кинетической диффузии. $c = 0,10$ (1); 0,30 (2); 0,50 (3); 0,70 (4); 0,90 (5). Точками представлены результаты моделирования, линиями – аналитических расчетов

Зависимость коэффициента кинетической диффузии от обратной температуры носит неаррениусовский характер. Отклонение от аррениусовского поведения обусловлено в первую очередь влиянием флуктуаций энергии барьеров, что приводит к появлению гиперболического синуса в соотношении (5.11).

Энергия активации для рассматриваемой системы может быть определена путем дифференцирования логарифма кинетического коэффициента диффузии по обратной температуре согласно соотношению (3.103). В случае невзаимодействующих частиц энергия активации не зависит от их концентрации, а ее зависимость от обратной температуры представлена на рис. 5.3, б. С ростом температуры энергия активации увеличивается, так как при этом частицы способны чаще преодолевать более высокие межузельные барьеры.

Коэффициент D_{sub} при t^{γ} в соотношении (5.13) логично называть коэффициентом субдиффузии меченых атомов. Его размерность, согласно уравнению (5.13), отличается от размерности обычных коэффициентов диффузии. Коэффициенты субдиффузии, найденные путем аппроксимации результатов МКМ согласно соотношению (5.13) при $\gamma = 0,5$, представлены в единицах $D_{sub}^0 = a^2 \sqrt{v}$ на рис. 5.4 для случая динамически и статически неупорядоченных систем.

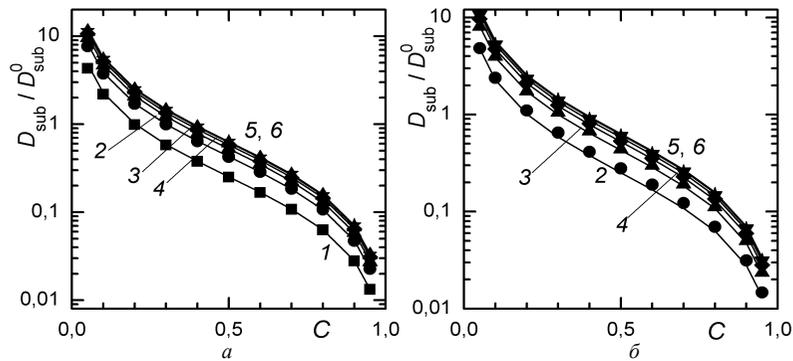


Рис. 5.4. Зависимость коэффициента субдиффузии от концентрации на динамически (а) и статически (б) неупорядоченной одномерной решетке. Точки – результаты МКМ, линии – аналитические результаты согласно уравнению (5.14). $k_B T / 2\varepsilon_0 = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5); 1,0 (6)

Выражение для коэффициента субдиффузии на однородной одномерной решетке рассматривалось в работах [277–280] и его обобщение для учета равномерно неупорядоченных барьеров в соответствии с соотношениями (5.5) и (5.8) может быть представлено в виде

$$D_{\text{sub}} / D_{\text{sub}}^0 = 2(1-c)\sqrt{\Gamma_0} / c, \quad \Gamma_0 = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_0)\text{sh}(\beta\varepsilon_0)}{2\pi\beta\varepsilon_0}. \quad (5.14)$$

Уменьшение коэффициента субдиффузии с увеличением концентрации обусловлено блокирующим эффектом со стороны других частиц, что хорошо отражается уравнением (5.14). В целом уравнение (5.14) согласуется с результатами МКМ для модели динамических барьеров, тогда как в модели статических барьеров коэффициенты субдиффузии в рассмотренном температурном интервале оказываются на 5–10% меньше, причем различие уменьшается с увеличением температуры. Γ_0 в пределе высоких температур равно $1/\sqrt{\pi}$ и быстро уменьшается, как $\sqrt{k_B T / 2\pi\varepsilon_0}$ при низких температурах.

5.2.2. Влияние характера межчастичного взаимодействия

Приведенные выше результаты получены для случая не взаимодействующего решеточного флюида. Представляет интерес рассмотрение влияния межчастичного взаимодействия ближайших соседей на диффузионные свойства неупорядоченной системы.

Для аналитического расчета кинетического коэффициента диффузии по соотношению (5.11) необходимо определить химический потенциал и вероятности двум ближайшим узлам быть вакантными. Для одномерных систем квазихимическое приближение становится точным. Отбрасывая в соотношениях (2.2) и (2.6) слагаемые, содержащие диаграммные вклады d , и принимая во внимание нормировочные соотношения (2.7), можно записать

$$\beta\mu = \ln \frac{c}{1-c} - z_1 \ln \frac{Y-c}{1-c}, \quad P(0;0) = 1 - 2c + c^2(1-c) \frac{W}{Y(Y-c)}, \quad (5.15)$$

где

$$Y = 0,5 \left(1 + \sqrt{1 + 4c(1-c)(W-1)} \right), \quad W = \exp(-\beta J), \quad (5.16)$$

J – энергия взаимодействия ближайших соседей.

Моделирование выполнено при $J = \pm\varepsilon_0$. Отрицательное значение параметра взаимодействия соответствует системе с притяжением между частицами, а положительное – с отталкиванием.

На рис. 5.5 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии с притяжением (а) и отталкиванием (б) между ближайшими соседями на динамически неупорядоченной решетке. Из сопоставления результатов МКМ и аналитических расчетов следует, что, как и для не взаимодействующих одномерных систем, соотношения (5.11), (5.15), (5.16) позволяют определять кинетический коэффициент диффузии с высокой степенью точности.

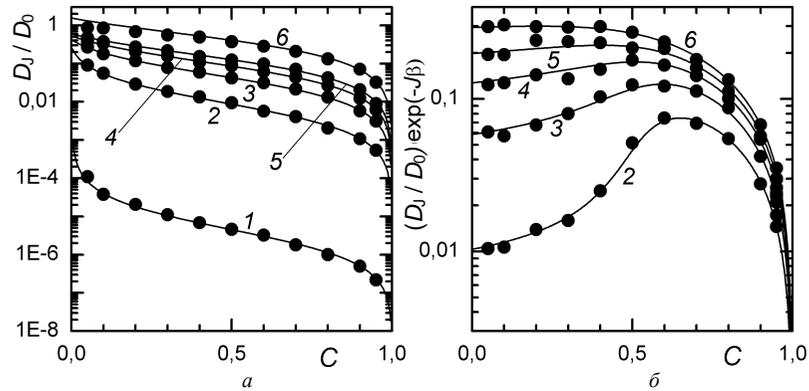


Рис. 5.5. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации. Точки представлены результаты МКМ, линиями – аналитических расчетов. $T = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5); 1,2 (6): *a* – решеточный газ с межчастичным притяжением; *б* – решеточный газ с межчастичным отталкиванием

Кинетический коэффициент диффузии для систем с отталкиванием между частицами существенно больше, чем для систем с притяжением при тех же условиях, поскольку межчастичное взаимодействие в последнем случае стремится сгруппировать частицы в единый кластер и тем самым снижает подвижность частиц. Наличие максимума в зависимости коэффициента диффузии от концентрации для систем с межчастичным отталкиванием (см., например, кривую 2 на рис. 5.5, *б*) объясняется тем, что в рассматриваемой системе имеют место две противоположные по своему влиянию на диффузионные характеристики тенденции: с одной стороны, при увеличении числа частиц возрастает роль взаимодействия, которое в системах с межчастичным отталкиванием, как отмечено выше, приводит к увеличению коэффициента диффузии; с другой стороны, при увеличении числа частиц уменьшается количество вакансий, что приводит к снижению рассматриваемого коэффициента. В системе с притяжением и блокировка узлов, и межчастичное взаимодействие приводят к снижению коэффициента диффузии, вследствие чего он монотонно уменьшается с увеличением концентрации частиц.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от температуры носит почти линейный характер, что позволяет оценить среднюю энергию активации изучаемых систем. Как и

следовало ожидать, характер зависимости энергии активации от концентрации для двух систем оказывается принципиально разным. Для системы с притяжением (рис. 5.6, *a*) рост концентрации приводит к увеличению активационного барьера, поскольку взаимодействие между частицами понижает энергию частицы в узле. Для системы с отталкиванием межчастичное взаимодействие, напротив, повышает энергию частицы в узле и, следовательно, снижает активационный барьер. При этом отрицательные значения энергии активации объясняются тем, что на рис. 5.6 представлена только часть энергии активации, обусловленная межчастичным взаимодействием, и не учтены узловые потенциалы.

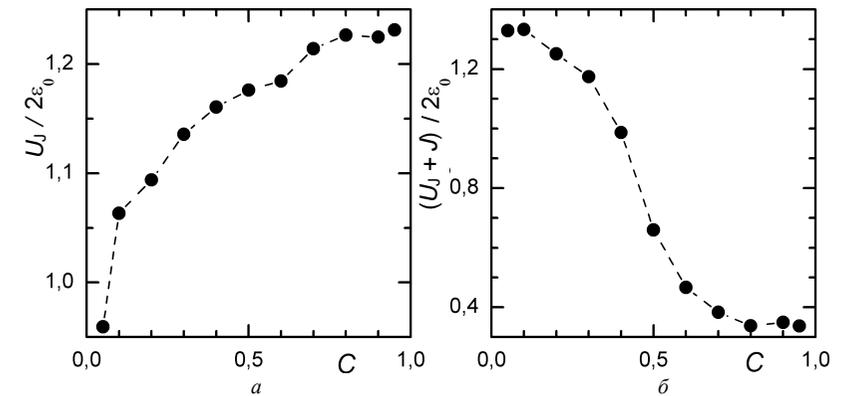


Рис. 5.6. Зависимость энергии активации кинетического коэффициента диффузии от концентрации для решеточного флюида с межчастичным притяжением (*a*) и отталкиванием (*б*)

Что же касается диффузии меченых атомов, то, как и в случае системы невзаимодействующих частиц, зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени является нелинейной и может быть аппроксимирована степенной функцией вида $\langle(\Delta r)^2\rangle = D_{\text{sub}}\sqrt{t}$, что позволяет интерпретировать D_{sub} как коэффициент субдиффузии меченых атомов. Зависимость коэффициента субдиффузии от концентрации представлена на рис. 5.7.

Характерной особенностью представленных зависимостей является наличие при низкой температуре ($k_B T / J = 0,3$) локального

минимума в зависимости коэффициента субдиффузии меченых атомов от концентрации при межчастичном отталкивании.

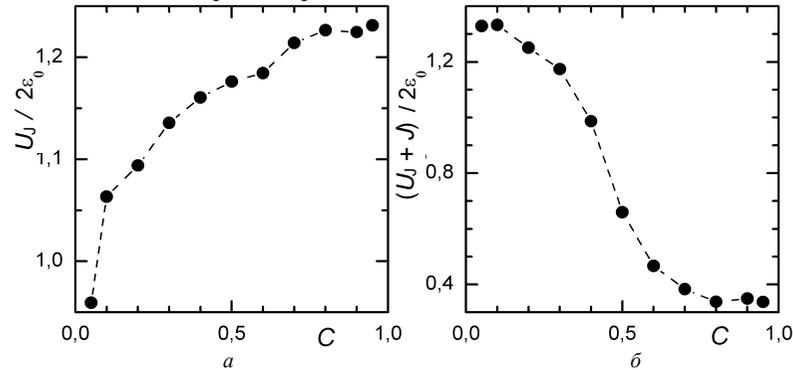


Рис. 5.7. Зависимость аномального коэффициента диффузии меченых атомов от концентрации для решеточного флюида с межчастичным притяжением (а) и отталкиванием (б). $k_B T / J = 0,1$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5); 1,2 (6)

Из сопоставления рис. 5.5 и 5.7 следует, что характер межчастичного взаимодействия оказывает существенно меньшее влияние на температурную зависимость коэффициентов субдиффузии по сравнению с кинетическими коэффициентами диффузии.

Температурная зависимость коэффициента субдиффузии носит сложный неаррениусовской характер.

5.2.3 Предел низких концентраций

Выше было отмечено, что диффузия меченых атомов в одномерной системе носит аномальный характер, при котором $\langle(\Delta r)^2\rangle \sim t^{0.5}$. Вместе с тем хорошо известно, что средний квадрат смещения одиночной частицы на одномерной решетке при не очень малых временах пропорционален времени: $\langle(\Delta r)^2\rangle \sim t$. В связи с этим представляется интересным рассмотреть изменение вида функциональной зависимости от времени среднего квадрата смещения меченой частицы при увеличении концентрации частиц начиная с предельно низких значений.

Среднее расстояние между частицами в одномерной системе равно c^{-1} . Поэтому при $c \ll 1$ время, в течение которого частица «не ощущает» присутствия других частиц и ее средний квадрат смещения пропорционален времени, определяется соотношением $\tau_c \sim c^{-2}$.

Аналогичное заключение на основе достаточно сложных вычислений сделано в работе [280]. Однако ввиду флуктуаций межчастичных расстояний линейная зависимость среднего квадрата смещения частицы будет наблюдаться лишь при существенно меньших временах порядка $\tau_{\text{лин}} \sim c^{-1}$,

а наступление предельного субдиффузионного режима $\langle(\Delta r)^2\rangle \sim t^{0.5}$ следует ожидать при $\tau_{\text{субдиф}} \sim c^{-3}$.

На рис. 5.8 представлена зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло, для случая ленгмюровского решеточного газа на одномерной решетке при нулевой величине межузельных барьеров. При этом моделировалась система, содержащая 10^5 решеточных узлов и 100 частиц, распределенных по этим узлам. Таким образом, концентрация частиц была равна 10^{-3} . Каждая диффузионная траектория состояла из 10^7 шагов алгоритма Монте-Карло, из которых первых 10^4 шагов отводились на эквilibризацию системы. Окончательный результат получался путем усреднения 5000 диффузионных траекторий.

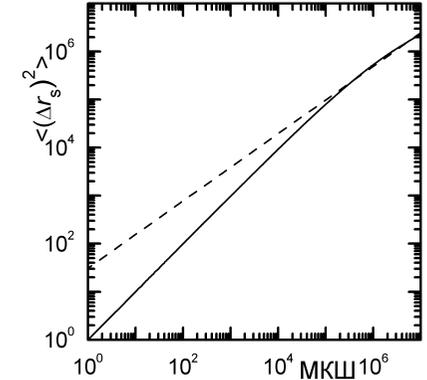


Рис. 5.8. Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло, при $c = 0,001$. Пунктиром показана зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle \sim t^{0.7}$

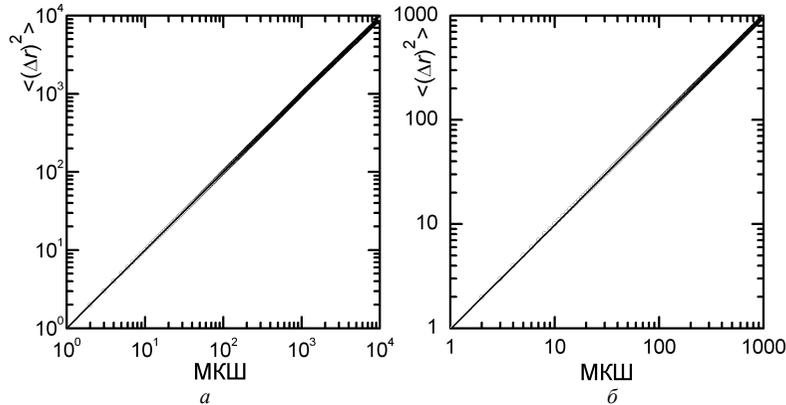


Рис. 5.9. Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло, при $c = 0,001$. Первые 10^4 (а) и 10^3 (б) шагов алгоритма моделирования

Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени, как и следовало ожидать, не может быть аппроксимирована степенной зависимостью $\langle(\Delta r)^2\rangle \sim t^\gamma$ с постоянным показателем степени γ . На временном интервале 10^5 – 10^7 МКШ ($\sim c^{-2}$) показатель степени $\gamma \cong 0,7$ является средним между предельными значениями 1 и 0,5. На первых 1000 (c^{-1}) и 10 000 шагах (рис. 5.9) показатели степени γ равны 1,001 и 0,97 соответственно. Полученные результаты согласуются с приведенными выше оценками.

5.3. Диффузия на двух- и трехмерных динамически неупорядоченных решетках

Выше было показано, что соотношение (5.11) позволяет с высокой степенью точности определять коллективные диффузионные характеристики динамически неупорядоченных одномерных систем. Представляет интерес рассмотрение диффузионных свойств двух- и трехмерных систем. Коэффициенты диффузии определяются в процессе моделирования по методу Монте-Карло по зависимости от времени среднего квадрата смещения центра масс системы (кинетический коэффициент диффузии D_j) или отдельной частицы (коэффициент диффузии меченых атомов D_{tr}).

5.3.1. Решеточный флюид на плоской квадратной решетке

Результаты моделирования [283] не взаимодействующего решеточного флюида на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке представлены на рис. 5.10. Аналитические вычисления кинетического коэффициента диффузии выполнены с помощью соотношения (5.11), а коэффициент диффузии меченых атомов вычислен согласно соотношению Даркена

$$D_{tr} = f_t(c)D_j, \quad (5.17)$$

где $f_t(c)$ – корреляционный фактор, для которого использовано соотношение для не взаимодействующего решеточного флюида на упорядоченной плоской квадратной решетке [136]

$$f_t(c) = 1 - \frac{2c}{6 - c - \xi(2 - c)}, \quad (5.18)$$

где $\xi = 10\,440 / 9443$.

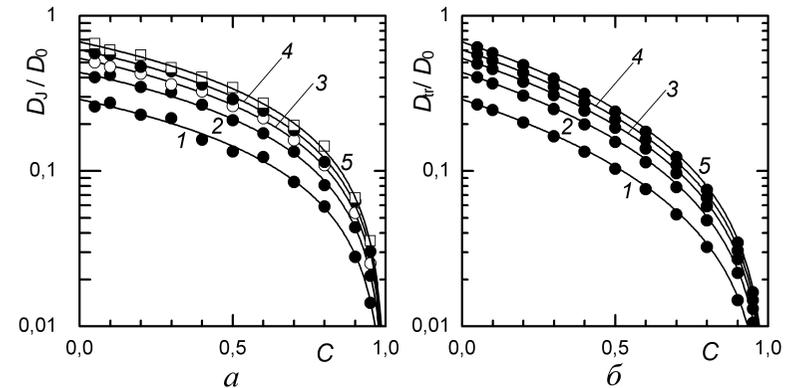


Рис. 5.10. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии (а) и коэффициента диффузии меченых атомов (б). $T = 0,30$ (1); 0,50 (2); 0,70 (3); 0,90 (4); 1,20 (5). Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – аналитических расчетов согласно соотношениям (5.11) и (5.18)

Приведенные результаты показывают, что соотношения (5.11) и (5.18) с высокой точностью отражают поведение индивидуальных и коллективных диффузионных характеристик частиц системы.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии (рис. 5.11)

носит в целом аррениусовский характер с энергией активации, приблизительно равной $\frac{1}{3}$.

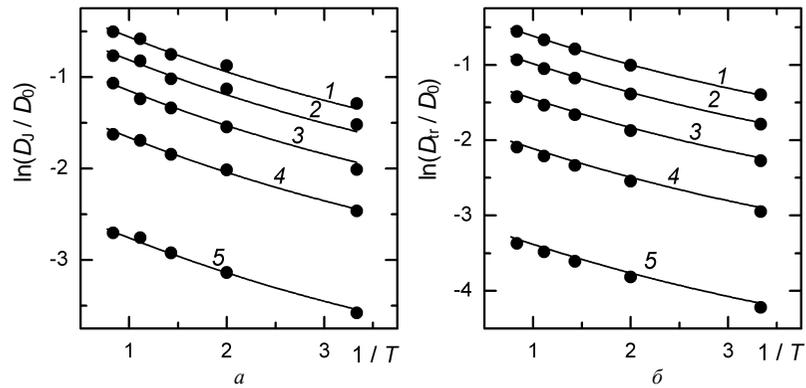


Рис. 5.11. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии (а) и коэффициента диффузии меченых атомов (б) при $c = 0,10$ (1); 0,30 (2); 0,50 (3); 0,70 (4); 0,90 (5). Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – аналитических расчетов согласно соотношениям (5.11) и (5.18)

Как известно, взаимодействие между частицами при определенных условиях приводит к фазовым переходам, что привносит дополнительные особенности в поведение коэффициентов диффузии. На рис. 5.12 представлена зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации при различных температурах.

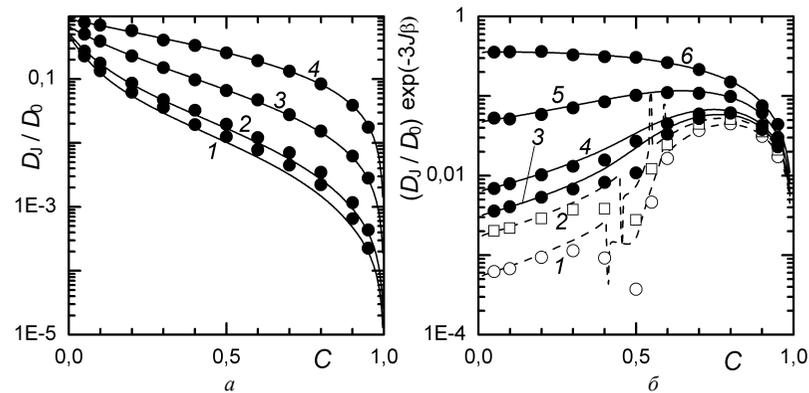


Рис. 5.12. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации в

системах с межчастичным притяжением (а) или отталкиванием (б). Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП (а) и ССДП (б). $a - T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4); $b - T/T_c = 0,8$ (1); 0,95 (2); 1,05 (3); 1,2 (4); 2,0 (5); 6,0 (6)

Точность соотношения (5.11) уменьшается при понижении температуры. В системах с межчастичным отталкиванием расхождение результатов обусловлено возникновением упорядоченного состояния решеточного газа, когда эффекты памяти становятся существенными [90].

Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры является приблизительно линейной в обоих случаях. Это позволяет оценить среднюю энергию активации диффузионных процессов (рис. 5.13).

Как и в других случаях, в системах с межчастичным притяжением энергия активации увеличивается с ростом концентрации. В системах с межчастичным отталкиванием наблюдается максимум энергии активации при концентрации 0,5, обусловленный упорядочением расположения частиц и, как следствие, возникающими при этом затруднениями в их перемещении, усиливающимися при понижении температуры.

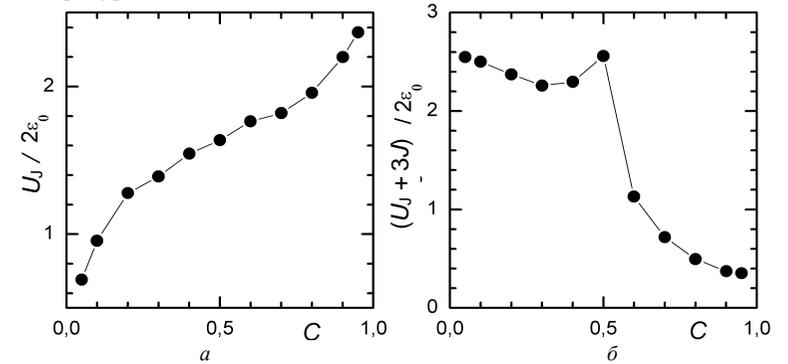


Рис. 5.13. Зависимость от концентрации энергии активации кинетической диффузии системы с притяжением (а) и отталкиванием (б)

Зависимость коэффициента диффузии меченых атомов от концентрации представлена на рис. 5.14.

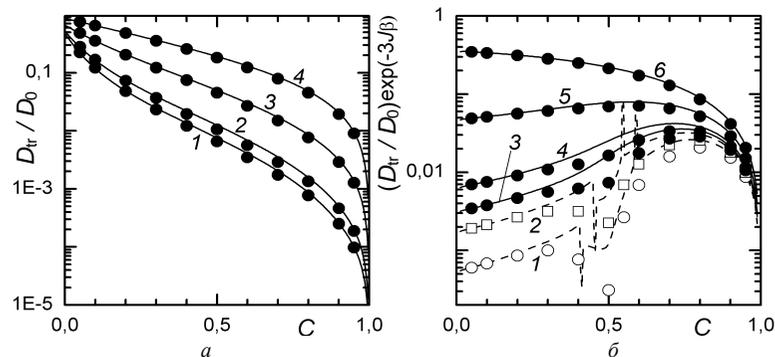


Рис. 5.14. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов для системы с межчастичным притяжением (а) и отталкиванием (б): $a - T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4); $b - T/T_c = 0,8$ (1); 0,95 (2); 1,05 (3); 1,2 (4); 2,0 (5); 6,0 (6)

Сопоставление результатов моделирования и аналитических вычислений показывает, что выражение для корреляционного фактора (5.18) применимо и при наличии взаимодействия. Имеющее место расхождение результатов для систем с отталкиванием обусловлено, как и в случае кинетического коэффициента диффузии, влиянием макроскопической упорядоченности системы и, как следствие, эффектов памяти на миграцию частиц.

В целом можно отметить, что наличие динамической неупорядоченности в системе не приводит к качественным изменениям диффузионных свойств решеточного флюида на плоской квадратной решетке.

5.3.2. Решеточный флюид на простой кубической решетке

Аналогичным образом может быть рассмотрена и диффузия частиц на неупорядоченной простой кубической решетке. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации представлена на рис. 5.15.

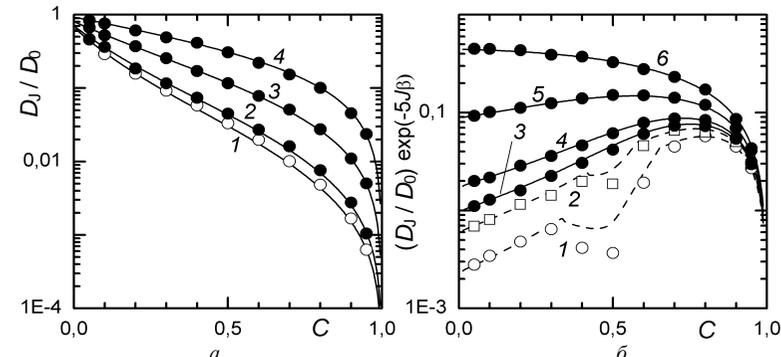


Рис. 5.15. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на простой кубической решетке. Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП (а) и ССДП (б). $a - T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 6,0 (4); $b - T/T_c = 0,8$ (1); 0,95 (2); 1,05 (3); 1,2 (4); 2,0 (5); 6,0 (6)

Сопоставление результатов аналитических расчетов и моделирования показывает, что, как и в случае решеточного флюида на квадратной решетке, соотношение (5.11) в сочетании с диаграммным приближением позволяет определять диффузионные характеристики с достаточной степенью точности при наличии как притяжения, так и отталкивания между частицами системы. Расхождения между результатами моделирования и аналитических расчетов имеют место лишь в области существования в системе упорядоченной фазы и, как было отмечено выше, обусловлены эффектами памяти. Расхождения результатов в случае трехмерных систем являются меньшими по сравнению с двухмерными, что обусловлено общей тенденцией улучшения результатов приближенных подходов при увеличении размерности пространства и числа ближайших соседей.

Зависимость коэффициента диффузии меченых атомов от концентрации (рис. 5.16) в целом повторяет общий ход коэффициента кинетической диффузии как с качественной, так и с количественной точек зрения. В частности, наиболее характерной особенностью является резкое уменьшение коэффициента диффузии в области существования упорядоченной фазы.

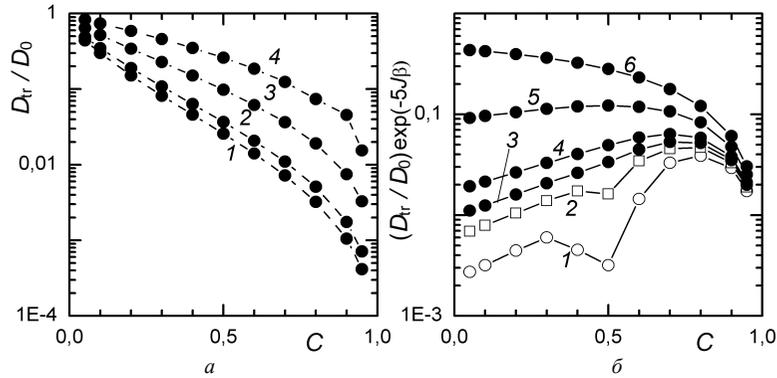


Рис. 5.16. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атом в случае системы с притяжением (а) и отталкиванием (б): а – $T/T_c = 1,05$ (1); 1,2 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); б – $T/T_c = 0,8$ (1); 0,95 (2); 1,05 (3); 1,2 (4); 2,0 (5); 6,0 (6)

Таким образом, подводя итог рассмотрению решеточного флюида на динамически неупорядоченных решетках, можно сделать вывод, что соотношение (5.11) позволяет определять с высокой точностью диффузионные характеристики решеточных флюидов во всем диапазоне изменения температур и концентраций за исключением области существования в системе упорядоченной фазы.

5.4. Диффузионные свойства плоских статически неупорядоченных решеток

5.4.1. Квадратная решетка

В подразд. 5.2.1 показано, что соотношение (5.11) не может быть использовано для определения коэффициентов диффузии в случае одномерных систем со статической неупорядоченностью, поскольку не учитывает разбиение исходной системы на отдельные подсистемы барьерами большой величины. В этой связи представляется интересным рассмотреть диффузию частиц на статически неупорядоченных решетках более высокой размерности.

На рис. 5.17 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного газа на статически неупорядоченной плоской квадратной

решетке.

Сопоставление результатов компьютерного моделирования и аналитических расчетов (рис. 5.17, а) для изотермы $k_B T / 2\epsilon_0 = 0,30$ показало, что, как и в случае соответствующих одномерных систем, соотношение (5.11) дает завышение значения для кинетического коэффициента диффузии (кривая 1). В то же время стандартная зависимость (3.101) для упорядоченных решеток при учете среднего значения ϵ_0 высот случайных барьеров

$$D_j = D_0 \exp(-\beta\epsilon_0) \frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0) \quad (5.19)$$

обеспечивает правильное значение (кривая 2) кинетического коэффициента диффузии [284].

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации при различных температурах приведена на рис. 5.17, б.

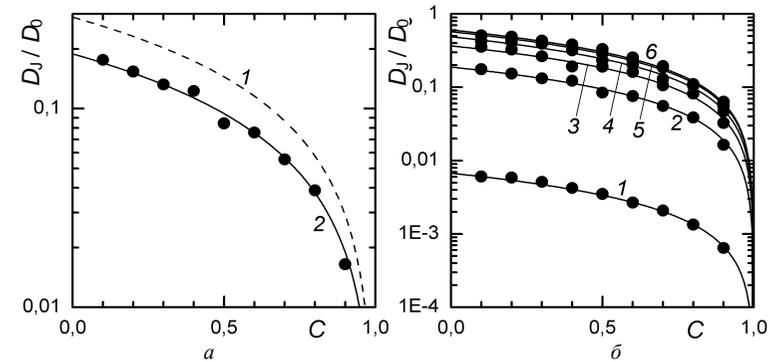


Рис. 5.17. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного газа на статически неупорядоченной КВ решетке: а – $T = 0,30$; точками представлены результаты МКМ; линиями 1 и 2 – аналитические результаты, вычисленные в соответствии с соотношениями (5.11) и (5.19) соответственно; б – $T = 0,10$ (1); 0,30 (2); 0,50 (3); 0,70 (4); 0,90 (5); 1,00 (6). Линиями представлены результаты использования соотношения (5.19), точками – результаты МКМ

На рис. 5.18 представлена зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры, найденная при различных концентрациях частиц и носящая линейный характер, что позволяет оценить величину энергии активации коллективной диффузии U_j , аппроксимируя результаты МКМ функцией вида

$$\ln D_j / D_0 = -U_j / k_B T + b. \quad (5.20)$$

Зависимость энергии активации от концентрации представлена на рис. 5.19, который иллюстрирует, что эта энергия испытывает незначительные флуктуации относительно ε_0 . Такие флуктуации обусловлены в первую очередь статистическими погрешностями самой процедуры моделирования, которые могут быть уменьшены, если увеличить количество траекторий, по которым выполняется усреднение.

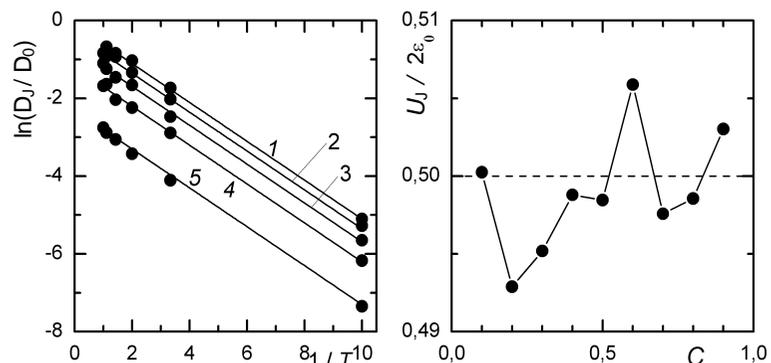


Рис. 5.18. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной КВ решетке. $c = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5)

Рис. 5.19. Зависимость средней энергии активации кинетической диффузии от концентрации

Зависимости одночастичного коэффициента диффузии меченых атомов от концентрации и температуры представлены на рис. 5.20, 5.21, где также приведены аналитические оценки по соотношению (5.17) с корреляционным фактором вида (5.18).

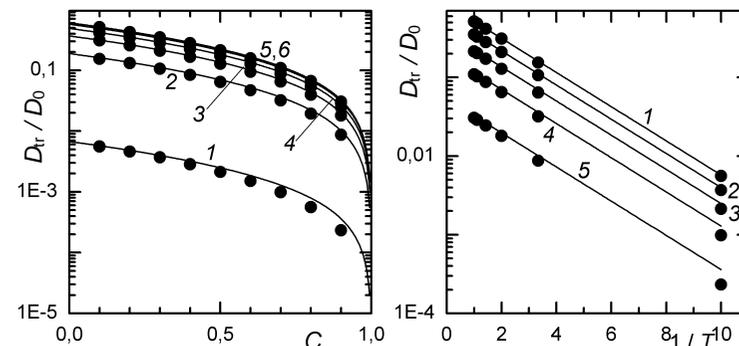


Рис. 5.20. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного газа. $T = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5); $1,00$ (6)

Рис. 5.21. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии. $c = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5)

Как и в случае коллективной диффузии, можно отметить хорошее соответствие результатов моделирования и аналитических расчетов. При этом зависимость логарифма коэффициента диффузии меченых атомов от обратной температуры близка к линейной, что позволяет вести речь об аррениусовском характере диффузионного процесса и оценить его энергию активации. Зависимость последней от концентрации представлена на рис. 5.22.

В отличие от коллективной кинетической диффузии, для которой энергия активации постоянна и равна средней высоте межузельного барьера (рис. 5.19), для одночастичной диффузии имеет место незначительный монотонный рост энергии активации, обусловленный увеличением числа заблокированных решеточных узлов при увеличении концентрации частиц.

Отмеченное выше поведение кинетического коэффициента диффузии может быть интерпретировано с точки зрения теории

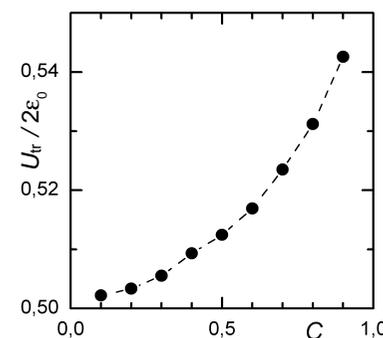


Рис. 5.22. Зависимость энергии активации диффузии меченых атомов от концентрации

перколяции. Как известно, порог перколяции p_c в случае задачи связей на квадратной решетке [285] равен 0,5. Применительно к исследуемой системе это означает, что, поскольку при равномерно распределенных барьерах ровно их половина имеет высоту, меньше средней высоты ϵ_0 , в системе образуется перколяционный кластер из межузельных барьеров с высотой, не превосходящей среднего значения.

При низких температурах частицы предпочитают двигаться вдоль такого кластера [286, 287], поскольку преодоление более высоких барьеров намного менее вероятно, поэтому энергия активации также определяется максимальным значением энергии вдоль перколяционного пути, т. е. равна ϵ_0 . При высоких температурах ($\beta\epsilon_0 \ll 1$) уравнение (5.11) также сводится к соотношению (5.19), что и обеспечивает применимость последнего во всем интервале температур.

5.4.2. Треугольная и шестиугольная решетки

Квадратная решетка уникальна в том отношении, что при равномерном распределении энергии барьеров порог перколяции и средняя энергия барьеров ϵ_0 совпадают. Для треугольной и шестиугольной (пчелиносотовой) решеток порог перколяции (по задаче связей) u_p составляет $0,6946\epsilon_0$ и $1,3054\epsilon_0$ соответственно [285].

Результаты компьютерного моделирования, представленные на рис. 5.23, а, показывают, что даже при достаточно низкой температуре $k_B T / 2\epsilon_0 = 0,2$ отсутствует соответствие как приближению перколяционного пути

$$D_J = D_0 \exp(-\beta u_p) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0), \quad (5.21)$$

так и, естественно, соотношению (5.19).

Это связано с тем, что приближение перколяционного пути применимо лишь при предельно низких температурах $k_B T / \epsilon_0 \ll 0,1$, в тоже время высокотемпературное приближение становится справедливым уже при температуре $k_B T \geq \epsilon_0$. При промежуточных температурах $0,2 \leq k_B T / 2\epsilon_0 \leq 0,5$ следует использовать интерполяционную формулу [288]

$$D_J = D_0 \exp(-\beta u) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0), \quad (5.22)$$

где

$$u = \eta u_p + (1 - \eta) \epsilon_0, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad (5.23)$$

причем коэффициент η изменяется от единицы при предельно низких до нуля при высоких температурах. При рассматриваемых ниже промежуточных температурах $0,2 \leq k_B T / 2\epsilon_0 \leq 0,5$ удовлетворительные результаты обеспечиваются значением $\eta = 0,5$. Вместе с тем для квадратной решетки $u = u_p = \epsilon_0$ и соотношение (5.22) переходит в (5.19) вне зависимости от значения коэффициента η .

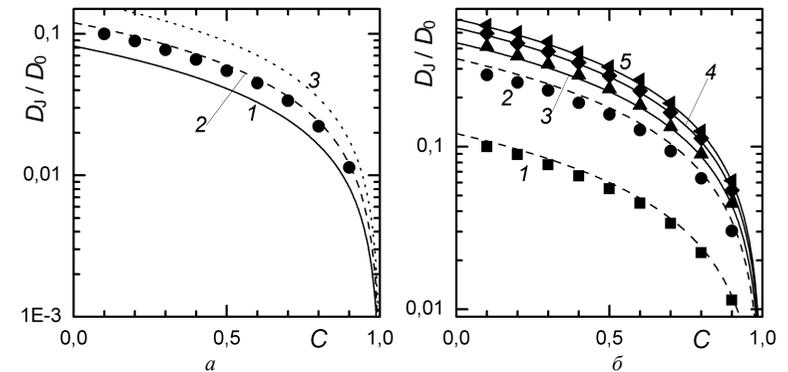


Рис. 5.23. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской треугольной решетке: а – $T = 0,20$; точками представлены результаты МКМ; 1, 2 и 3 – аналитические результаты, вычисленные в соответствии с соотношениями (5.19), (5.22) при $\eta = 0,5$ и (5.21) соответственно; б – $T = 0,2$ (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4); 1,0 (5). Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (5.22) при $\eta = 0,5$ (кривые 1 и 2) и соотношения (5.19) (кривые 3–5)

Следует также отметить, что при температурах $k_B T \gg \epsilon_0$ формулы (5.19) и (5.22) приводят к практически одинаковым результатам.

Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры является приблизительно линейной (рис. 5.24), а средняя энергия активации (рис. 5.25), как и в случае решеточного газа на плоской квадратной решетке, испытывает небольшие флуктуации вокруг среднего значения

[289]. Вычисление этого среднего значения дает результат $0,8547\epsilon_0$, что менее чем на 1% отличается от значения $0,847\epsilon_0$, даваемого соотношением (5.23) при $\eta = 0,5$.

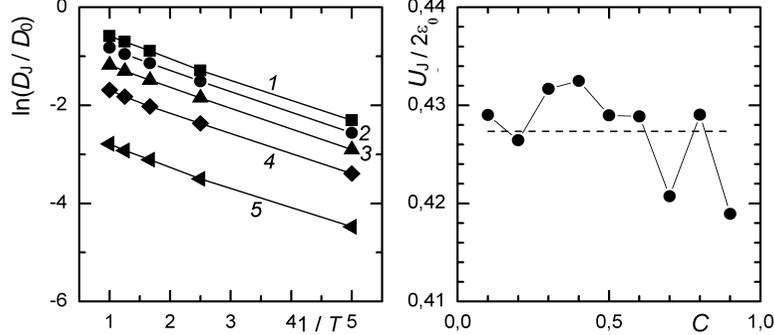


Рис. 5.24. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской треугольной решетке. $c = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5)

Рис. 5.25. Зависимость средней энергии активации кинетической диффузии от концентрации

Аналогичные результаты получены также и для лангмюровского решеточного флюида на пчелиносотовой решетке (рис. 5.26–5.28), для которого средняя энергия активации оказалась равной $1,140\epsilon_0$, что может быть сопоставлено со значением $1,153\epsilon_0$, следующим из соотношения (5.27).

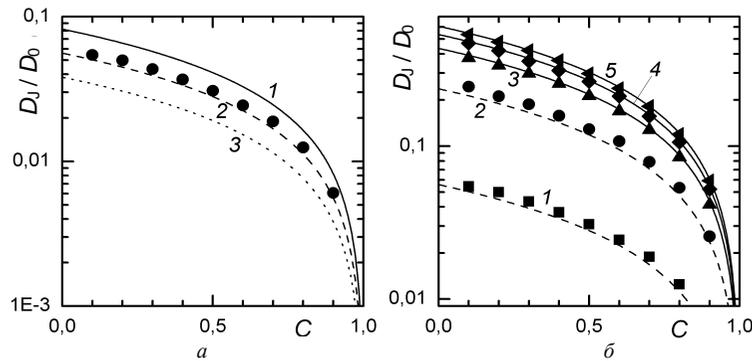


Рис. 5.26. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии

не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской шестиугольной решетке: $a - T = 0,20$; точками представлены результаты МКМ; 1, 2 и 3 – аналитические результаты, вычисленные в соответствии с соотношениями (5.19), (5.22) при $\eta = 0,5$ и (5.21) соответственно; $b - T = 0,2$ (1); $0,4$ (2); $0,6$ (3); $0,8$ (4); $1,0$ (5). Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (5.22) при $\eta = 0,5$.

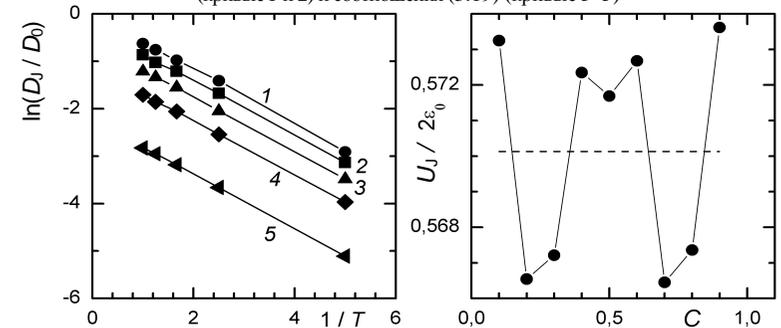


Рис. 5.27. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской шестиугольной решетке. $c = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5)

Рис. 5.28. Зависимость средней энергии активации кинетической диффузии от концентрации

Подводя итог, можно отметить, что в качественном отношении диффузия лангмюровского флюида на статически неупорядоченных решетках не отличается от диффузии на упорядоченных решетках, однако количественные отличия определяются как средним значением высот барьеров, так и геометрическими особенностями решеток, находящимися отражение в значениях порога перколяции.

Поскольку при равномерном распределении барьеров порог перколяции не очень существенно отличается от среднего значения энергий барьеров, уже при температурах $k_B T = 0,5\epsilon_0$ и выше кинетические коэффициенты диффузии оказываются близкими к таковым для соответствующих решеток с регулярно распределенными барьерами средней высоты. При очень низких температурах высоты регулярных эквивалентных барьеров определяются порогами перколяции.

5.5. Многоуровневая модель переноса электронов в наноструктурированных солнечных элементах и электродных материалах

5.5.1. Строение наноструктурированных солнечных элементов

В настоящее время для новых классов солнечных элементов и электродов используются пространственно неоднородные смеси, состоящие из наноразмерных элементов. Такие ячейки, состоящие из полупроводниковых наночастиц, редокс-электролитов, проводящих полимеров и фотоактивных органических молекул, являются перспективными ввиду высокой работоспособности материалов, и существует надежда создания дешевых и разнообразных фотоэлектрических преобразователей.

Солнечные элементы на основе красителей (СЭОК) представляют собой гетерогенные солнечные элементы [290], в которых возбужденная солнечным светом молекула красителя является источником электронов, передающих энергию химического возбуждения нанокристаллическому диоксиду титана (TiO_2), и восстанавливается с помощью редокс-частиц жидкого электролита (например, I_3^-/I). Помимо высокой эффективности таких материалов по отношению к фотоэлектрическим процессам, СЭОК рассматриваются как модели гетерогенных фотоэлектрических преобразователей, в которых различные фазы являются взаимопроницаемыми и, вместе с тем, физически разделенными.

Подобные гетерогенные системы широко исследуются, поскольку они обеспечивают огромную внутреннюю поверхность раздела носителей электричества, участвующих в процессах фотовозбуждения, транспорта электронов и восстановления фотоактивных материалов. Для повышения эффективности преобразования важно обеспечить пространственное разделение заряженных частиц различной природы с помощью создания независимых и селективных наноразмерных каналов переноса. Поэтому исследование таких характеристик, как коэффициенты диффузии, время жизни и диффузионная длина, является необходимым условием для понимания принципов функционирования этих систем и разработки мероприятий по повышению их эффективности.

Для экспериментального исследования упомянутых выше характеристик существует ряд методик, таких как спектроскопия

модулированного по интенсивности фототока, спектроскопия модулированного по интенсивности фотонапряжения, электрохимическая импедансная спектроскопия, а также исследования малоамплитудных переходных процессов.

Результаты исследования наноструктурированных полупроводниковых систем и СОЭК указывают на существенную зависимость коэффициентов диффузии электронов и их времени жизни (или продолжительности электронного отклика) от термодинамических характеристик системы, в частности от химического потенциала электронов, или, иными словами, квазиуровня Ферми (а следовательно, и от концентрации электронов). Для СОЭК обнаружена значительная зависимость упомянутых характеристик от уровня интенсивности светового возбуждения. Эти результаты указывают на значительную роль в рассматриваемых процессах электронных ловушек. Основные экспериментальные усилия были направлены на определение эффективных значений коэффициентов диффузии и времен электронного отклика в зависимости от конкретных экспериментальных условий.

Экспериментальные исследования [291–294] показывают, что коэффициент диффузии электронов в полупроводниковых наночастицах, а также эффективное время жизни электронов существенно зависят от положения квазиуровня Ферми, тогда как коэффициент электропроводности и диффузионная длина, определяемая произведением времени жизни электронов на их коэффициент диффузии, практически от него не зависят [292, 294]. Эти особенности указывают на то, что миграция электронов по ловушкам имеет много общего с движением ионов интеркалянта в интеркаляционных соединениях, и для ее исследования могут быть использованы решеточные модели.

Ниже рассмотрена модель процесса переноса электронов в наноструктурированной системе [259] и показано, что отмеченные особенности поведения электронов объясняются наличием термодинамического фактора, определяющего взаимосвязь между кинетическим и химическим коэффициентами диффузии электронов.

5.5.2. Одно- и многоуровневая модели переноса электронов

Экспериментальные результаты по исследованию поведения электронов в наноструктурированных электродных материалах

показывают [291–294], что существенная роль в электронных процессах принадлежит ловушкам, энергетические уровни которых находятся несколько ниже дна зоны проводимости E_c . Остановимся сначала на случае, когда все ловушки имеют одинаковый уровень $E_L < E_c$.

Система кинетических уравнений, описывающая изменение концентрации электронов в зоне проводимости n_c и на ловушках n_L , имеет вид [259]

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - \gamma n_c (1 - f_L) + \varepsilon n_L, \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial n_L}{\partial t} = -\gamma n_c (1 - f_L) - \varepsilon n_L, \quad f_L = n_L / N_L. \quad (5.25)$$

Здесь поток электронов проводимости определяется законом Фика

$$J = -D_0 \partial n_c / \partial x, \quad (5.26)$$

в который входит коэффициент диффузии D_0 электронов в зоне проводимости. При этом предполагается, что перенос электронов осуществляется только через зону проводимости и прямые переходы между ловушками отсутствуют. f_L и N_L определяют вероятность заполнения и плотность ловушек, γ и ε являются коэффициентами, описывающими кинетику захвата электронов ловушками и их обратного перехода в зону проводимости соответственно. Из условия детального баланса следует, что

$$\varepsilon = \gamma (N_c / N_L) \exp[(E_c - E_L) / k_B T], \quad (5.27)$$

где N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Предполагая, что расстояние между зоной проводимости и уровнями ловушек существенно больше $k_B T$, для стационарных состояний ($\partial n_L / \partial t = 0$) запишем

$$n_c = N_c \exp[(\mu_n - E_c) / k_B T], \quad (5.28)$$

$$f_L = [1 + \exp((E_L - \mu_n) / k_B T)]^{-1}, \quad (5.29)$$

где μ_n – уровень Ферми.

Уравнения (5.24), (5.25) могут быть обобщены для учета ловушек, характеризующихся различными энергетическими уровнями. В этом

случае необходимо рассматривать суммирование по уровням. В качестве примера может быть рассмотрено экспоненциальное распределение с характеристической температурой T_0

$$g(E) = \frac{N_L}{k_B T_0} \exp[(E - E_c) / k_B T_0], \quad E < E_c. \quad (5.30)$$

Здесь N_L определяет суммарную плотность ловушек.

5.5.3. Эффективный коэффициент диффузии электронов

Как и в случае решеточных систем [90], для описания диффузии электронов можно ввести эффективный коэффициент диффузии, имеющий смысл химического коэффициента диффузии по отношению к электронам проводимости. Отметим, что кинетика рекомбинации электронов на границе между наночастицами и электролитом является относительно медленной, так что обмен электронами между зоной проводимости и ловушками можно рассматривать квазистатически. В этом случае для производной по времени числа электронов на ловушках справедливо соотношение

$$\frac{\partial n_L}{\partial t} = \frac{\partial n_L}{\partial n_c} \frac{\partial n_c}{\partial t}. \quad (5.31)$$

Используя это соотношение в (5.25) и складывая полученное уравнение с (5.24), приходим к выражению [295]

$$\left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_c}\right) \frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (5.32)$$

Предполагая, что коэффициент диффузии электронов в зоне проводимости слабо зависит от концентрации, приходим к уравнению второго закона Фика

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} - D_0 \left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_c}\right)^{-1} \frac{\partial^2 n_c}{\partial x^2} = 0 \quad (5.33)$$

с эффективным коэффициентом диффузии, который по аналогии с решеточными системами может быть назван коэффициентом химической диффузии:

$$D_{ch} = D_0 / (1 + \partial n_L / \partial n_c). \quad (5.34)$$

Существенные отличия от D_0 проявляются при условии, что $\partial n_L / \partial n_c$ велико. Для моноэнергетических ловушек

$$\frac{\partial n_L}{\partial n_c} = \frac{N_L N_c}{n_c^2} \exp[-(E_c - E_L)]. \quad (5.35)$$

При $\mu \approx E_L$ находим, что $\partial n_L / \partial n_c \approx N_L / n_c$, и ввиду малой концентрации электронов в зоне проводимости выполняется сильное неравенство $(\partial n_L / \partial n_c) \gg 1$, так что

$$D_{ch} \cong \frac{\partial n_c}{\partial n_L} D_0 \ll D_0. \quad (5.36)$$

Вследствие большой емкости ловушек по сравнению с емкостью зоны проводимости происходит резкое замедление диффузии электронов.

В случае экспоненциального распределения ловушек может быть получено аналогичное соотношение [295]:

$$D_{ch} = \frac{N_c}{\alpha N_L^{1/\alpha}} (n_L)^{(1-\alpha)/\alpha} D_0. \quad (5.37)$$

Время жизни электронов τ_0 в зоне проводимости благодаря рекомбинации на границе наночастиц определяется уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -n_c / \tau_0, \quad n = n_c + n_L. \quad (5.38)$$

Снова, используя соотношение (5.31), можно привести уравнение (5.38) к виду

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -n_c / \tau_n, \quad (5.39)$$

где эффективное время жизни электронов определяется выражением

$$\tau_n = \tau_0 \left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_c} \right) \approx \tau_0 \frac{\partial n_L}{\partial n_c}. \quad (5.40)$$

Таким образом, наблюдается эффективное замедление процесса рекомбинации электронов, обусловленное подпиткой зоны

проводимости электронами, распределенными на ловушках.

Вместе с тем диффузионная длина

$$L_n = \tau_n D_n \cong \tau_0 D_0 \quad (5.41)$$

оказывается не зависящей от наличия локализованных состояний ввиду взаимной компенсации эффектов, проявляющихся в диффузии электронов и их рекомбинации на границах полупроводниковых частиц.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые зависимости коэффициента диффузии и времени жизни электронов от положения квазиуровня Ферми в полупроводниковых наночастицах могут быть объяснены на основе модели, в которой существенную роль играют локализованные состояния в запрещенной зоне (ловушки). Быстрый обмен электронами между зоной проводимости и локализованными состояниями по сравнению с процессом рекомбинации на границах наночастиц приводит к существенному замедлению диффузионных процессов. Исследования систем, рассмотренных в подразд. 5.5, активно развиваются, и указанное обстоятельство использовано в ряде последующих работ [296–301] (см. также обзор [302]).

Глава 6
ДИФFUЗИЯ И ТЕРМОДИФFUЗИЯ
В РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

6.1. Термодиффузия в однокомпонентных системах

Данный подраздел посвящен теоретическому исследованию эффекта Соре (термодиффузии), связанного с возникновением потока вещества в неоднородном температурном поле. Поскольку природа этого эффекта достаточно сложна, в качестве объекта исследования выбран решеточный флюид с дискретным фазовым пространством, что обеспечивает возможность моделирования на персональных компьютерах. Вместе с тем решеточные флюиды широко используются для исследования разнообразных процессов, происходящих в твердых телах и на их поверхностях.

Термодиффузия приводит к возникновению потока вещества в неоднородном температурном поле. При наличии градиентов плотности $\rho = c/v$ и температуры T поток вещества определяется соотношением [245]

$$\mathbf{J}_n = -\frac{1}{v} D_{ch} \nabla c - \frac{1}{vT} D_{nT} \nabla T, \quad (6.1)$$

где v – объем системы, приходящийся на одну частицу; D_{ch} – химический коэффициент диффузии; ∇ – оператор градиента; D_{nT} – коэффициент термодиффузии. Первое слагаемое правой части уравнения (6.1) выражает первый закон Фика, а второе – эффект Соре.

6.1.1. Модель и уравнения эволюции плотностей энергии и числа частиц в решеточных флюидах

Рассмотрим систему n частиц, распределенных по N узлам d -мерной пространственно периодической решетки так, что ни один из ее узлов не занят более чем одной частицей ($n < N$). Для описания процессов переноса массы и энергии введем как динамические переменные число частиц n_i и энергию e_i , отнесенные к i -му узлу решетки, причем

$$e_i = u_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \Phi_{ij} n_i n_j, \quad (6.2)$$

где u_i – энергия внешнего поля (узловой потенциал) в узле i ($u_i < 0$); $n_i = 0, 1$ – числа заполнения; Φ_{ij} обозначает энергию взаимодействия частиц, расположенных на узлах i и j .

Поток частиц в i -м узле и связанный с ним поток энергии определим с помощью основного кинетического уравнения (3.44) решеточной системы и дифференцированием по времени уравнения (6.2):

$$\dot{n}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [w_{ij} n_j (1 - n_i) - w_{ji} n_i (1 - n_j)], \quad (6.3)$$

$$\dot{e}_i = u_i \dot{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Phi_{ik} (n_i^{(k)} n_k + n_k^{(i)} n_i), \quad (6.4)$$

где w_{ij} , как и ранее, определяет вероятность перехода частицы в единицу времени из узла j в узел i .

В соотношении (6.4) $n_i^{(k)}$ определяется аналогично (6.3), но с дополнительным ограничением $j \neq k$, учитывающим то обстоятельство, что с переходом частицы из узла i в узел k и наоборот энергия частиц на узлах i и k не изменяется, так как переход возникает при значениях чисел заполнения 0 и 1 и приводит лишь к перестановке частицы и вакансии, т. е. до и после перехода частицы энергия межчастичного взаимодействия для узлов i и k равна нулю. С учетом принципа детального баланса и сделанного замечания относительно $n_i^{(k)}$ легко показать, что среднее значение производной $\langle \dot{e}_i \rangle = 0$.

Термодинамическими параметрами, сопряженными с введенными динамическими переменными, являются химический потенциал, отнесенный к температуре $\beta_i \mu_i$, и обратная температура $\beta_i = (k_B T_i)^{-1}$. Используя метод неравновесных статистических ансамблей Д. Н. Зубарева [160, 161], запишем уравнения эволюции для малых отклонений средних величин динамических переменных от их равновесных значений [194]:

$$\frac{\partial(\delta\zeta_i)}{\partial t} - \sum_{j=1}^N \sum_{\xi=\beta\mu, \beta} \Omega_{ij}^{\zeta\xi} \delta\bar{\xi}_j = - \sum_{j=1}^N \sum_{\xi=\beta\mu, \beta} \int dt' \Theta_{ij}^{\zeta\xi}(t') \delta\bar{\xi}_j(t-t'), \quad (6.5)$$

$$\delta\zeta_i = \langle \zeta_i \rangle_q - \langle \zeta_i \rangle, \quad \zeta = n, e, \quad \xi = \beta\mu, \beta, \quad (6.6)$$

где $\langle \dots \rangle_q$ и $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по квазиравновесному и равновесному распределениям соответственно; $\bar{\xi}$ является термодинамическим параметром, сопряженным с динамической величиной ξ .

В уравнение (6.5) входят матрицы

$$\Omega_{ij}^{\zeta\xi} = \langle \xi_i \xi_j \rangle, \quad (6.7)$$

$$\Theta_{ij}^{\zeta\xi} = \beta \langle J_i^\zeta e^{-it\mathcal{L}} J_j^\xi \rangle, \quad (6.8)$$

$$\mathcal{L} = QLQ, \quad Q = 1 - P, \quad J_i^\zeta = Q\xi_i. \quad (6.9)$$

Здесь оператор эволюции L действует на динамические переменные и определяется основным кинетическим уравнением (6.3), записанным в виде $\dot{\mathbf{r}} = -iL\mathbf{r}$.

Оператор проектирования P действует на функцию b_i динамических переменных как

$$Pb_i = \langle b_i \rangle + \beta \sum_{j,k} \sum_{\zeta, \xi} \langle b_i \delta\zeta_j \rangle \chi_{jk}^{\zeta\xi} \delta\bar{\xi}_k, \quad (6.10)$$

а обобщенная матрица восприимчивости задана соотношением

$$\chi_{ij}^{\zeta\xi} = \beta^{-1} \langle \delta\zeta_i \delta\bar{\xi}_j \rangle^{-1}. \quad (6.11)$$

Поскольку динамика решеточной системы описывается необратимым уравнением (6.3), матрица статических корреляторов (6.7) отлична от нуля и, наряду с матрицей Θ вычтенных потоков, матрица Ω существенным образом определяет транспортные характеристики системы.

Связь между изменениями термодинамических параметров $\bar{\xi}$ и средних значений динамических переменных определяется термодинамическими соотношениями

$$\delta\bar{\xi}_j = \beta \sum_{k=1}^N \sum_{\eta} \chi_{jk}^{\xi\eta} \langle \delta\eta_k \rangle. \quad (6.12)$$

По уравнению (6.5) могут быть определены коэффициенты диффузии, теплопроводности и термодиффузии решеточной системы. Суммирование по узлам в слагаемом, содержащем матрицу Ω , обуславливает пространственную дисперсию транспортных коэффициентов, а интеграл по времени в правой части (6.5) – дополнительно их частотную зависимость.

Методику вычисления транспортных коэффициентов рассмотрим на конкретных моделях решеточных систем. Более подробно эта задача решалась в гл. 3 при исследовании диффузии в однокомпонентных системах.

6.1.2. Массо- и энергоперенос в ленгмюровском газе

В случае ленгмюровского газа $\Phi_{ij} = 0$. Полагаем также, что внешний потенциал одинаков во всех узлах решетки ($u_i = u < 0$) и вероятности перехода между соседними узлами заданы соотношением

$$w_i = v_0 \exp\{\beta_i u\}, \quad (6.13)$$

где v_0 – некоторая частота, определяющая временной масштаб явлений. Более далекие, чем на соседние узлы, прыжки запрещены.

Матрица статических флуктуаций включает элементы

$$\begin{aligned} \langle \delta n_i \delta n_j \rangle &= c(1-c)\delta_{ij}, & \langle \delta e_i \delta e_j \rangle &= u^2 c(1-c)\delta_{ij}, \\ \langle \delta n_i \delta e_j \rangle &= \langle \delta e_j \delta n_i \rangle = uc(1-c)\delta_{ij}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Такая матрица не имеет обратной (ее определитель равен нулю). Это обусловлено линейной зависимостью динамических переменных $e_i \sim n_i$ в модели ленгмюровского газа.

Тем не менее легко могут быть записаны уравнения состояния такой решеточной системы:

$$\beta\mu = \ln[c/(1-c)], \quad e = uc, \quad (6.15)$$

где e – средняя энергия, приходящаяся на один узел решетки. Отсюда

$$d(\beta\mu) = \frac{dc}{c(1-c)}, \quad de = udc. \quad (6.16)$$

Естественно, матрица обобщенной восприимчивости также особенная.

Можно показать, что при отсутствии взаимодействия вычтенные потоки равны нулю и транспортные характеристики определяются лишь матрицей Ω , которая может быть легко вычислена. Если узлы i и j удалены друг от друга более, чем ближайшие соседи, соответствующие элементы матрицы Ω равны нулю. Ненулевые элементы

$$\Omega_{ij}^{mn} = \langle n_i n_j \rangle = \begin{cases} -zwc(1-c), & \text{if } i = j, \\ wc(1-c), & \text{if } i \neq j, \end{cases}$$

$$\Omega_{ij}^{ne} = \Omega_{ij}^{en} = \langle n_i e_j \rangle = U \Omega_{ij}^{mn}, \quad \Omega_{ij}^{ee} = \langle e_i e_j \rangle = U^2 \Omega_{ij}^{mn}, \quad (6.17)$$

где z – число ближайших соседей. Отметим, что усреднение выполняется по равновесному ансамблю и поэтому обратная температура и вероятность перехода не зависят от положения узла.

Для доказательства приведенных соотношений воспользуемся уравнением (6.3), домноженным на число заполнения и усредненным по равновесному ансамблю:

$$\langle n_i n_j \rangle = w \sum_{k=1}^z \langle [n_k(1-n_i) - n_i(1-n_k)] n_j \rangle. \quad (6.18)$$

Здесь суммирование выполняется по ближайшим соседям узла i , поскольку прыжки частиц предполагаются возможными лишь на ближайших соседних узлах.

Если $k \neq j$, соответствующее слагаемое в сумме обращается в нуль в силу условия детального баланса. Если узлы i и j удалены более чем на расстояние между ближайшими соседями, все слагаемые суммы нулевые. Если i и j – ближайшие соседи, то для одного из слагаемых индекс k становится равным индексу j . В этом случае необходимо принять во внимание, что $n_i^2 = n_i$ и $(1-n_j)n_j = 0$, и соответствующее слагаемое оказывается равным $w \langle n_k(1-n_i) \rangle = wc(1-c)$. Если $i = j$, то в соотношении (6.18) отличны от нуля все z слагаемых, причем каждый из них равен $-w \langle n_i(1-n_k) \rangle = -wc(1-c)$.

В случае квадратной или простой кубической решетки

соотношения (6.17), подставленные в (6.5), приводят ко вторым разностям соответствующих термодинамических параметров, что позволяет записать потоки плотности числа частиц (\mathbf{J}_n) и энергии (\mathbf{J}_e) в виде

$$\mathbf{J}_n = -D \nabla \rho - D_{nT} \frac{\rho}{T} \nabla T, \quad (6.19)$$

$$\mathbf{J}_e = -D_{Tn} \nabla \rho - D_e \nabla T, \quad (6.20)$$

где плотность числа частиц $\rho = c/a^3$ (для квадратной решетки $\rho = c/a^2$), a – параметр решетки. Соответствующие транспортные коэффициенты:

$$D_{Tn} = uD_j, \quad D_e = uD_{nT}, \quad D_j = D(1-c),$$

$$D = wa^2, \quad D_{nT} = -\frac{u}{k_B T} D_j. \quad (6.21)$$

В исходных переменных ($\beta\mu$ и β) матрица кинетических коэффициентов симметрична, однако после перехода к обычно используемым величинам (ρ и T) симметрия нарушается. Соотношение (6.20) является умноженным на u соотношением (6.19), что соответствует второму из уравнений (6.15).

Такие же значения коэффициентов переноса получаются в результате элементарного вычисления потоков числа частиц и энергии через плоскую поверхность, проведенную в решеточной системе. Интересно отметить, что коэффициент теплопроводности D_e отрицателен. Это связано с тем, что температура является параметром, внешним по отношению к решеточной системе, определяемым базовой подсистемой. При $u < 0$ частицы стремятся двигаться противоположно градиенту температуры, что приводит к потоку энергии в направлении этого градиента, и данный эффект может быть использован для охлаждения определенных участков базисной системы.

Отметим, что энергетические эффекты должны рассматриваться в интеркаляционной и базовой подсистемах совместно, поскольку термоактивированные прыжки частиц интеркаляционной подсистемы обусловлены движением частиц базовой подсистемы и между этими подсистемами происходит постоянный обмен энергией. Базовая подсистема рассматривается как термостат, теплоемкость которого значительно выше теплоемкости интеркаляционной подсистемы, причем

обмен энергией между подсистемами происходит не на их границах, а рассредоточен по общему объему подсистем. Поскольку процессы в базовой подсистеме не являются предметом рассмотрения данной монографии, ниже остановимся лишь на вопросах термодиффузии, не обсуждая процессов переноса энергии.

6.1.3. Коэффициент термодиффузии для системы с взаимодействием ближайших соседей

Пусть J является потенциалом взаимодействия ближайших соседей. В этом случае

$$e_i = un_i + \frac{J}{2} \sum_{j=1}^z n_i n_j, \quad (6.22)$$

где суммирование выполняется по z ближайшим к i узлам решетки.

Интенсивность термоактивированных перескоков частиц в модели ловушек определяется соотношением

$$w_{ij} = w_0 \exp \left\{ \beta \left(u_j + J \sum_{l \neq j}^z n_l \right) \right\}. \quad (6.23)$$

Для определения кинетических коэффициентов необходимо вычислить матрицы Ω и Θ . Как было показано в гл. 3, вклад в коэффициент диффузии матрицы Θ , описывающей эффекты запаздывания, мал. Поэтому предположим, что ее вкладом в остальные коэффициенты также можно пренебречь.

Рассмотрим вычисление коэффициента термодиффузии. Матрица Ω формируется корреляционными функциями

$$\langle \mathcal{R} e_j \rangle = \sum_{k=1}^z \left\langle \left[w_{ik} n_k (1 - n_i) - w_{ki} n_i (1 - n_k) \right] \left[un_j + \frac{1}{2} J \sum_{l=1}^z n_j n_l \right] \right\rangle. \quad (6.24)$$

Суммирование по индексам k и l выполняется по ближайшим соседям узлов i и j соответственно. Отметим, что корреляционная функция (6.24) в уравнении (6.5) умножается на вариацию обратной температуры в узле j с последующим суммированием по j .

Раскрывая вторые квадратные скобки, запишем первое слагаемое:

$$\sum_{k=1}^z \left\langle \left[w_{ik} n_k (1 - n_i) - w_{ki} n_i (1 - n_k) \right] un_j \right\rangle. \quad (6.25)$$

В силу принципа детального баланса эта корреляционная функция отлична от нуля только в тех случаях, когда j совпадает с i либо k . В первом случае с учетом свойств операторов n_j получим

$$-u \sum_{k=1}^z \langle w_{ki} n_i (1 - n_k) \rangle, \quad (6.26)$$

тогда как во втором будем иметь

$$u \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle. \quad (6.27)$$

Используя соотношение (6.23) для вероятности перескока частиц и выполняя усреднение в большом каноническом ансамбле, находим по аналогии с соотношениями (3.98), (3.101)

$$\langle w_{ik} n_k (1 - n_i) \rangle = w_0 e^{\beta u} F(0; 0_k) = c D_j / a^2, \quad (6.28)$$

где $F(0; 0_k)$ – вероятность двум соседним узлам (i и k) быть вакантными, т. е. не занятыми частицами; D_j – кинетический коэффициент диффузии.

Учитывая, что в уравнении (6.5) сумма (6.26) умножается на β_i , а слагаемое (6.27) – на β_j , приходим ко второй разностной производной обратной температуры, так что сумма в левой части уравнения (6.5) приобретает вид

$$cu D_j \Delta \beta, \quad (6.29)$$

определяя тем самым его вклад в коэффициент термодиффузии. Он по форме совпадает с коэффициентом термодиффузии невзаимодействующего газа, но кинетический коэффициент диффузии должен определяться с учетом взаимодействия. Для вычисления равновесных характеристик решеточных систем могут быть использованы диаграммная (ДА) или самосогласованная диаграммная (ССДА) аппроксимации (см. гл. 2), обеспечивающие точность вычисления таких характеристик порядка одного процента.

После раскрытия вторых квадратных скобок в выражении (6.24) второе слагаемое приобретает вид

$$\frac{1}{2} J \sum_{k=1}^z \left\langle \left[w_{ik} n_k (1-n_i) - w_{ki} n_i (1-n_k) \right] \sum_{l=1}^z n_j n_l \right\rangle. \quad (6.30)$$

Если в случае суммы (6.25) отличными от нуля были слагаемые только для ближайших соседей, то в (6.30) необходимо рассмотреть более далекие корреляции. С учетом алгебры чисел заполнения можно выделить четыре типа членов:

1. $j = i$:

$$-\frac{1}{2} J \sum_{k=1}^z \sum_{l=1}^{z-1} \langle w_{ki} n_i (1-n_k) n_l \rangle.$$

Здесь суммирование по l выполняется по ближайшим соседям узла i за исключением узла k , так как в последнем случае это слагаемое становится равным нулю.

2. $j = k$:

$$\frac{1}{2} J \sum_{k=1}^z \sum_{l=1}^{z-1} \langle w_{ik} n_k (1-n_i) n_l \rangle.$$

Суммирование по l выполняется по ближайшим соседям узла k за исключением узла i .

3. $l = i$:

$$-\frac{1}{2} J \sum_{k=1}^{z-1} \langle w_{ki} n_i (1-n_k) n_j \rangle.$$

Так как узел j является ближайшим соседом узла i , вклад слагаемого с $k = j$ равен нулю.

4. $l = k$:

$$\frac{1}{2} J \sum_{k=1}^z \langle w_{ik} n_k (1-n_i) n_j \rangle.$$

Узел j является ближайшим соседом узла k , но не совпадает с узлом i .

Полученные трехчастичные корреляторы могут быть вычислены по аналогии с выражением (3.98), если для частоты прыжков принять соотношение (6.23):

$$\begin{aligned} \langle w_{ik} n_k (1-n_i) n_j \rangle &= \\ &= Z_N^{-1} \sum_{n_i, n_k, n_j} n_k n_j (1-n_i) \exp \left\{ -\beta(u_N - e_k) + \beta\mu(n_i + n_k + n_j + K) \right\} = \end{aligned}$$

$$= w_0 e^{\beta\mu} F(0; 0; 1), \quad w_0 = v \exp(\beta u).$$

Здесь Z_N – большая статистическая сумма системы частиц на N узлах решетки; w_0 – частота перескоков в невзаимодействующем решеточном газе; $u_N - e_k$ определяет энергию системы частиц на N узлах при условии, что узел k не занят. Тогда экспонента под знаком суммы не зависит от n_k и по последнему можно выполнить суммирование. Отличный от нуля вклад обеспечивается значением $n_k = 1$, что приводит к появлению в рассматриваемом выражении множителя $\exp(\beta\mu)$. Вместе с тем разность энергий $u_N - e_k$ под знаком экспоненты соответствует нулевому значению числа заполнения узла k . Суммирование по n_i оставляет только слагаемые, когда узел i вакантен, а суммирование по n_k – слагаемые, когда узел k занят. В целом получается приведенное выше простое выражение для коррелятора через химический потенциал и трехузловую функцию распределения.

По взаимному расположению узлов i , k и j все слагаемые распадаются на два вида: узлы расположены вдоль одной линии или составляют прямой угол. Для плоской квадратной (простой кубической) решетки ввиду выделенности связи ij каждой прямолинейной конфигурации узлов ijk соответствуют две (четыре) угловые конфигурации.

Далее необходимо, как и в случае невзаимодействующего флюида, сформировать вторые разности обратной температуры. С этой целью проанализируем значения суммы (6.30) в зависимости от взаимного расположения узлов i и j . Для случая их совпадения имеем рассмотренный выше случай 1, приводящий к значению

$$-4 \cdot \frac{1}{2} J \left(\begin{array}{c} \bullet \text{---} \circ \text{---} \circ \\ + \\ \bullet \text{---} \circ \end{array} \right), \quad (6.31)$$

где множитель 4 появляется вследствие того, что связь ik на плоской квадратной решетке может быть выбрана четырьмя способами.

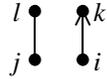
Поясним смысл введенных диаграмм на примере

$$\begin{array}{c} \bullet \text{---} \circ \\ \bullet \text{---} \circ \end{array} = w_0 e^{\beta\mu} F_2(0; 0; 1), \quad (6.32)$$

где темный кружок соответствует занятому, а светлый – вакантному

узлу решетки. Линии между кружками указывают, что речь идет о ближайших узлах решетки, а конфигурация линий – взаимное расположение узлов на решетке (вероятности F_1 и F_2 соответствуют линейной и угловой конфигурациям).

Для анализа различных вкладов каждому слагаемому в угловых скобках в сумме (6.30) удобно поставить в соответствие диаграмму

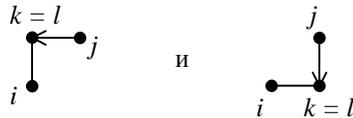


Связь между узлами j и l обозначает межчастичное взаимодействие между ними, а стрелка между узлами i и k – возможность перехода частицы (часть суммы (6.30), заключенная в квадратные скобки), причем направление стрелки выбрано так, что умножение на n_k оставляет слагаемое с положительным знаком, тогда как умножение на n_i – с отрицательным знаком.

Если j и l не совпадают ни с i , ни с k , то остаются оба слагаемых с противоположными знаками, обращающие вклад соответствующей диаграммы в нуль. При $k = l$ и $j = i$ (или наоборот) оба слагаемых в квадратных скобках оказываются равными нулю. Отмеченные правила позволяют легко анализировать вклады различных диаграмм.

Если узлы i и j – первые соседи, ненулевые вклады дают диаграммы при $l = i$ или $k = j$. В первом случае вклад отрицательный, во втором – положительный, так что в сумме получим нуль.

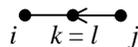
Для узлов i и j – вторых соседей ненулевой вклад положительный при $k = l$ и имеются две конфигурации узлов:



В результате получим

$$2 \cdot \text{diag} = 2w_0 e^{\beta\mu} F_2(0; 0; 1).$$

Для каждой пары третьих соседей имеется одна отличная от нуля диаграмма



дающая вклад

$$\text{diag} = w_0 e^{\beta\mu} F_1(0; 0; 1),$$

где F_1 – вероятность двум соседним узлам быть вакантными при третьем занятом частицей при линейной конфигурации узлов.

Расстояние между вторыми соседями равно $a\sqrt{2}$, так что для перехода к лапласиану вторую разность необходимо делить на $2a^2$; поэтому в коэффициент термодиффузии соответствующий вклад входит с коэффициентом 2. Расстояние между третьими соседями равно $2a$, и вклад этих соседей должен быть умножен на 4. В результате выражение для вклада межчастичных взаимодействий в коэффициент термодиффузии приобретает вид

$$D_{nT} = -\frac{2Jw_0 a^2}{ck_B T} e^{\beta\mu} [F_1(0; 0; 1) + F_2(0; 0; 1)], \quad (6.33)$$

где F_1 и F_2 являются функциями распределения для линейной и угловой конфигураций трех узлов соответственно. Это выражение должно быть дополнено слагаемым из (6.30), соответствующим одноузловой части энергии системы, создающей поток частиц согласно соотношению (6.29).

Аналогичные вычисления для трехмерной системы на простой кубической решетке приводят к выражению

$$D_{nT} = -\frac{2Jw_0 a^2}{ck_B T} e^{\beta\mu} [F_1(0; 0; 1) + 2F_2(0; 0; 1)], \quad (6.34)$$

отличающемся от соотношения (6.33) только коэффициентом при F_2 .

Таким образом, коэффициент термодиффузии представлен через равновесные характеристики системы – химический потенциал и трехузловые функции распределения.

Используя суперпозиционное приближение

$$F(0; 0; 1) = c(1-c)^2 g(0; 0)g(0; 1), \quad F(0; 0; 0) = (1-c)^2 g(0; 0) \quad (6.35)$$

и выражение (6.28) для кинетического коэффициента диффузии, запишем простые выражения для коэффициента термодиффузии на квадратной и простой кубической решетках соответственно через кинетический коэффициент диффузии:

$$D_{nT} = -4 \frac{J_1 c g(0; 1)}{k_B T} D_j \quad \text{и} \quad D_{nT} = -6 \frac{J_1 c g(0; 1)}{k_B T} D_j. \quad (6.36)$$

Соотношения (6.36) позволяют оценить коэффициент термодиффузии на основании полученных ранее выражений для кинетического коэффициента диффузии и вероятности заполнения двух соседних узлов частицей и вакансией.

6.1.4. Диффузия в неоднородном стационарном температурном поле

В подразд. 6.1.3 построена теория термодиффузии для случая, когда вероятность перехода частицы между узлами зависит лишь от температуры в узле, из которого происходит переход частицы. Возможна иная постановка задачи, когда учитывается влияние неоднородного температурного поля непосредственно на вероятность перехода частиц между узлами согласно соотношению

$$w_{ij} = v_0 \exp \left\{ \sum_{k \neq j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_j n_k + \beta_j u_j n_j \right\}. \quad (6.37)$$

Здесь v_0 – частота колебаний частицы вблизи узла решетки; $\beta_{jk} = (\beta_j + \beta_k) / 2$ – средняя обратная температура в межузельной точке; $\beta_j = 1 / k_B T_j$ – обратная температура, отнесенная к j -му узлу решетки; u_j – потенциал внешнего одночастичного поля.

6.1.4.1. Стационарная функция распределения. Существуют многочисленные методы теоретического и экспериментального определения химического коэффициента диффузии. Коэффициент термодиффузии является более сложным объектом. Но он может быть определен по уравнению (6.1) при условии, что суммарный поток вещества равен нулю. Это соответствует рассмотрению стационарного состояния системы в неоднородном температурном поле. Для моделирования такого состояния необходимо получить выражение для функции распределения частиц системы по узлам решетки, поскольку распределение Гиббса не может быть использовано в этих условиях.

Для построения искомой функции распределения рассмотрим [303] поток частиц, перетекающих из j -й ячейки через общую границу в соседнюю i -ю ячейку, когда состояние системы задано набором

чисел заполнения $\{n_k\}$ во всех ячейках системы:

$$I_{\{n_k\}}^{ij} = w_{ij} n_j (1 - n_i). \quad (6.38)$$

Так как n_j принимает значения 0 либо 1 и входит в качестве множителя в выражение (6.38), в соотношении (6.37) n_j можно положить равным единице и записать последнее в форме, включающей числа заполнения узлов кроме i и j :

$$w_{ij} = v_0 \exp \left(\sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_k + \beta_j u_j \right). \quad (6.39)$$

В итоге переменные в произведении в правой части (6.38) оказываются разделенными, что позволяет выполнить усреднение потока (6.38) по всем реализациям при выбранных значениях n_l ($l \neq i, j$) в остальных узлах системы и прийти к усредненному потоку для текущего момента времени t в форме

$$I_{\{n_l\}}^{ij} = w_{ij} \{n_l\} F_2(1_j; 0_i; t / \{n_l\}). \quad (6.40)$$

В соотношении (6.40) F_2 – вероятность того, что в момент времени t j -й узел занят, i -й пустой, а остальные $(n - 1)$ частицы расположены на узлах решетки в соответствии с выбранным набором $\{n_l\}$ ($l \neq i, j$). Ограничиваясь в выражении (6.40) стационарным случаем и приравнявая потоки из ячейки j в ячейку i и в обратном направлении, находим с учетом (6.37) выражение для условной функции распределения в виде

$$F_2(n_j; n_i / \{n_l\}) = \text{const} \cdot \exp \left\{ - \sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_k n_j - \beta_j u_j n_j \right\}. \quad (6.41)$$

В виду того что (6.41) справедливо для произвольных $n_i, n_j, \{n_l\}$ и исходя из определения

$$F_2(n_j; n_i / \{n_l\}) = \frac{D_n(n_{1...N})}{D_{n-2}(\{n_l\})}, \quad l \neq i, j, \quad (6.42)$$

находим, что стационарному решению основного кинетического уравнения отвечает функция распределения частиц по узлам в форме

локально-равновесного распределения, которое следует [92] из условия экстремальности информационной энтропии при заданном распределении средней плотности энергии по всей системе

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ - \sum_{ij} \Phi_{ij} \beta_{ij} n_i n_j - \sum_{i=1}^N \beta_i n_i u_i \right\}, \quad (6.43)$$

где суммирование выполняется по всем парам ij узлов системы.

Рассмотрим решеточный флюид и учтем взаимодействие между ближайшими соседями. Энергия системы записывается в виде

$$U = (J_1 / 2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z n_i n_j + u \sum_{i=1}^N n_i, \quad \sum_{i=1}^N n_i = n, \quad (6.44)$$

где J_1 – энергия взаимодействия частиц, расположенных на ближайших узлах; u – потенциал постоянного внешнего (кристаллического) поля; $n_i = 0$ или 1 – число заполнения i -го узла решетки; z , N и n – число ближайших узлов, число узлов и частиц на решетке соответственно. Обычно $u < 0$, что обеспечивает устойчивые положения частиц в узлах. Притяжению между частицами соответствует отрицательная энергия взаимодействия $J_1 = -J$, $J > 0$.

Ниже исследуется система частиц на плоской квадратной решетке, которая может рассматриваться как модель адсорбированных на подложке (например, на поверхности кристалла) частиц. Если температура изменяется в зависимости от положения узла (например, подложка неравномерно нагрета), используем квазиравновесное распределение вида

$$D_N^0 = \frac{Z_N^0}{Z_N} \exp \left\{ \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z \beta_{ij} n_i n_j \right\}. \quad (6.45)$$

Здесь и ниже рассматривается наиболее сложная часть функции распределения, связанная с межчастичным взаимодействием. Часть, связанная с кристаллическим потенциалом, может быть рассмотрена аналитически.

6.1.4.2. Соотношение между коэффициентами термодиффузии. Стационарное распределение (6.45) было получено для вероятностей перескока частиц, определяемых по соотношению (6.37), тогда как в

подразд. 6.1.3 использовалась вероятность перескока (6.23), которая при наличии неоднородного температурного поля принимает вид

$$w_{ij} = v_0 \exp \left\{ \sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_j n_j n_k + \beta_j u_j n_j \right\}. \quad (6.46)$$

Следовательно, необходимо вычислить разность между коэффициентами термодиффузии, обусловленную различием в вероятностях перескока, чтобы можно было сравнить результаты вычисления коэффициента термодиффузии по статистико-механическим соотношениям (6.33), (6.34) и по результатам моделирования неоднородного распределения плотности в соответствии с распределением (6.37).

Разложим правую часть распределения (6.37) в ряд, воспользовавшись представлением $\beta_{jk} = \beta_j + \Delta\beta_{jk} / 2$, где $\Delta\beta_{jk} = \beta_j - \beta_k$. С точностью до членов, линейных по $\Delta\beta_{jk}$, получим

$$w_{ij}^0 = w_{ij} \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \Delta\beta_{jk} n_j n_k \right). \quad (6.47)$$

Для системы с взаимодействием ближайших соседей суммирование выполняется только по ближайшим соседям ячейки j за исключением ячейки i и последнее соотношение может быть переписано в виде

$$w_{ij}^0 = w_{ij} \left(1 + \frac{J_1}{2} \sum_{k \neq i, j} \Delta\beta_{jk} n_j n_k \right). \quad (6.48)$$

Рассмотрим ситуацию, когда градиент температуры наложен в направлении оси x . В соответствии с уравнением (6.47) суммарный поток частиц между ближайшими соседними ячейками i и j , расположенными вдоль оси x , определится двумя слагаемыми. Первое будет равным потоку частиц, определяемому вероятностями перехода (6.46), и приведет к коэффициенту термодиффузии (6.33) или (6.34), тогда как второе должно быть определено усреднением последнего слагаемого уравнения (6.47).

При вычислении потока из ячейки i в ячейку j и в обратном направлении в правой части (6.48) в обоих случаях остается лишь одно слагаемое для линейной конфигурации трех ячеек i, j и k , так как в направлениях, перпендикулярных оси x , температура постоянна.

Учитывая, что должна определяться разность потоков, получим выражение для искомой добавки к общему потоку числа частиц, соответствующему выражению (6.37), по сравнению с выражением (6.46):

$$\begin{aligned} \Delta J_n &= \left\langle \sum_{n_i, n_j, n_k=0}^1 w_{ij} (1-n_i) n_j n_k \right\rangle \frac{J_1}{k_B T^2} \nabla T = \\ &= -v_0 \exp(\beta \mu) F_2(0; 0; 1) \frac{J}{k_B T^2} \nabla T. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Здесь под знаком усреднения добавлен множитель $(1-n_i)$, поскольку в i -й ячейке отсутствует частица. После суммирования по n_k под знаком усреднения остается выражение, приводящее к средней частоте перескока частиц, которое было вычислено выше в подразд. 6.1.2. Отметим, что соотношение (6.49) справедливо как для квадратной, так и для простой кубической решеток.

В результате коэффициенты термодиффузии при моделировании неоднородного состояния согласно распределению (6.37) будут соответствовать соотношениям

$$D_{nT}^0 = \frac{J w_0 a^2}{c k_B T} e^{\beta \mu} [2F_1(0; 0; 1) + 3F_2(0; 0; 1)] \quad (6.50)$$

и

$$D_{nT}^0 = \frac{J w_0 a^2}{c k_B T} e^{\beta \mu} [2F_1(0; 0; 1) + 5F_2(0; 0; 1)] \quad (6.51)$$

для квадратной и простой кубической решеток.

Используя суперпозиционную аппроксимацию и выражение для кинетического коэффициента диффузии, можно записать более простые соотношения

$$D_{nT}^0 = 5 \frac{J}{k_B T} c g(0; 1) D_J, \quad (6.52)$$

$$D_{nT}^0 = 7 \frac{J}{k_B T} c g(0; 1) D_J. \quad (6.53)$$

Здесь $g(0; 0)$ является аналогом радиальной функции распределения вакансий для ближайших соседних узлов.

6.1.5. Моделирование по методу Монте-Карло

6.1.5.1. Методика моделирования. Моделирование распределения частиц в системе производилось по методу Монте-Карло [102]. Алгоритм моделирования модифицирован к особенностям исследования неоднородных систем следующим образом.

Рассматривалась [304] решетка размером $N_1 \times N_2$ узлов ($N_1 N_2 = N$) с периодическими граничными условиями, которые позволяют существенно уменьшить влияние конечных размеров моделируемой системы на результаты моделирования. Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами (α, β) ($1 \leq \alpha \leq N_1, 1 \leq \beta \leq N_2$), где α и β – целые числа. Если узел не был занят частицей, вычислялась энергия взаимодействия добавляемой частицы с ближайшими к ней частицами, уже расположенными на решетке:

$$U_{\alpha, \beta} = J(n_{\alpha, \beta+1} + n_{\alpha, \beta-1} + n_{\alpha+1, \beta} + n_{\alpha-1, \beta}), \quad (6.54)$$

и определялась величина $P_{\alpha, \beta} = \exp\{[U_{\alpha, \beta} - 4J]/k_B T\}$, которая сопоставлялась со случайной величиной $0 \leq P \leq 1$, разыгрываемой с помощью генератора случайных чисел. Если $P_{\alpha, \beta} \geq P$, частица помещалась в узел $(\alpha; \beta)$, значение числа заполнения этого узла менялось с нуля на единицу, и осуществлялся переход к следующему узлу решетки. Процесс продолжался, пока общее число частиц на решетке не достигало $n = [cN]$, где c – заданная концентрация частиц. Таким образом, уже исходное взаимное расположение частиц создается с учетом межчастичных взаимодействий, что в последующем позволяет уменьшить длительность термализации системы.

Процесс дальнейшего моделирования состояний системы в соответствии с распределением (6.45) осуществлялся в рамках канонического ансамбля. Для этого случайным образом выбирался узел $(\alpha; \beta)$. При $n_{\alpha, \beta} = 1$ (0) в случайном порядке просматривались другие узлы до тех пор, пока не обнаружился узел с $n_{\gamma, \delta} = 0$ (1). Затем вычислялась разность энергий, перенормированная на обратную температуру:

$$\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta} = J \left[\sum_{z_{\alpha',\beta'}} n_{\alpha',\beta'} \beta_{\alpha',\beta'} - \sum_{z_{\gamma',\delta'}} n_{\gamma',\delta'} \beta_{\gamma',\delta'} \right] (-1)^{n_{\alpha,\beta}}, \quad (6.55)$$

где суммирование выполняется по ближайшим соседям узла $(\alpha; \beta)$ или $(\gamma; \delta)$, $\beta_{\alpha'\beta'}$ – средняя обратная температура между соседними узлами. Для узла с координатами $(\alpha; \beta)$ это означает, что если занят соседний узел решетки слева, то $\beta_{\alpha',\beta'} = (\beta_{\alpha,\beta} + \beta_{\alpha-1,\beta})/2$; справа – $\beta_{\alpha',\beta'} = (\beta_{\alpha,\beta} + \beta_{\alpha+1,\beta})/2$; сверху и снизу – $\beta_{\alpha',\beta'} = \beta_{\alpha,\beta}$. Аналогичные соотношения справедливы и для узла $(\gamma; \delta)$. Если узлы $(\alpha; \beta)$ и $(\gamma; \delta)$ оказываются ближайшими соседями, то число ближайших соседей узла, в который осуществляется перескок частицы, уменьшается на единицу ввиду перескока частицы.

При $\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta} < 0$ переход частицы из узла $(\alpha; \beta)$ в узел $(\gamma; \delta)$ (или наоборот) принимался с соответствующим изменением чисел заполнения этих узлов. В противоположном случае вычислялась величина $\exp\{-\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta}\}$ и сопоставлялась со случайной величиной $0 \leq P \leq 1$. При $\exp\{-\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta}\} \geq P$ переход частицы принимался, в противоположном случае состояния узлов оставались прежними, и осуществлялся переход к анализу следующих узлов.

Рассмотренный алгоритм позволяет перемещать частицы на большие расстояния и тем самым обеспечивает быстрое перемешивание состояний системы и установление стационарного распределения частиц по решетке в неоднородном температурном поле в соответствии с квазиравновесным распределением (6.45). Однако, как показано выше, это распределение соответствует вероятностям перехода (6.37), отличающимся от принятого в модели ловушек выражения (6.45). Поэтому был также разработан алгоритм моделирования неоднородных состояний, соответствующий решению основного кинетического уравнения решеточного газа, когда частица могла перемещаться лишь в один из ближайших узлов решетки.

Для реализации алгоритмов были разработаны программы вычислений на языке Фортран-90. Эти программы были апробированы путем расчета известных равновесных характеристик для решеточного флюида при однородной по системе температуре.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перестановки частиц, равного числу частиц в системе.

Процесс термализации включал 10^4 МКШ. Последующее усреднение выполнялось в течение 10^6 МКШ.

Распределение частиц исследовалось в температурном поле, задаваемом синусоидальной зависимостью

$$t_{\alpha,\beta} = t[1 + a_t \sin(2\pi\alpha / N_1)], \quad (6.56)$$

где $t = k_B T / J$ – средняя безразмерная температура; a_t – относительная амплитуда изменения температуры. При этом температура изменялась вдоль горизонтальной оси и была постоянной вдоль вертикальной оси. Отметим, что поведение системы исследуется в гидродинамическом пределе, когда характерный размер изменения температуры существенно превышает параметр решетки. В этом пределе результаты вычисления коэффициента Соре не зависят от вида температурного поля. Синусоидальное поле обеспечивает плавное изменение градиента температуры и совместимо с периодическими граничными условиями.

6.1.5.2. Результаты моделирования и их анализ. Исходя из сказанного выше можно отметить, что сведения о коэффициенте термодиффузии могут быть получены моделированием стационарного неоднородного распределения плотности в неоднородном температурном поле либо в соответствии с соотношением (6.43), соответствующим вероятностям перескока частиц (6.37), либо непосредственно в соответствии с основным кинетическим уравнением и вероятностями перескока частиц (6.46). Отметим, что первая из возможностей требует для своей реализации значительно меньших ресурсов машинного времени, чем вторая, но является в большей мере косвенной, и, кроме того, соотношения (6.50), (6.51) получены с помощью квазиравновесного распределения, что подразумевает пренебрежение специфическими статистическими эффектами памяти. Насколько такое пренебрежение оправдано, также требует специальной проверки. Приводимые ниже результаты предназначены не только для вычисления коэффициента термодиффузии, но и для проверки различных приближений, использованных при выводе соответствующих формул.

На рис. 6.1–6.3 приведены результаты моделирования непосредственно процесса эволюции системы в соответствии с основным кинетическим уравнением и вероятностями перескока частиц (6.46) при различных термодинамических условиях. Моделировалась система размером $N_1 \times N_2 = 32 \times 32$.

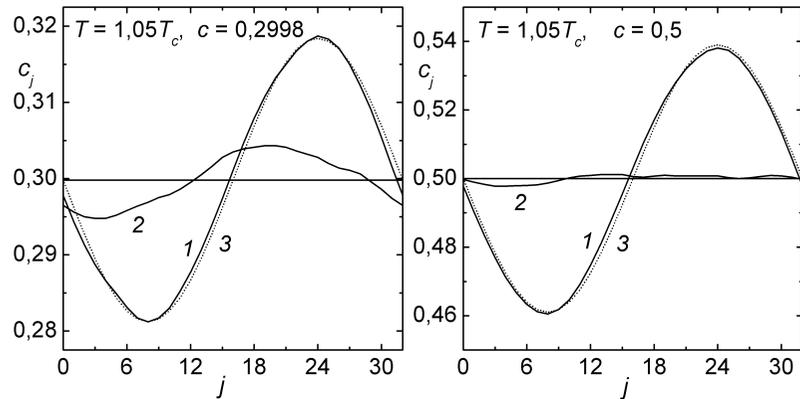


Рис. 6.1. Распределение концентрации по слоям j при $T = 1,05T_c$, $c = 0,2998$ ($a_t = 0,001$, $a_c = 0,062$) и $c = 0,5$ ($a_t = 0,001$, $a_c = 0,078$): 1 – в направлении изменения температуры; 2 – в перпендикулярном направлении; 3 – синусоидальная зависимость

Как следует из приведенных рисунков, распределение концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью

$$c_j = c\{1 - a_c \sin[2\pi(j-1)/N_1]\}, \quad (6.57)$$

где c_j определяет решеточную концентрацию в слое j , что свидетельствует, в частности, о хорошем удовлетворении условий гидродинамического предела. При этом отношение коэффициентов термо- и химической диффузии может быть найдено следующим образом:

$$D_{nT}/D_{ch} = a_c/a_t. \quad (6.58)$$

При термодинамических условиях в окрестности критической точки ($T = 1,05T_c$ и $1,2T_c$) наблюдаются значительные флуктуации распределения концентрации в направлении, перпендикулярном градиенту температуры, даже при выполнении усреднения по $20 \cdot 10^6$ МКШ.

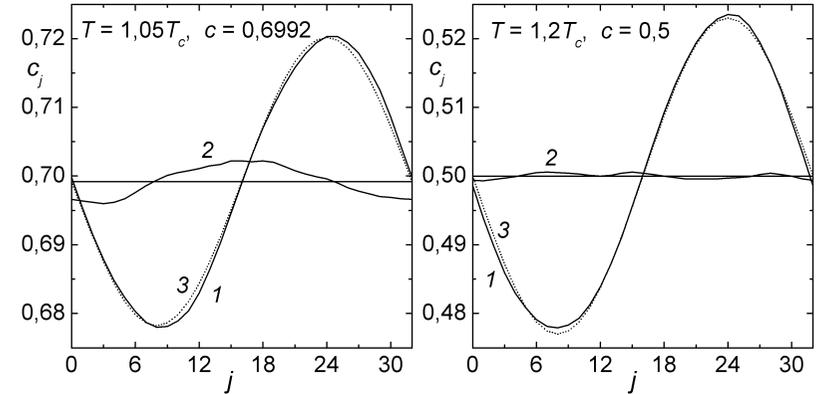


Рис. 6.2. Распределение концентрации при $T = 1,05T_c$, $c = 0,6992$ ($a_t = 0,001$, $a_c = 0,03$) и $T = 1,20T_c$, $c = 0,5$ ($a_t = 0,002$, $a_c = 0,066$). Обозначения кривых такие же, как на рис. 6.1

Весьма малые градиенты температуры приводят к значительным колебаниям концентрации, и отношение коэффициентов термо- и химической диффузии достигает нескольких десятков. С увеличением температуры это отношение быстро уменьшается и уже при температуре, в четыре раза превышающей критическую, становится меньше единицы. В табл. 6.1 приведены значения отношения амплитуд изменения концентрации и температуры при нескольких значениях средней температуры и концентрации.

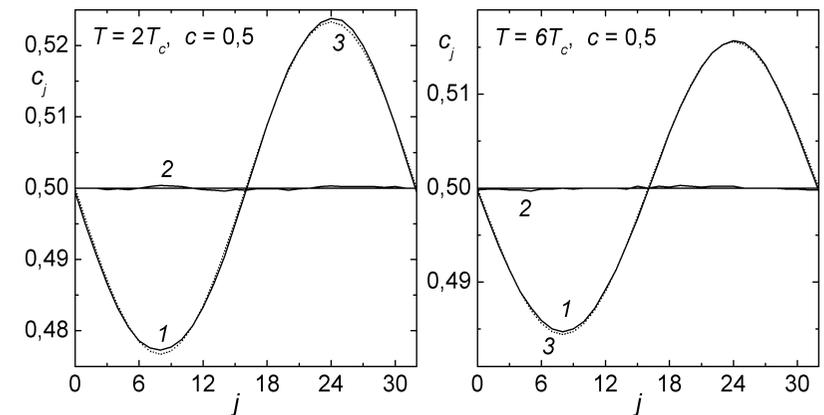


Рис. 6.3. Распределение концентрации при $T = 2,0T_c$ ($a_t = 0,002$, $a_c = 0,0466$) и $T = 6,0T_c$ ($a_t = 0,1$, $a_c = 0,0312$), $c = 0,5$. Обозначения кривых такие же, как на рис. 6.1

Таблица 6.1

Отношения амплитуд изменения концентрации и температуры, найденные при моделировании основного кинетического уравнения (диффузии)

T/T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	62	78	30
1,2	17	23	9,5
2,0	2,10	2,33	1,42
4,0	0,492	0,570	0,408
6,0	0,278	0,312	0,236

Как следует из статистико-механической теории термодиффузии, отношение коэффициентов термо- и прыжковой диффузии не подвержено столь значительным колебаниям и выражается соотношением

$$\frac{D_{nT}}{D_J} = \chi_T \frac{a_c}{a_t} = 4 \frac{J}{k_B T} c g(0; 1) = \frac{7,055}{T/T_c} c g(0; 1). \quad (6.59)$$

Входящий в последнее уравнение термодинамический фактор χ_T компенсирует большие значения отношения амплитуд изменения концентрации и температуры в околоскритической области. Значения термодинамического фактора приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Термодинамический фактор

T/T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	0,0258	0,0334	0,0603
1,2	0,114	0,127	0,267
2,0	0,512	0,614	1,194
4,0	0,932	1,212	2,175
6,0	1,090	1,454	2,544

Было также проведено моделирование распределения концентрации в соответствии с соотношением (6.45). Поскольку процесс установления стационарного распределения в этом случае

протекает значительно интенсивнее, чем при моделировании диффузии, была выбрана ячейка моделирования из 32×128 узлов. Это позволило уменьшить максимальные значения градиентов температуры при сравнительно больших абсолютных ее вариациях. Результаты моделирования представлены на рис. 6.4–6.6.

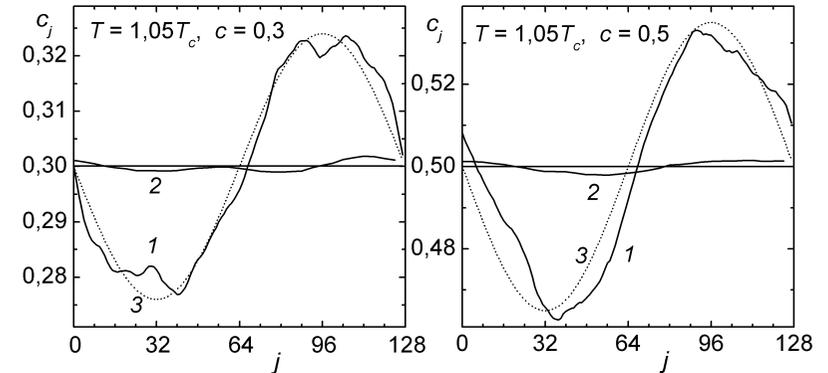


Рис. 6.4. Распределение концентрации при $T = 1,05T_c$, $c = 0,3$ ($a_t = 0,0004$, $a_c = 0,08$) и $c = 0,5$ ($a_t = 0,0002$, $a_c = 0,07$). Обозначения кривых такие же, как на рис. 6.1

Неоднородное распределение температуры задавалось в направлении горизонтальной оси, вдоль которой располагались 128 узлов ячейки моделирования. Для представления данных вдоль перпендикулярного направления с 32 узлами на том же рисунке номер соответствующего узла умножался на 4. В табл. 6.3 приведены значения отношения амплитуд изменения концентрации и температуры, полученные при данном способе моделирования.

Таблица 6.3

Отношения амплитуд изменения концентрации и температуры, найденные при моделировании функции распределения

T/T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	180/200	260/350	80/90
1,2	26	33	14,5
2,0	2,60	2,96	1,86
4,0	0,640	0,735	0,542
6,0	0,355	0,405	0,313

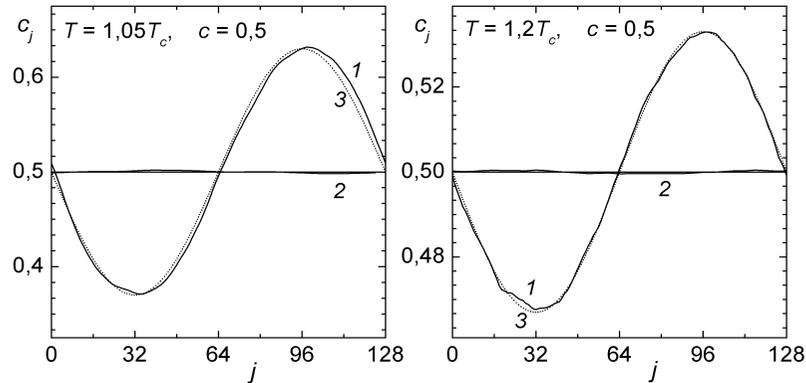


Рис. 6.5. Распределение концентрации при $T = 1,05T_c$ ($a_t = 0,001$, $a_c = 0,26$) и $T = 1,20T_c$ ($a_t = 0,002$, $a_c = 0,066$), $c = 0,5$. Обозначения кривых такие же, как на рис. 6.1

Из рис. 6.4 следует, что при температуре, близкой к критической, уже очень малые вариации температуры приводят к существенной неоднородности в распределении концентрации, которое лишь напоминает синусоидальную зависимость.

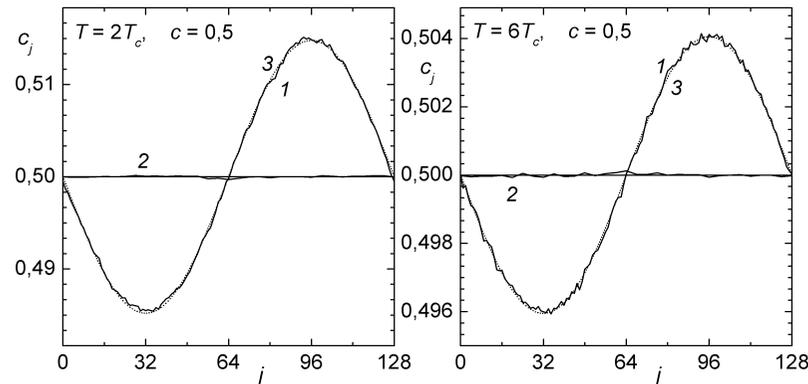


Рис. 6.6. Распределение концентрации при $T = 2,0T_c$ ($a_t = 0,01$, $a_c = 0,0296$) и $T = 6,0T_c$ ($a_t = 0,02$, $a_c = 0,0081$), $c = 0,5$. Обозначения кривых такие же, как на рис. 6.1

Увеличение амплитуды колебаний температуры стабилизирует профиль распределения концентрации, но его амплитуда становится сопоставимой с абсолютными значениями концентрации, и нелинейные эффекты могут существенно изменить соотношение между амплитудами вариации температуры и концентрации. Это

приводит к сложностям определения отношения указанных амплитуд. Так, в первом случае данное отношение равно 350, тогда как во втором – 260. Рассмотренная ситуация обусловлена близостью состояния решеточного газа к критической точке. Уже при $T = 1,2T_c$ профиль концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью, и амплитуду изменения температуры удается подобрать так, чтобы вариации концентрации были более чем на порядок величины меньше их абсолютных значений.

Как и при моделировании диффузии, отношение амплитуд распределения концентрации и температуры быстро уменьшается с увеличением температуры. При высоких температурах это отношение близко к $5/4$, как и следует из сопоставления соотношений (6.52) и (6.36). Для сравнения в табл. 6.4 приведены значения отношения относительных амплитуд изменения концентрации и температуры, найденных при двух способах моделирования неоднородных состояний.

Таблица 6.4

Отношение значений, приведенных в табл. 6.3 и 6.1

T/T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	2,90/3,22	3,33/4,5	2,67/3,00
1,2	1,65	1,44	1,53
2,0	1,24	1,27	1,31
4,0	1,30	1,29	1,33
6,0	1,28	1,30	1,33

Из таблицы видно, что при температурах, равных удвоенной критической и выше это отношение близко к 1,25, но при околоскритических температурах оно быстро увеличивается по мере приближения к критической температуре.

С целью проверки статистического выражения для коэффициента диффузии было вычислено отношение амплитуд изменения концентрации и температуры согласно соотношению

$$\frac{a_c}{a_t} = \frac{7,055}{\chi_T T/T_c} c g(0; 1). \quad (6.60)$$

Полученные значения приведены в табл. 6.5. Их сопоставление с

данными табл. 6.1 показывает, что соответствие между ними можно признать удовлетворительным при не слишком низких температурах (равных или выше удвоенной критической). При приближении к критической температуре различие становится примерно двукратным. Поскольку статистические выражения были получены в пренебрежении эффектами памяти, можно сделать вывод, что эти эффекты дают существенный вклад в термодиффузию при температурах ниже удвоенной критической.

Помимо эффектов памяти на точность соотношения (6.60) влияют точность использованного суперпозиционного приближения, представляющего трехузловую функцию в терминах двухузловых, а также точность вычисления термодинамического фактора, который определяется дифференцированием химического потенциала.

В заключение этого параграфа отметим, что были разработаны две модели термодиффузии: с учетом и без учета влияния неоднородного температурного поля на высоту барьеров, и определена разность коэффициентов термодиффузии в этих моделях. Моделирование по методу Монте-Карло подтвердило правильность полученных выражений.

Таблица 6.5

Отношения амплитуд изменения концентрации и температуры, найденные по уравнению (6.60)

T/T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	36,7	42,8	35,2
1,2	8,67	12,0	8,67
2,0	1,61	2,15	1,61
4,0	0,512	0,644	0,512
6,0	0,303	0,374	0,303

Результаты моделирования также показали, что отношение коэффициентов термо- и химической диффузии существенно возрастает по мере приближения к критической точке фазового перехода решетчатая жидкость – решетчатый газ. Это свидетельствует о том, что при околоскритических условиях термодиффузия является значительно более эффективным механизмом массопереноса по сравнению с обычной диффузией,

подверженной критическому замедлению.

6.2. Диффузия в двухкомпонентных решеточных системах

6.2.1. Равновесные свойства двухкомпонентных систем

6.2.1.1. Гамильтониан. По аналогии с числами заполнения и энергией взаимодействия ближайших соседей, применяемых в случае однокомпонентного решеточного газа, для бинарной системы в рассмотрение могут быть введены вектор состояния \mathbf{n}_i решеточного узла i и матрица взаимодействия \mathbf{J} , определенные следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_i &= (1; 0; 0), \quad \text{если узел } i \text{ занят частицей сорта } A, \\ \mathbf{n}_i &= (0; 1; 0), \quad \text{если узел } i \text{ вакантен,} \end{aligned} \quad (6.61)$$

$$\mathbf{n}_i = (0; 0; 1), \quad \text{если узел } i \text{ занят частицей сорта } B,$$

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} J_{AA} & 0 & J_{AB} \\ 0 & 0 & 0 \\ J_{AB} & 0 & J_{BB} \end{pmatrix}, \quad (6.62)$$

где $J_{\alpha\beta}$ – энергия взаимодействия частиц сортов α и β ($\alpha, \beta = A, B$), расположенных на двух ближайших узлах решетки.

В этом случае гамильтониан системы может быть записан в виде суммы полных сверток матрицы взаимодействия и векторов состояния решеточных узлов:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{n}_i \mathbf{J} \mathbf{n}_j, \quad (6.63)$$

где сумма по $\langle ij \rangle$ обозначает суммирование по всем парам ближайших соседей.

Как известно [305], модель однокомпонентного решеточного флюида является полностью эквивалентной модели ферромагнетика Изинга со спином $s = 1/2$. Подобного рода аналогия может быть проведена также между двухкомпонентным решеточным флюидом и моделью Изинга со спином $s = 1$. При этом узлу, занятому частицей сорта A , соответствует узел со спином, равным -1 , узлу, занятому частицей сорта B , – со спином, равным 1 , а вакантный узел

соответствует узлу с нулевым спином. Вместе с тем необходимо отметить, что для двухкомпонентного флюида такая эквивалентность моделей не является полной, поскольку в модели Изинга со спином $s = 1$ узлы, имеющие одинаковые (ненулевые) значения спина, отталкиваются, а различные – притягиваются, причем интенсивность этих взаимодействий одинакова. Таким образом, бинарный решеточный флюид оказывается более общей моделью и переходит в модель Изинга при наложении двух дополнительных условий: частицы одинаковых сортов отталкиваются, а различных – притягиваются и интенсивность всех взаимодействий в системе одинакова.

6.2.1.2. Квазихимическое приближение. Как и в случае однокомпонентного решеточного флюида [98], использование базисной системы позволяет представить свободную энергию в виде суммы двух слагаемых:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (6.64)$$

где $F^{(0)}$ и $F^{(d)}$ базисная и диаграммная части свободной энергии соответственно.

В силу одночастичности энергии базисной системы выражение для соответствующей ей части свободной энергии может быть легко факторизовано. Что же касается диаграммной части свободной энергии, то для нее может быть проведено разложение в ряд по степеням перенормированных с помощью средних потенциалов базисной системы $\varphi_j(\mathbf{n}_j)$ функций Майера:

$$f_{ij}^{(k)}(\mathbf{n}_i; \mathbf{n}_j) = \exp\left\{-\beta\left(\mathbf{n}_i \mathbf{J} \mathbf{n}_j - \varphi_j(\mathbf{n}_i) - \varphi_i(\mathbf{n}_j)\right)\right\} - 1. \quad (6.65)$$

Удерживая различные фрагменты получающегося диаграммного ряда, можно построить квазихимическое, диаграммное [83] и самосогласованное диаграммное приближения [84].

Нетрудно видеть, что структура получаемых при этом соотношений аналогична случаю однокомпонентного решеточного флюида, рассмотренного в подразд. 1.5.3. Отличия состоят лишь в числе возможных состояний, в которых может находиться любой решеточный узел. В случае двухкомпонентного решеточного флюида число таких состояний равно трем, а не двум, как в однокомпонентной системе. Это позволяет, например, записать систему уравнений для определения средних потенциалов базисной

системы в квазихимическом приближении в следующем виде:

$$X_i^{(k)} = \sum_{j=-1}^1 \frac{W_{ij}^{(k)} c_j}{X_j^{(k)}}, \quad (6.66)$$

где

$$\exp\left(-\beta\Phi^{(k)}(n_i)\right) = X_{n_i}^{(k)}, \quad \exp\left(-\beta J_k n_i n_j\right) = W_{n_i n_j}^{(k)},$$

$$W_{00}^{(k)} = W_{10}^{(k)} = W_{01}^{(k)} = 1, \quad W_{11}^{(k)} = \exp(-\beta J_k) = W_k, \quad (6.67)$$

c_i – концентрация частиц сорта A ($i = -1$), вакантных узлов ($i = 0$) и частиц сорта B ($i = 1$) соответственно. Индекс k указывает уровень соседства узлов i и j .

Как и в случае однокомпонентного решеточного флюида, диаграммы, содержащие свободную вершину (т. е. вершину, связанную только с одной другой вершиной), при усреднении по состояниям этой вершины не дают вклад в разложение свободной энергии, что приводит к равенству нулю вклада диаграммной части свободной энергии.

6.2.1.3. Алгоритм моделирования. Как и в случае однокомпонентного решеточного флюида, моделирование двухкомпонентного флюида по методу Монте-Карло может быть проведено в каноническом и в большом каноническом ансамблях. При изучении равновесных свойств системы с целью экономии машинного времени более предпочтительным оказывается моделирование в большом каноническом ансамбле, поскольку в этом случае выход на равновесное состояние происходит по экспоненциальному закону [188], в то время как в каноническом ансамбле – по степенному [189]. Независимыми параметрами, определяющими свойства модели, являются температура и химический потенциал каждого из компонентов, а число частиц на решетке изменяется в процессе эволюции системы из некоторого произвольного состояния в равновесное гиббсовское состояние.

Исходным состоянием может служить любое распределение частиц по решеточным узлам. Выбрав случайным образом i -й узел решетки, находящийся в состоянии \mathbf{n}_i , необходимо изменить его состояние и определить соответствующее изменение энергии системы δH . В отличие от однокомпонентного флюида, где переход между различными состояниями решеточного узла мог быть осуществлен единственным способом (вакансия (частица) \rightarrow частица (вакансия)), в двухкомпонентном флюиде он может быть реализован двумя

различными способами в соответствии с определением (6.61) вектора состояний узла. Перед изменением состояния решеточного узла необходимо произвести выбор направления этого перехода. В предлагаемом алгоритме выбор направления перехода производится случайным образом – состояние решеточного узла изменяется на одно из двух возможных с вероятностью $1/2$, т. е. в вакантный узел помещалась частица одного из сортов, а в узел, уже занятый частицей, либо помещалась частица другого сорта, либо извлекалась находившаяся. Если изменение состояния решеточного узла приводит к понижению энергии системы, то оно принимается, если же энергия возрастает, то оно принимается с вероятностью $\exp(-\beta\delta H)$, где $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура. Повторение указанной процедуры n раз, где n – суммарное число частиц в системе, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ). После эквипробации системы посредством выполнения заданного количества МКШ ($\sim 10^4$) искомая макроскопическая характеристика находится усреднением соответствующей микроскопической величины по реализациям системы в процессе моделирования. При этом начальное число МКШ, отводимое на процесс эквипробации системы, не учитывается при усреднении.

Для доказательства того что предложенный алгоритм приводит систему к состоянию гибсовского равновесия, рассмотрим дополнительно ансамбль решеточных систем. Состояние каждой системы ансамбля может быть задано вектором состояния системы \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} = (\mathbf{n}_1; \mathbf{n}_2; \mathbf{K}; \mathbf{n}_N), \quad (6.68)$$

где N – число узлов решетки.

Предположим, что N_v систем ансамбля находятся в состоянии \mathbf{x}_v , а N_μ систем – в состоянии \mathbf{x}_μ , причем $H_N(\mathbf{x}_\mu) > H_N(\mathbf{x}_v)$. При выборе вероятности переходов $\mathbf{x}_v \leftrightarrow \mathbf{x}_\mu$ в описанном выше виде число переходов из состояния \mathbf{x}_v в состояние \mathbf{x}_μ определяется как

$$N_{v \rightarrow \mu} = N_v W_{v\mu} W(\mathbf{x}_v \rightarrow \mathbf{x}_\mu) = N_v \exp\left[-\frac{H_N(\mathbf{x}_\mu) - H_N(\mathbf{x}_v)}{k_B T}\right], \quad (6.69)$$

а число обратных переходов $\mathbf{x}_\mu \rightarrow \mathbf{x}_v$ равно

$$N_{\mu \rightarrow v} = N_\mu W_{\mu v} W(\mathbf{x}_\mu \rightarrow \mathbf{x}_v) = N_\mu W_{\mu v}, \quad (6.70)$$

где $W_{v\mu} = W_{\mu v} = 0,5$ – априорная вероятность переходов $\mathbf{x}_v \leftrightarrow \mathbf{x}_\mu$.

Суммарное число переходов $\Delta N_{v \rightarrow \mu} = N_{v \rightarrow \mu} - N_{\mu \rightarrow v}$ равно

$$\Delta N_{v \rightarrow \mu} = N_v W_{v\mu} \left[\frac{\exp(-H_N(\mathbf{n}_\mu)/k_B T)}{\exp(-H_N(\mathbf{n}_v)/k_B T)} - \frac{N_\mu}{N_v} \right]. \quad (6.71)$$

При N_μ/N_v , меньшем канонического значения, $\Delta N_{v \rightarrow \mu} > 0$ и, следовательно, N_μ/N_v возрастает, в то время как при значениях N_μ/N_v , больших канонического, $\Delta N_{v \rightarrow \mu} < 0$ и N_μ/N_v убывает. Устойчивое состояние $\Delta N_{v \rightarrow \mu} = 0$ наступает в случае, когда N_μ/N_v равно каноническому значению. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный выбор вероятности обеспечивает сходимость марковского процесса к равновесному каноническому распределению.

Для верификации предложенного алгоритма было проведено моделирование двухкомпонентного не взаимодействующего решеточного флюида, результаты которого представлены на рис. 6.7.

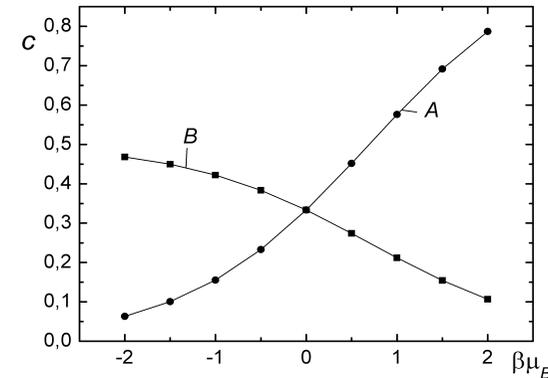


Рис. 6.7. Зависимость концентрации компонентов не взаимодействующего бинарного решеточного флюида от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_1 = 0$. Точки – результаты моделирования, линии – теоретические значения согласно уравнениям (6.72) и (6.73)

Рисунок демонстрирует, что значения равновесных концентраций, полученные в результате моделирования (отображены символами), полностью соответствуют теоретическим значениям (сплошные линии), определяемым уравнениями

$$c_A = \exp(\beta\mu_A) / [1 + \exp(\beta\mu_A) + \exp(\beta\mu_B)], \quad (6.72)$$

$$c_B = \exp(\beta\mu_B) / [1 + \exp(\beta\mu_A) + \exp(\beta\mu_B)], \quad (6.73)$$

что подтверждает работоспособность предложенного алгоритма.

6.2.1.4. Моделирование расслоения системы. В качестве примера рассмотрим моделирование двухкомпонентного решеточного флюида с притяжением между ближайшими соседями на плоской квадратной решетке, содержащей $64 \times 64 = 4096$ узлов с периодическими граничными условиями. Энергию взаимодействия частиц сорта A примем равной энергии взаимодействия однокомпонентного решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей $J_{AA} = J$, где $k_B T_c / J = -0,567$, T_c – критическая температура однокомпонентного решеточного флюида на квадратной решетке, $J_{BB} = 1,44J_{AA}$ и $J_{AB} = (J_{AA}J_{BB})^{0,5} = 1,2J_{AA}$.

На рис. 6.8 приведены «мгновенные снимки» моделируемой системы после заданного числа МКШ, представляющие эволюцию модели во времени, измеряемом в МКШ.

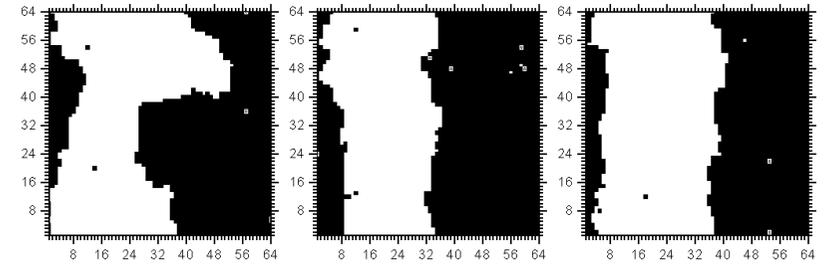
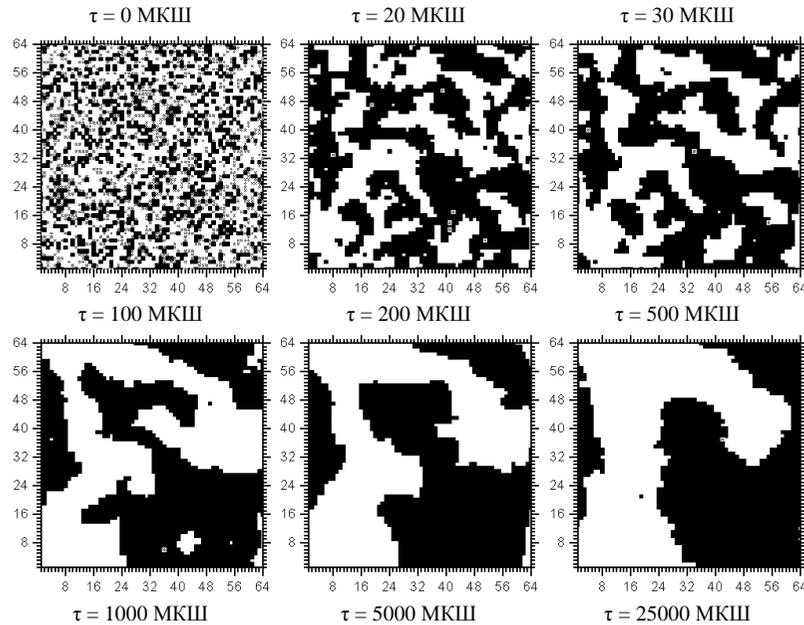


Рис. 6.8. Эволюция бинарного решеточного флюида при моделировании по методу Монте-Карло

Начальное распределение частиц по решеточным узлам выбиралось в виде случайного распределения с концентрацией частиц сорта A (черные точки) и частиц сорта B (серые точки) приблизительно одинаковыми и равными $0,25$. Моделирование осуществлялось при температуре $t = T / T_c = 0,5$ и химических потенциалах $\mu_A / k_B T = -7,0508$, $\mu_B / k_B T = -17,0508$. Выбранная температура является существенно ниже критической более летучего компонента, что позволяет детально рассмотреть характер фазового перехода в исследуемой системе.

Проведенное моделирование показало, что моделируемая система быстро избавляется от «лишних» частиц. В приведенном примере концентрация частиц сорта B уменьшилась с $0,25$ до $0,002$ за 20 шагов алгоритма и фактически достигла равновесного значения $\sim 0,0005$ за 30 МКШ.

Помимо этого процесс кластеризации в системе протекает также достаточно быстро. Уже через 20 шагов можно наблюдать ярко выраженную сгруппированность частиц сорта A в островки, а к сотому шагу практически все эти островки группируются в «материки». Дальнейшая эволюция системы затрагивает лишь вид «береговой линии» этих материков, стремясь сократить ее до минимума. Если сравнить между собой 5000 и $25\,000$ МКШ, то можно отметить, что различия между двумя снимками практически отсутствуют и наблюдается четкое разделение системы на две фазы, причем концентрация частиц сорта B так мала, что можно говорить о практически однокомпонентном решеточном флюиде. Это позволяет утверждать, что даже в системе, подверженной фазовому переходу, процесс эквilibризации завершается в течение 5000 шагов алгоритма.

6.2.1.5. Термодинамические и структурные свойства систем

с межчастичным притяжением. К числу величин, которые легко могут быть определены с помощью описанного выше алгоритма моделирования, относятся, например, концентрация частиц в системе и парные корреляционные функции. На рис. 6.9 представлена зависимость химического потенциала компонента B от парциальной концентрации этого компонента при различных температурах. Для моделирования системы было выполнено 25 000 МКШ, из которых первые 5000 отводились для эквилибризации, а химический потенциал компонента A выбирался постоянным и равным $\mu_A / k_B T = -3,5254$.

Зависимости парных функций распределения от парциальной концентрации при тех же температурах и том же химическом потенциале компонента B приведены на рис. 6.10. Эти функции могут быть определены и при моделировании бинарного решеточного флюида в каноническом ансамбле. Как уже отмечалось, алгоритм такого моделирования аналогичен случаю однокомпонентного решеточного флюида и позволяет получать значения корреляционных функций при фиксированных значениях концентрации частиц, а не химических потенциалов. Сопоставление результатов для корреляционных функций, полученных этими двумя методами, показало, что они являются практически идентичными.

Таким образом, предложенный алгоритм Монте-Карло позволяет моделировать бинарный решеточный флюид с целью изучения его равновесных свойств, а полученные результаты могут служить экспериментальным базисом для дальнейшего построения приближенных методов исследования свойств этой модели.

6.2.1.6. Влияние отталкивания между частицами и их взаимодействия с подложкой на структурные свойства флюида. Разработанный в подразд. 6.2.1.3 алгоритм моделирования не зависит от типа межчастичного взаимодействия,

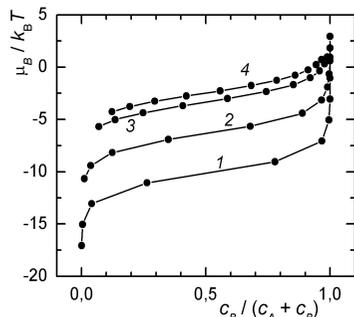


Рис. 6.9. Зависимость химического потенциала компонента B от парциальной концентрации этого компонента, полученная в результате моделирования решеточной системы по методу Монте-Карло, при $\mu_A / k_B T = -3,5254$; $t = 0,5$ (1); $0,8$ (2); $1,5$ (3); $2,0$ (4)

что позволяет использовать его для случая как притяжения, так и отталкивания между частицами.

На рис. 6.11 представлена зависимость корреляционных функций решеточного флюида с отталкиванием между ближайшими соседями от концентрации частиц компонента B при сохранении концентрации частиц компонента A равной 0,3. Моделирование осуществлялось при $t = 1,5$, т. е. при температуре, значительно превышающей критическую более летучего компонента. Определение корреляционных функций производилось следующим образом [305]:

$$g_{AA} = P_{AA} / c_A^2, \quad g_{BB} = P_{BB} / c_B^2, \quad g_{00} = P_{00} / c_0^2, \quad (6.74)$$

$$g_{AB} = P_{AB} / c_A c_B, \quad g_{A0} = P_{A0} / c_A c_0, \quad g_{B0} = P_{B0} / c_B c_0,$$

где P_{AA} , P_{BB} , P_{00} , P_{AB} , P_{A0} , P_{B0} – вероятности нахождения соответствующих пар частиц или вакансий на ближайших узлах решетки; c_A , c_B , c_0 – решеточные концентрации частиц сортов A , B и свободных узлов соответственно.

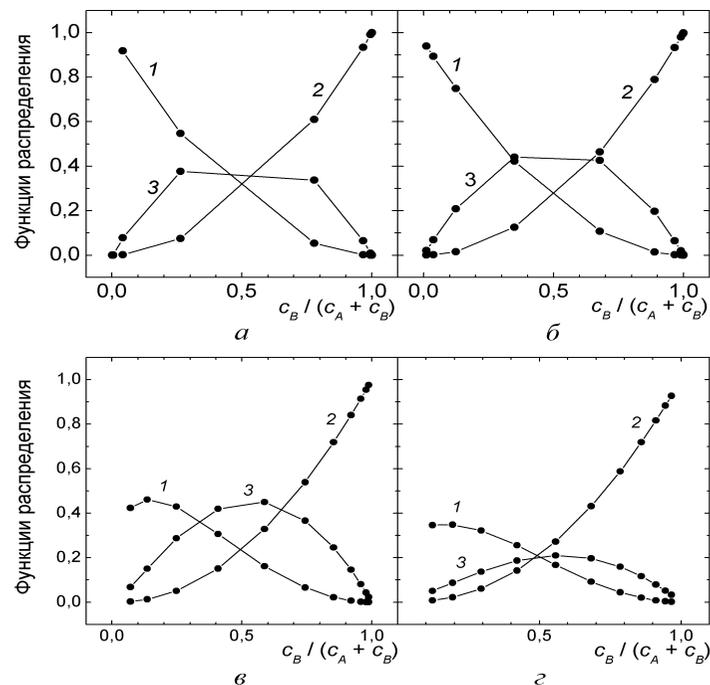


Рис. 6.10. Зависимость парных функций распределения компонента B от парциальной концентрации этого компонента при отталкивании между частицами обоих сортов. $\mu_A / k_B T = -3,5254$; $t = 0,5$ (а); $0,8$ (б); $1,5$ (в); $2,0$ (г). 1 – P_{AA} ; 2 – P_{BB} ; 3 – P_{AB}

Сопоставление полученных результатов с аналогичными результатами для однокомпонентного решеточного флюида с отталкиванием между ближайшими соседями (рис. 2.21, 2.22) демонстрирует существенные отличия в поведении корреляционных функций. В частности, исчезает типичная куполообразная форма корреляционных функций типа частица – вакансия, что говорит о значительно более слабом упорядочении бинарной системы.

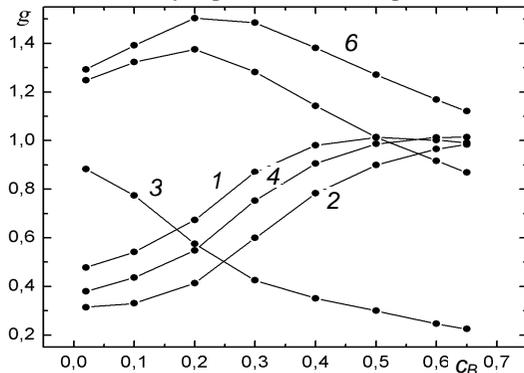


Рис. 6.11. Зависимость парных корреляционных функций от концентрации компонента B при отталкивании между частицами обоих сортов: 1 – g_{AA} ; 2 – g_{BB} ; 3 – g_{00} ; 4 – g_{AB} ; 5 – g_{A0} ; 6 – g_{B0} ; $c_A = 0,1$; $t = 1,5$

Аналогично можно изучить влияние энергии взаимодействия частиц решеточного флюида с подложкой на его структурные свойства. С этой целью проведено моделирование системы, в которой энергии межчастичного взаимодействия не отличаются от рассмотренных в подразд. 6.2.1.4, однако налагается дополнительное условие о более интенсивном взаимодействии частиц сорта B с подложкой. При моделировании дополнительная энергия взаимодействия с подложкой принималась равной энергии межчастичного взаимодействия компонента A . Результаты моделирования системы при $t = 1,5$ и $c_A = 0,1$ представлены на рис. 6.12.

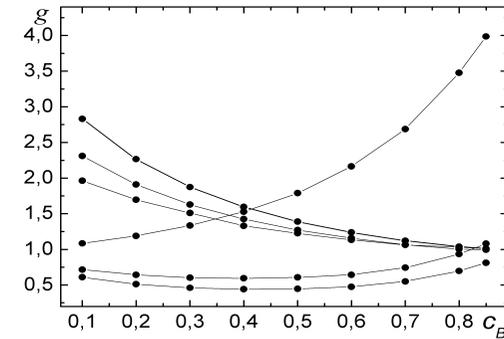


Рис. 6.12. Зависимость парных корреляционных функций от концентрации компонента B при притяжении между частицами обоих сортов при $t = 1,5$. Кривая 1 соответствует g_{AA} ; 2 – g_{BB} ; 3 – g_{00} ; 4 – g_{AB} ; 5 – g_{A0} ; 6 – g_{B0} ; $c_A = 0,1$

Общий ход двухузловых вероятностей как функций концентрации повторяет аналогичные зависимости для случая однокомпонентного флюида с притяжением между ближайшими соседями, но наблюдаются численные отличия.

6.2.2. Диффузионные характеристики двухкомпонентных систем

Исследованию равновесных характеристик и неравновесных процессов в однокомпонентных решеточных системах посвящена обширная литература (см. [21, 22, 90, 136] и имеющиеся там ссылки). Более сложные двухкомпонентные системы исследованы мало. Можно отметить работу [306], в которой рассмотрена диффузия по вакансионному механизму при малых (до 0,05) концентрациях вакансий, а также ряд работ по исследованию некоторых особенностей многокомпонентных систем [305, 307, 308]. Согласно феноменологической теории необратимых процессов [245], потоки компонентов пропорциональны градиентам соответствующих химических потенциалов с коэффициентами пропорциональности, называемыми кинетическими коэффициентами диффузии. С другой стороны, согласно закону Фика, потоки компонентов пропорциональны градиентам концентрации, и в эти выражения входят коэффициенты химической диффузии. Перерасчет коэффициентов диффузии осуществляется с помощью производных химических потенциалов по концентрациям компонентов.

6.2.2.1. Статистико-механическое рассмотрение диффузии. В

работах [309, 310] рассмотрена диффузия в двухкомпонентных системах на основе квазиравновесного распределения. Более полный статистико-механический анализ этого явления при произвольном числе компонентов может быть выполнен на основе метода неравновесных статистических ансамблей [160, 161].

Основное кинетическое уравнение многокомпонентного решеточного флюида записывается в виде

$$\dot{n}_i^\alpha = \sum_j (w_{ij}^\alpha n_j^\alpha n_i^\nu - w_{ji}^\alpha n_i^\alpha n_j^\nu), \quad (6.75)$$

где числа заполнения $n_i^\alpha = 1$, если узел i занят частицей сорта α , и $n_i^\alpha = 0$ в противоположном случае; точка над символом означает производную по времени, а вероятность перехода частицы сорта α из узла j в узел i определяется как

$$w_{ij}^\alpha = v_0^\alpha e^{\beta \varepsilon_j^\alpha}, \quad n_i^\nu = 1 - \sum_\gamma n_i^\gamma. \quad (6.76)$$

Здесь v_0^α – характеристическая частота колебаний частицы сорта α вблизи узла; n_i^ν – оператор вакансии в узле i , равный 1, если узел i не занят частицей, и 0 в противоположном случае. Энергия ε_j^α частицы сорта α , расположенной в узле j , включает энергию ε^α ее взаимодействия с подложкой и энергию взаимодействия с другими частицами системы:

$$\varepsilon_j^\alpha = \varepsilon^\alpha + \sum_\gamma \sum_j \Phi_{ij}^{\alpha\gamma} n_j^\gamma. \quad (6.77)$$

Используя числа заполнения n_i^α как базовые переменные, запишем квазиравновесное распределение

$$P_\alpha(t) = \exp \left\{ -\beta \left[\Phi + H - \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha n_i^\alpha \right] \right\}, \quad (6.78)$$

где Φ – нормировочная постоянная; H – гамильтониан системы (6.63); μ_i^α – химический потенциал частицы сорта α в узле i , являющийся термодинамическим параметром, сопряженным с n_i^α .

Отклонения химических потенциалов $\delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_\alpha$ и чисел

заполнения $\delta n_i^\alpha = n_i^\alpha - c_\alpha$ от их равновесных значений μ_α и c_α подчиняются термодинамическим соотношениям

$$\delta(\beta\mu_i^\alpha) = \sum_j \sum_\gamma \chi_{ij}^{\alpha\gamma} \delta n_j^\gamma, \quad (6.79)$$

причем в правую часть последнего соотношения входят средние по квазиравновесному распределению

$$\delta n_j^\gamma = \langle \delta n_j^\gamma \rangle_q = \langle n_j^\gamma \rangle_q - c_\gamma, \quad (6.80)$$

$$c_\gamma = \langle n_j^\gamma \rangle, \quad (6.81)$$

а угловые скобки $\langle \dots \rangle$ и $\langle \dots \rangle_q$ означают усреднение по равновесному и квазиравновесному распределениям соответственно.

Матрица, обратная матрице χ , определяется среднеквадратичными флуктуациями числа частиц:

$$(\chi_{ij}^{\alpha\gamma})^{-1} = \langle \delta n_i^\alpha \delta n_j^\gamma \rangle = S_{ij}^{\alpha\gamma}. \quad (6.82)$$

Матрица S может быть представлена через вероятность заполнения узлов решетки:

$$S_{ij}^{\alpha\gamma} \langle (n_i^\alpha - c_\alpha)(n_j^\gamma - c_\gamma) \rangle = \langle (n_i^\alpha - c_\alpha)(n_j^\gamma - c_\gamma) \rangle (1 - \delta_{ij}) + \langle (n_i^\alpha - c_\alpha)^2 \rangle \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} = [F(\alpha_i; \gamma_j) - c_\alpha c_\gamma] (1 - \delta_{ij}) + c_\alpha (1 - c_\alpha) \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma}, \quad (6.83)$$

где δ_{ij} , $\delta_{\alpha\gamma}$ – символы Кронекера, а величины

$$F(\alpha_i; \gamma_j) = \langle n_i^\alpha n_j^\gamma \rangle \quad (6.84)$$

являются вероятностями заполнения узлов i и j частицами сортов α и γ соответственно.

Вводя корреляционные функции

$$g(\alpha_i; \gamma_j) = F(\alpha_i; \gamma_j) / c_\alpha c_\gamma, \quad (6.85)$$

матрицу $S_{ij}^{\alpha\gamma}$ можно представлять как

$$S_{ij}^{\alpha\gamma} = c_\alpha c_\gamma [g(\alpha_i; \gamma_j) - 1] (1 - \delta_{ij}) + c_\alpha (1 - c_\alpha) \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma}. \quad (6.86)$$

Для состояний, не слишком близких к критическим, корреляционные функции $g(\alpha_i, \gamma_j)$, а вместе с ними и матрица $S_{ij}^{\alpha\gamma}$, отличны от нуля лишь при малых расстояниях между узлами i и j .

Для формулировки уравнений эволюции флуктуаций чисел заполнения используем метод неравновесных статистических ансамблей Д. Н. Зубарева [161, 162]:

$$\frac{d\langle \delta n_i^\alpha \rangle}{dt} - \sum_j \sum_\gamma c_\gamma \Omega_{ij}^{\alpha\gamma} \delta(\beta \mu_j^\gamma) + \sum_j \sum_\gamma \int_0^\infty \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) \delta(\beta \mu_j^\gamma) (t - \tau) d\tau = 0. \quad (6.87)$$

Здесь введены статическая корреляционная матрица

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = c_\gamma^{-1} \langle \delta n_i^\alpha \delta n_j^\gamma \rangle = c_\gamma^{-1} \langle n_i^\alpha n_j^\gamma \rangle \quad (6.88)$$

и матрица памяти

$$\begin{aligned} \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta n_i^\alpha \exp(\tau Q W Q) Q \delta n_j^\gamma \rangle = \\ &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta n_i^\alpha(0) Q \delta n_j^\gamma(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (6.89)$$

включающие оператор эволюции W (см. уравнение (3.32)) и оператор $Q = 1 - P$, выражаемый через оператор проектирования P на пространство базовых переменных:

$$P b_i^\alpha = \langle b_i^\alpha \rangle + \sum_{\gamma, \delta, j, l} S_{ij}^{\alpha\gamma} \langle b_j^\gamma \delta n_l^\delta \rangle \delta n_l^\delta. \quad (6.90)$$

Концентрации c_γ в коэффициентах при $\delta(\beta \mu_j^\gamma)$ представлены явным образом ввиду наличия таких сомножителей в выражениях для потоков частиц, записанных через градиенты химических потенциалов компонентов (см. соотношение (3.26)).

Ограничиваясь, как и ранее, учетом лишь статической корреляционной матрицы $\Omega_{ij}^{\alpha\gamma}$ и пренебрегая интегральными слагаемыми, описывающими эффекты памяти, выполним вычисление элементов матрицы $\Omega_{ij}^{\alpha\gamma}$. Учитывая выражение (6.75), переписанное в виде

$$n_k^\alpha = \sum_{k=1}^z \left[w_{ik}^\alpha n_k^\alpha (1 - n_i^\alpha - n_k^\gamma) - w_{ki}^\alpha n_i^\alpha (1 - n_k^\alpha - n_k^\gamma) \right], \quad (6.91)$$

находим

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = \frac{1}{c_\beta} \sum_{k=1}^z \left[\left[w_{ik}^\alpha n_k^\alpha (1 - n_k^\alpha - n_k^\gamma) - w_{ki}^\alpha n_i^\alpha (1 - n_k^\alpha - n_k^\gamma) \right] n_j^\gamma \right]. \quad (6.92)$$

Для многокомпонентной системы алгебра чисел заполнения выражается соотношениями

$$n_k^\alpha n_k^\gamma = n_k^\alpha \delta_{\alpha\gamma}, \quad (1 - n_k^\alpha) n_k^\gamma = n_k^\gamma (1 - \delta_{\alpha\gamma}). \quad (6.93)$$

Если $\gamma \neq i, k$, соответствующий элемент матрицы Ω равен нулю ввиду принципа детального баланса. При $j = i$ получим

$$\Omega_{ii}^{\alpha\gamma} = \frac{z}{c_\alpha} \left\langle \left[w_{ik}^\alpha n_k^\alpha (1 - n_k^\alpha - n_k^\gamma) \right] \right\rangle \delta_{\alpha\gamma}, \quad (6.94)$$

а при $k = j \neq i$

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = -\frac{1}{c_\gamma} \left\langle \left[w_{ji}^\alpha n_i^\alpha (1 - n_j^\alpha - n_j^\gamma) \right] \right\rangle \delta_{\alpha\gamma}. \quad (6.95)$$

Здесь вероятность перехода частицы сорта α из узла j в узел i определяется согласно соотношению (6.76).

Как и в случае однокомпонентной системы [90, 91], ввиду необратимости основного кинетического уравнения матрица Ω отлична от нуля. Вычисление ее элементов позволяет записать уравнение эволюции (6.87) в виде

$$\frac{d\delta n_i^\alpha(t)}{dt} = D_{0\alpha} \exp(\beta \mu_\alpha) \sum_{j \neq i}^z \beta (\delta \mu_j^\alpha - \delta \mu_i^\alpha) F(0_i; 0_j). \quad (6.96)$$

Вычисления, ведущие к выражению (6.90), аналогичны приведенным в подразд. 3.2 для однокомпонентной системы при получении соотношения (3.97).

Для решения уравнения (6.96) выполним дискретное Фурье-преобразование:

$$\delta n_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha e^{-i\mathbf{k}r_i}, \quad (6.97)$$

$$\delta \mu_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \delta \mu_{\mathbf{k}}^\alpha e^{-i\mathbf{k}r_i}, \quad (6.98)$$

где \mathbf{k} – волновое число. Используя (6.97) и (6.98) в (6.96), получим

$$\frac{d}{dt} \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha = \beta D_{0\alpha} \exp(\beta \mu_{\alpha}) F(v_i; v_j) k^2 P(k) \delta(\beta \mu_{\mathbf{k}}^\alpha), \quad (6.99)$$

где

$$k^2 P(k) = \sum_{j \neq i} (e^{-i\mathbf{k}(r_j - r_i)} - 1) \quad (6.100)$$

определяется структурой рассматриваемой решетки.

Сравнивая уравнение (6.97) с Фурье-представлением закона Фика

$$\frac{d}{dt} \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha = k^2 c_\alpha D_J^\alpha(\mathbf{k}) \delta(\beta \mu_{\mathbf{k}}^\alpha), \quad (6.101)$$

находим выражение для кинетических коэффициентов диффузии:

$$D_J^\alpha(\mathbf{k}) = D_{0\alpha} c_\alpha^{-1} \exp(\beta \mu_{\alpha}) F(0; 0) P(\mathbf{k}). \quad (6.102)$$

В гидродинамическом пределе ($k \rightarrow 0$) для квадратной и простой кубической решеток $P(\mathbf{k}) = 1$, что позволяет записать

$$D_J^\alpha = D_{0\alpha} c_\alpha^{-1} \exp(\beta \mu_{\alpha}) F(0; 0). \quad (6.103)$$

Это выражение является обобщением соотношения (6.102) на многокомпонентные системы. Переход к коэффициентам химической диффузии осуществляется с помощью производных химических потенциалов по концентрациям частиц.

6.2.2.2. Диффузия в системе с межчастичным притяжением.

Моделирование динамики частиц в системе производилось по методу Монте-Карло. Алгоритм моделирования модифицирован [310, 311] к особенностям исследования двухкомпонентных систем следующим образом.

Рассматривалась система частиц сортов A и B на периодической d -мерной решетке. Исходными условиями моделирования являлись

температура T , концентрации компонентов c_A и c_B , потенциалы взаимодействия между ближайшими соседями $J_{AA} = J$, $J_{BB} = I_B J$ и $J_{AB} = I_{AB} J$, заданные на квадратной решетке размером $L \times L$ ($L = 32$) узлов с периодическими граничными условиями, которые позволяют существенно уменьшить влияние конечных размеров моделируемой системы на результаты моделирования. Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами (α, β) ($1 \leq \alpha \leq L$, $1 \leq \beta \leq L$), где α и β – целые числа, в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось до числа частиц $n = n_A + n_B$, где $n_A = [c_A L^2]$ и $n_B = [c_B L^2]$ – числа частиц соответствующих сортов, квадратные скобки означают целую часть числа.

Моделирование динамики частиц осуществлялось случайным выбором узла (α, β) решетки, занятого частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из четырех ближайших узлов, также выбираемых случайным образом. Если узел не был занят, то вычислялась вероятность перехода частицы:

– если в узле (α, β) частица сорта A , то

$$P_1 = \exp\left[-\frac{J}{k_B T} (S_A + I_{AB} S_B)\right];$$

– если в узле (α, β) частица сорта B , то

$$P_1 = \exp\left[-\frac{J}{k_B T} (I_{AB} S_A + I_B S_B)\right],$$

где S_A, S_B – числа ближайших соседних с узлом (α, β) частиц сортов A и B соответственно.

Эта вероятность сопоставлялась со случайной величиной $0 \leq P \leq 1$. При $P \leq P_1$ переход частицы принимался, в противоположном случае состояния узлов оставались прежними и осуществлялся переход к анализу следующего узла.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перемещения частиц, равного числу частиц в системе. В число попыток включались случаи, когда при выборе направления перехода соседний узел оказывался занят частицей, и переход был исходно невозможен. Типичная длина траектории составила 50 000 МКШ, и усреднение производилось по 10^3 траекторий. Как и следовало ожидать, зависимость среднего квадрата перемещения частиц от времени оказалась близкой к линейной. Аппроксимировав

полученные кривые линейными зависимостями, соответствующие коэффициенты диффузии определяли по соотношениям (3.25) или (3.30).

Моделирование выполнено в области изменения концентраций компонентов от 0 до 0,95 при двух значениях приведенной температуры $T/T_c = 1,5$ и $2,0$, выраженной в единицах критической температуры компонента A ($k_B T_c = 0,567J$). Параметры взаимодействия приняты равными $I_B = 1,44$, $I_{AB} = 1,2$ ($I_{AB} = \sqrt{I_B}$).

На рис. 6.13 приведены результаты моделирования при $T/T_c = 2,0$. Межчастичное притяжение увеличивает высоту барьера, который частицы преодолевают при перемещении. С этой точки зрения кинетический коэффициент диффузии частиц сорта A , характеризующихся менее интенсивным взаимодействием, должен превышать коэффициент диффузии частиц сорта B . Другими словами, компонент A является более подвижным компонентом. Результаты моделирования в целом подтверждают этот вывод, но по мере уменьшения концентрации компонента A и увеличения концентрации компонента B различие между коэффициентами диффузии уменьшается или исчезает вовсе. Такое поведение объясняется корреляциями в распределении частиц. При концентрации компонента B около 0,5 и выше его частицы образуют перколяционный кластер и частицы сорта A способны перемещаться лишь вследствие перемещений частиц сорта B , что и приводит к выравниванию их коэффициентов диффузии.

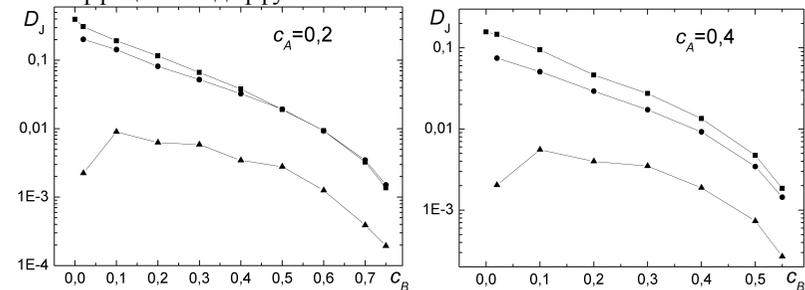


Рис. 6.13. Кинетические коэффициенты диффузии при притяжении между частицами обоих сортов: ■ – D_{IA} ; ● – D_{IB} ; ▲ – D_{IAB} ; линии проведены для наглядности

Для оценки вклада эффектов памяти в коэффициент диффузии были сопоставлены значения, даваемые выражением (6.103), с результатами моделирования. С этой целью по заданным химическим потенциалам компонентов моделированием по методу Монте-Карло были определены концентрации компонентов и вероятности двум

соседним узлам быть вакантными [312], а затем выполнено моделирование диффузии. Как и следовало ожидать, вклад эффектов памяти оказался значительным, и выражение (6.103) обеспечивает лишь полуколичественное соответствие данным моделирования.

Как известно, коэффициенты диффузии меченых частиц в однокомпонентных системах отличаются от кинетических коэффициентов диффузии корреляционным фактором. При вычислении коэффициента диффузии меченых частиц в однокомпонентной системе последней можно рассматривать как бесконечно разбавленную двухкомпонентную с одинаковыми потенциалами взаимодействия частиц обоих сортов. Тогда кинетический коэффициент диффузии частиц разбавленного компонента будет равным коэффициенту диффузии меченой частицы исходной системы, т. е. кинетическому коэффициенту диффузии, умноженному на корреляционный фактор. Следовательно, для реальной двухкомпонентной системы также следует учесть соответствующим корреляционным фактором взаимное влияние компонентов, обусловленное наличием корреляций в движении частиц разных сортов, не учитываемое соотношениями (6.103).

Для не взаимодействующих частиц корреляционный фактор как функция концентрации определяется выражением (5.18). В многокомпонентной системе в качестве концентрации в корреляционном факторе следует принять сумму концентраций всех компонентов за исключением рассматриваемого в ближайшем окружении частицы этого компонента. В результате для бинарной системы корреляционные факторы следует записать в виде

$$f_{A(B)} = 1 - \frac{2F_{AB}/c_{A(B)}}{6 - F_{AB}/c_{A(B)} - \xi(2 - F_{AB}/c_{A(B)})}, \quad (6.104)$$

где $\xi \cong 1,1056$.

Помимо этого, из приведенных выше результатов моделирования следует, что менее подвижные частицы компонента B существенно затрудняют движение частиц более подвижного компонента A . Влияние замедления может быть учтено дополнительным множителем

$$f_{sl} = \exp[-2\beta F_{AB}((J_{BB} - J_{AA})F_{BB} + (J_{AB} - J_{AA})F_{AB})/(c_A c_B)], \quad (6.105)$$

который определяется отношением подвижностей частиц компонента B в окружении таких же частиц и в окружении частиц компонента A . При конструировании этого выражения вычислены в суперпозиционном приближении трехузловые функции F_{ABB} и F_{ABA} и

определены вероятности того, что при условии нахождения частицы сорта B вблизи рассматриваемой частицы сорта A еще один ближайший узел к частице B занят частицей сорта A или B соответственно.

В результате соотношения для кинетических коэффициентов диффузии приобретают вид

$$D_{JA} = D_{0A} f_A f_{sl} \frac{e^{\beta\mu_A}}{c_A} F(0; 0), \quad D_{JB} = D_{0B} f_B \frac{e^{\beta\mu_B}}{c_B} F(0; 0). \quad (6.106)$$

На рис. 6.14 представлены результаты моделирования зависимости концентраций компонентов от химического потенциала компонента B при постоянном значении химического потенциала компонента A .

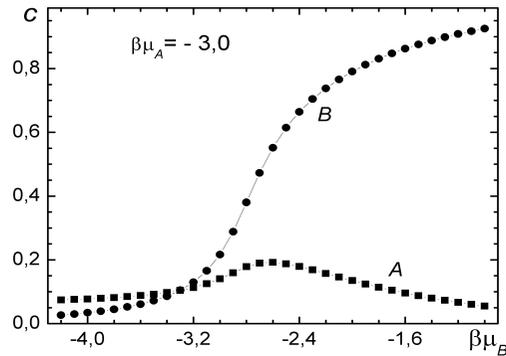


Рис. 6.14. Зависимость концентрации компонентов бинарного решеточного флюида от химического потенциала второго компонента ($t = 2$)

Для найденных концентраций компонентов выполнено моделирование диффузии (при условии $D_{0A} = D_{0B} = D_0$) и найдены кинетические коэффициенты диффузии. Сопоставление значений, полученных по соотношениям (6.103) и (6.106), и результатов моделирования представлено на рис. 6.15.

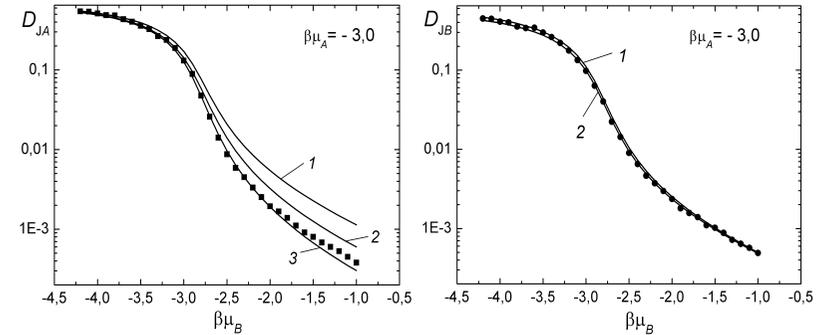


Рис. 6.15. Зависимость кинетических коэффициентов диффузии бинарного флюида от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = -3,0$. Результаты моделирования: ■ – D_{JA} ; ● – D_{JB} ; теоретические значения: 1 – по выражению (6.103); 2 – по выражениям (6.106) (без учета дополнительного множителя f_{sl}); 3 – с учетом f_{sl}

Можно отметить хорошее соответствие для кинетического коэффициента диффузии менее подвижного компонента B и вполне удовлетворительные результаты для компонента A (кривая 3).

6.2.2.3. Диффузия в системах с отталкиванием между частицами. В отличие от алгоритма, описанного выше, для системы n частиц сортов A и B потенциалы взаимодействия между ближайшими соседями были приняты $J_{AA} = -J$, $J_{BB} = I_B J$ и $J_{AB} = I_{AB} J$, а вероятность перехода вычислялась по следующим зависимостям:

– если в узле $(\alpha; \beta)$ частица сорта A , то

$$P_1 = \exp \left[-\frac{J_{AA}}{k_B T} (S_A + I_{AB} S_B) \right] \exp \left(\frac{3J_{BB} J_{AA}}{k_B T} \right);$$

– если в узле $(\alpha; \beta)$ частица сорта B , то

$$P_1 = \exp \left[-\frac{J_{AA}}{k_B T} (I_{AB} S_A + I_B S_B) \right] \exp \left(\frac{3J_{BB} J_{AA}}{k_B T} \right).$$

Дополнительные экспоненциальные сомножители включены для того, чтобы величины P_1 сохраняли смысл вероятностей и не превышали единицу. Более подробно необходимость введения подобных сомножителей обсуждается в подразд. 3.1.3.

Моделирование выполнено в области изменения концентраций компонентов от 0 до 0,95 при значении приведенной температуры

$T/T_c = 1,5$, выраженной в единицах критической температуры компонента A ($k_B T_c = 0,567J$). Параметры взаимодействия приняты равными $I_B = 1,44$, $I_{AB} = 1,2$ ($I_{AB} = \sqrt{I_B}$).

На рис. 6.16 приведены результаты моделирования при $T/T_c = 1,5$. Ввиду межчастичного отталкивания интенсивнее взаимодействующие частицы сорта B более подвижны. Однако при увеличении концентрации частиц сорта A ситуация изменяется и подвижность частиц обоих сортов выравнивается. Такое поведение обусловлено взаимным распределением частиц в системе. При низких концентрациях пары частиц сорта B мало вероятны и коэффициенты диффузии определяются взаимодействием частиц разных сортов или сорта A .

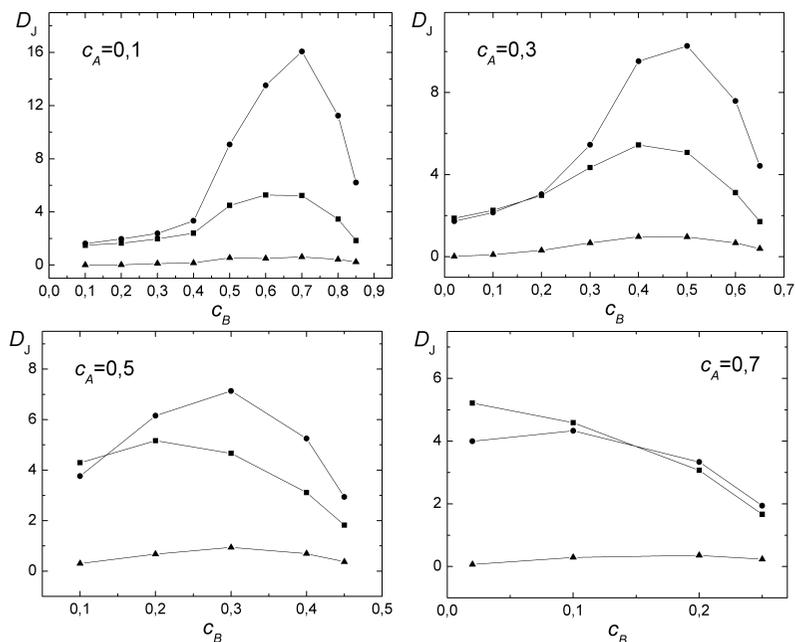


Рис. 6.16. Кинетические коэффициенты диффузии при отталкивании между частицами обоих сортов: ■ – D_{AA} ; ● – D_{AB} ; ▲ – D_{BB}

6.2.2.4. Влияние взаимодействия с подложкой на диффузионные характеристики. Исходными условиями моделирования для системы N частиц сортов A и B на периодической двумерной решетке размером $L \times L$ ($L = 32$) узлов являлись температура T , концентрации компонентов

c_A и c_B , потенциалы взаимодействия между ближайшими соседями соответствующих сортов $J_{AA} = J$, $J_{BB} = I_B J$, $J_{AB} = I_{AB} J$ (притяжения между частицами), а также с подложкой $J_{B0} = I_{B0} J$. Взаимодействие частиц разных сортов с подложкой различно: для частиц сорта B , характеризующихся более интенсивным взаимодействием ($I_B > 1$), энергия взаимодействия с подложкой также была большей [305].

Вероятность перехода вычислялась по следующим зависимостям:

– если в узле (α ; β) частица сорта A , то

$$P_1 = \exp \left[-\frac{J_{AA}}{k_B T} (S_A + I_{AB} S_B) \right];$$

– если в узле (α ; β) частица сорта B , то

$$P_1 = \exp \left[-\frac{J_{AA}}{k_B T} (I_{AB} S_A + I_B S_B + I_{B0}) \right].$$

Моделирование выполнено в области изменения концентраций компонентов от 0 до 0,95 при значении приведенной температуры $T/T_c = 1,5$, выраженной в единицах критической температуры компонента A ($k_B T_c = 0,567J$). Параметры взаимодействия приняты равными $I_B = 1,44$, $I_{AB} = 1,2$ ($I_{AB} = \sqrt{I_B}$).

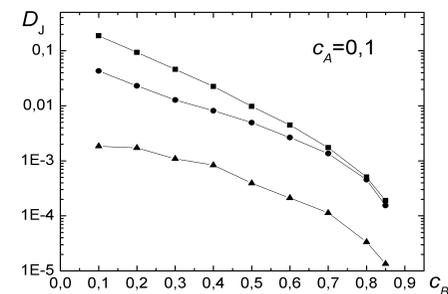


Рис. 6.17. Кинетические коэффициенты диффузии при притяжении между частицами обоих сортов и разных энергиях взаимодействия с подложкой: ■ – D_{AA} ; ● – D_{AB} ; ▲ – D_{BB}

Анализируя полученные результаты (рис. 6.17), отметим, что при увеличении концентрации частиц сорта B коэффициенты диффузии становятся практически равными. Объяснить это явление можно тем, что при большой концентрации компонента B более подвижный

компонент A оказывается встроенным в перколяционный кластер сильнее взаимодействующих между собой и решеткой частиц компонента B , который и определяет динамику всей системы. Следует подчеркнуть, что такое поведение коэффициентов диффузии наблюдается как при межчастичном притяжении, так и при отталкивании, а также при различных энергиях взаимодействия частиц с подложкой.

6.3. Термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели

6.3.1. Аналитические выражения для коэффициентов термодиффузии

Потоки вещества компонентов двух сортов предполагаются линейно зависящими от термодинамических сил (градиентов химических потенциалов и обратной температуры):

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -L_{11}\nabla\mu_1 - L_{12}\nabla\mu_2 - L_{1T}\nabla\beta, \\ \mathbf{J}_2 &= -L_{21}\nabla\mu_1 - L_{22}\nabla\mu_2 - L_{2T}\nabla\beta, \end{aligned} \quad (6.107)$$

где L_{ij} , L_{iT} – кинетические коэффициенты; $\nabla\mu_i$ – градиент химического потенциала соответствующего компонента; $\nabla\beta$ – градиент обратной температуры ($\beta = 1/k_B T$, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана).

Кинетические коэффициенты L_{ij} , относящиеся к диффузионным характеристикам, определяются следующим образом [313]:

$$\begin{aligned} L_{11} &= \frac{1}{2dMvk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_1} \Delta \mathbf{r}_{1i} \Delta \mathbf{r}_{1j} \right\rangle, \\ L_{22} &= \frac{1}{2dMvk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_2} \Delta \mathbf{r}_{2i} \Delta \mathbf{r}_{2j} \right\rangle, \\ L_{12} &= \frac{1}{2dMvk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \mathbf{r}_{1i} \sum_{j=1}^{N_2} \Delta \mathbf{r}_{2j} \right\rangle, \end{aligned} \quad (6.108)$$

где d , M – размерность и число узлов решетки; v – объем, приходящийся на один узел; N_1 , N_2 – число частиц соответствующего

сорта; $\Delta \mathbf{r}_{1(2),i(j)}$ – смещение частицы i (j) сорта 1 (2) за время t .

Согласно соотношениям взаимности Онсагера,

$$L_{12} = L_{21}. \quad (6.109)$$

В свою очередь, кинетические коэффициенты диффузии определяются соотношениями [313]

$$\begin{aligned} D_{11k} &= \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_1 t} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_1} \Delta \mathbf{r}_{1i} \Delta \mathbf{r}_{1j} \right\rangle, \\ D_{22k} &= \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_2 t} \left\langle \sum_{i,j=1}^{N_2} \Delta \mathbf{r}_{2i} \Delta \mathbf{r}_{2j} \right\rangle, \\ D_{12k} &= \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_1 t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \mathbf{r}_{1i} \sum_{j=1}^{N_2} \Delta \mathbf{r}_{2j} \right\rangle, \\ D_{21k} &= \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N_2 t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} \Delta \mathbf{r}_{1i} \sum_{j=1}^{N_2} \Delta \mathbf{r}_{2j} \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.110)$$

Связь между кинетическими коэффициентами (6.108) и кинетическими коэффициентами диффузии (6.110) определяется зависимостями

$$\begin{aligned} L_{11} &= \frac{c_1}{vk_B T} D_{11k}, \quad L_{22} = \frac{c_2}{vk_B T} D_{22k}, \\ L_{12} = L_{21} &= \frac{c_1}{vk_B T} D_{12k} = \frac{c_2}{vk_B T} D_{21k}, \end{aligned} \quad (6.111)$$

где решеточная концентрация компонентов $c_i = N_i/M$.

Так как химические потенциалы зависят от концентраций компонентов обоих сортов ($\mu_1 = f_1(c_1; c_2)$, $\mu_2 = f_2(c_1; c_2)$), их градиенты запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \nabla\mu_1 &= \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} \nabla c_1 + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} \nabla c_2, \\ \nabla\mu_2 &= \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2} \nabla c_1 + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1} \nabla c_2. \end{aligned} \quad (6.112)$$

С другой стороны, согласно закону Фика, потоки вещества

компонентов могут быть записаны через градиенты концентрации:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{v} D_{11} \nabla c_1 - \frac{1}{v} D_{12} \nabla c_2 - \frac{1}{vT} D_{1T} \nabla T, \quad (6.113)$$

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{1}{v} D_{21} \nabla c_1 - \frac{1}{v} D_{22} \nabla c_2 - \frac{1}{vT} D_{2T} \nabla T,$$

где D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} – соответствующие химические коэффициенты диффузии; D_{1T} , D_{2T} – коэффициенты термодиффузии.

Сопоставляя выражения для потоков вещества (6.107) и (6.113) и используя соотношения (6.112), для определения химических коэффициентов диффузии через кинетические коэффициенты получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} D_{11} &= c_1 D_{11k} \left(\frac{\partial \beta \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} + c_1 D_{12k} \left(\frac{\partial \beta \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2}, \\ \frac{1}{v} D_{12} &= c_1 D_{11k} \left(\frac{\partial \beta \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} + c_1 D_{12k} \left(\frac{\partial \beta \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1}, \\ \frac{1}{v} D_{21} &= c_2 D_{21k} \left(\frac{\partial \beta \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} + c_2 D_{22k} \left(\frac{\partial \beta \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2}, \\ \frac{1}{v} D_{22} &= c_2 D_{21k} \left(\frac{\partial \beta \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} + c_2 D_{22k} \left(\frac{\partial \beta \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1}. \end{aligned} \quad (6.114)$$

Записывая полные дифференциалы

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} dc_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} dc_2, \quad (6.115)$$

$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2} dc_1 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1} dc_2, \quad (6.116)$$

$$dc_1 = \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2, \quad (6.117)$$

$$dc_2 = \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2 \quad (6.118)$$

и подставляя (6.117) и (6.118) в (6.115) и (6.116), получим

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left[\left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2 \right] + \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left[\left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2 \right], \end{aligned} \quad (6.119)$$

$$\begin{aligned} d\mu_2 &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left[\left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2 \right] + \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left[\left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} d\mu_1 + \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} d\mu_2 \right]. \end{aligned} \quad (6.120)$$

При $\mu_2 = \text{const}$ из (6.119) и (6.120) следует

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} = 1, \quad (6.121)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} = 0. \quad (6.122)$$

Аналогично при $\mu_1 = \text{const}$ получим

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} = 1, \quad (6.123)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{c_1} \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} = 0. \quad (6.124)$$

Для удобства дальнейших преобразований введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} &= C11, \quad \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} = C12, \\ \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2} &= C21, \quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1} = C22, \end{aligned} \quad (6.125)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{c_2} = x_{11}, \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_{c_1} = x_{12}, \quad (6.126)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_1}\right)_{c_2} = x_{21}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right)_{c_1} = x_{22}.$$

Соотношения (6.121)–(6.124) позволяют записать систему четырех уравнений

$$\begin{cases} C_{11} \cdot x_{11} + C_{21} \cdot x_{12} + 0 + 0 = 1, \\ 0 + 0 + C_{11} \cdot x_{21} + C_{21} \cdot x_{22} = 0, \\ 0 + 0 + C_{12} \cdot x_{21} + C_{22} \cdot x_{22} = 1, \\ C_{12} \cdot x_{11} + C_{22} \cdot x_{12} + 0 + 0 = 0, \end{cases} \quad (6.127)$$

которая распадается на две независимые системы из двух уравнений каждая:

$$\begin{cases} C_{11} \cdot x_{21} + C_{21} \cdot x_{22} = 0, \\ C_{12} \cdot x_{21} + C_{22} \cdot x_{22} = 1; \end{cases} \quad (6.128)$$

$$\begin{cases} C_{11} \cdot x_{11} + C_{21} \cdot x_{12} = 1, \\ C_{12} \cdot x_{11} + C_{22} \cdot x_{12} = 0. \end{cases} \quad (6.129)$$

Решив эти системы уравнений по методу Крамера, получим

$$\begin{aligned} x_{11} &= \frac{C_{22}}{\Delta}, & x_{12} &= \frac{-C_{12}}{\Delta}, \\ x_{21} &= \frac{-C_{21}}{\Delta}, & x_{22} &= \frac{C_{11}}{\Delta}, \end{aligned} \quad (6.130)$$

где Δ – определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{21} \\ C_{12} & C_{22} \end{vmatrix} = C_{11} \cdot C_{22} - C_{12} \cdot C_{21}. \quad (6.131)$$

Выполненные преобразования необходимы потому, что невозможно моделированием по методу Монте-Карло найти производные химических потенциалов по концентрациям, поскольку при использовании большого канонического ансамбля определяются концентрации как функции химических потенциалов [314].

В качестве примера на рис. 6.18 показана зависимость концентраций компонентов от химического потенциала одного из компонентов при постоянном значении другого.

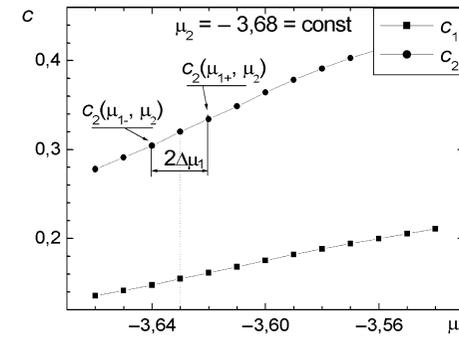


Рис. 6.18. Зависимость концентраций компонентов при постоянном химическом потенциале компонента сорта 2

Искомые частные производные аппроксимируются центрированной разностной производной (обозначения см. на рис. 6.18):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2} &= \frac{c_1(\mu_{1+}; \mu_2) - c_1(\mu_{1-}; \mu_2)}{2\Delta\mu_1}, \\ \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2} &= \frac{c_2(\mu_{1+}; \mu_2) - c_2(\mu_{1-}; \mu_2)}{2\Delta\mu_1}, \\ \left(\frac{\partial c_1}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1} &= \frac{c_1(\mu_1; \mu_{2+}) - c_1(\mu_1; \mu_{2-})}{2\Delta\mu_2}, \\ \left(\frac{\partial c_2}{\partial \mu_2}\right)_{\mu_1} &= \frac{c_2(\mu_1; \mu_{2+}) - c_2(\mu_1; \mu_{2-})}{2\Delta\mu_2}. \end{aligned} \quad (6.132)$$

Непосредственное моделирование коэффициентов термодиффузии затруднительно. Однако, обеспечив отсутствие суммарных потоков компонентов, их можно выразить через химические коэффициенты диффузии. Суммарные потоки компонентов отсутствуют в стационарном состоянии системы в

неоднородном периодическом температурном поле.

Принимая потоки вещества в уравнениях (6.113) равными нулю, получим выражения для определения коэффициентов термодиффузии:

$$\begin{aligned} D_{1T} &= -D_{11}T \frac{\nabla c_1}{\nabla T} - D_{12}T \frac{\nabla c_2}{\nabla T}, \\ D_{2T} &= -D_{21}T \frac{\nabla c_1}{\nabla T} - D_{22}T \frac{\nabla c_2}{\nabla T}. \end{aligned} \quad (6.133)$$

Таким образом, для нахождения коэффициентов термодиффузии необходимо определить значение коэффициентов химической диффузии по соотношениям (6.114), моделируя равновесную двухкомпонентную систему при постоянной температуре, и отношения градиентов концентраций и обратной температуры, которые следует найти в результате численного моделирования распределения частиц в системе с неоднородным периодическим распределением температуры.

6.3.2. Моделирование и анализ полученных результатов

Моделирование динамики частиц в системе производилось по методу Монте-Карло. Алгоритм моделирования модифицирован [315, 316] к особенностям исследования двухкомпонентных систем при наличии неоднородного поля температур следующим образом.

Рассматривается система n частиц сортов 1 (A) и 2 (B) на периодической двумерной решетке размером $L \times L$ ($L = 32$) узлов при заданных обратной температуре β , концентрациях компонентов c_A и c_B и периодических граничных условиях. Для удовлетворения требованию периодичности изменение обратной температуры задаем синусоидальной зависимостью вдоль одного из направлений:

$$\beta_i = \beta \left(1 + a_\beta \sin \left(\frac{2\pi(i-1)}{L} \right) \right), \quad (6.134)$$

где a_β – относительная амплитуда изменения обратной температуры; i – индекс слоя в направлении изменения температуры.

Потенциалы взаимодействия между частицами соответствующих сортов, являющимися ближайшими соседями, определяются

величинами $J_{AA} = -J$, $J_{BB} = I_B J_{AA}$, $J_{AB} = I_{AB} J_{AA}$. Для частиц сорта B , характеризующихся более интенсивным межчастичным взаимодействием, $I_{AB} > 1$, $I_B > 1$ (рассматривается система с межчастичным притяжением и поэтому энергии взаимодействия отрицательны, но здесь указаны их значения в единицах $J > 0$).

Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами $(\alpha; \beta)$ ($1 \leq \alpha \leq L$, $1 \leq \beta \leq L$, α и β – целые числа), в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось до числа частиц $n = n_A + n_B$, где $n_A = [L^2 c_A]$ и $n_B = [L^2 c_B]$ – числа частиц соответствующих сортов, квадратные скобки означают целую часть числа.

Последующая динамика перемещения частиц по решетке моделировалась в соответствии с основным кинетическим уравнением (6.75). Для этого случайным образом выбирался узел i решетки с координатами $(\alpha; \beta)$, занятый частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из четырех ближайших узлов, выбираемых случайным образом. Если выбранный узел не был занят, вычислялась вероятность перехода частицы:

– если в узле i частица сорта A , то

$$P_1 = \exp[-\beta_i J (S_{iA} + I_{AB} S_{iB})]; \quad (6.135)$$

– если частица сорта B , то

$$P_1 = \exp[-\beta_i J (I_{AB} S_{iA} + I_B S_{iB})], \quad (6.136)$$

где S_{iA} , S_{iB} – число соседних с узлом i частиц сортов A и B соответственно. Максимальная вероятность перехода ($P = 1$) частицы в вакантный узел будет наблюдаться, если все другие соседние узлы также будут вакантны ($S_{iA} = S_{iB} = 0$).

Вероятность P_1 сопоставлялась с величиной $0 \leq P \leq 1$, разыгрываемой при помощи генератора случайных чисел. При $P_1 \geq P$ переход частицы принимался, в противном случае состояния узлов оставались прежними, и осуществлялся переход к анализу следующего узла.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перемещений частиц, равного числу частиц в системе. Моделировался ансамбль $5 \cdot 10^3$ траекторий, каждая из которых имела длину $5 \cdot 10^4$ МКШ. После этого определялось среднее по ансамблю значение концентрации частиц в горизонтальных и

вертикальных слоев.

Значения концентраций компонентов c_A и c_B , при которых выполнялось моделирование, определялись по результатам моделирования равновесных свойств системы в большом каноническом ансамбле, пример которого представлен на рис. 6.18. Так, при $T = 1,5T_c$, $\mu_1 = -3,63$ и $\mu_2 = -3,68$ значение равновесных концентраций $c_A = 0,1543$, $c_B = 0,3203$. Значение относительной амплитуды изменения обратной температуры, входящее в (6.134), принято $a_\beta = 0,005$.

На рис. 6.19 и 6.20 приведены распределения концентраций соответствующих сортов по горизонтальным и вертикальным слоям.

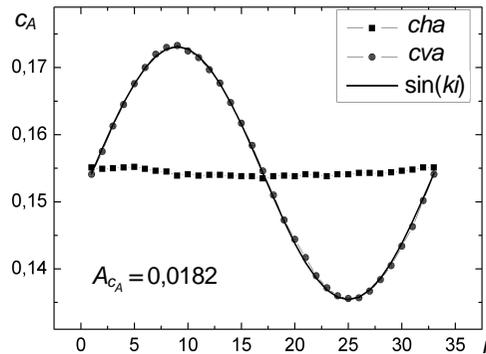


Рис. 6.19. Распределение концентраций частиц сорта A: cha – по горизонтальным слоям; cva – по вертикальным слоям; $\sin(ki)$ – синусоидальная зависимость

Можно отметить, что в горизонтальных слоях концентрации частиц практически постоянны, тогда как по вертикальным частицы распределены примерно по синусоидальному закону:

$$c_i = c \left(1 + a_c \sin \left(\frac{2\pi(i-1)}{L} \right) \right), \quad (6.137)$$

где c – средняя концентрация частиц соответствующего сорта на решетке; a_c – относительная амплитуда изменения концентрации частиц.

Контролем точности моделирования служат колебания

концентраций в различных горизонтальных слоях (при хорошей статистике должны наблюдать $cha = \text{const}$, $chb = \text{const}$).

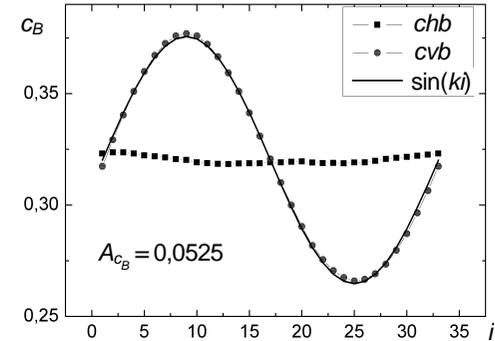


Рис. 6.20. Распределение концентраций частиц сорта B: chb – по горизонтальным слоям; cvb – по вертикальным слоям; $\sin(ki)$ – синусоидальная зависимость

Дифференцируя уравнения (6.134) и (6.137) по пространственной переменной (фактически по индексу i), выразим отношения градиентов концентраций к градиенту обратной температуры, входящие в выражение (6.133), через отношение соответствующих абсолютных амплитуд в уравнениях (6.134) и (6.137):

$$A_\beta = \beta a_\beta, \quad A_{c_1} = c_1 a_{c_1}, \quad A_{c_2} = c_2 a_{c_2}, \quad (6.138)$$

где A – абсолютная амплитуда изменения соответствующего параметра. Кроме того, следует учесть связь между градиентами температуры и обратной температуры:

$$\nabla T = -k_B T^2 \nabla \beta. \quad (6.139)$$

В результате выражения (6.133) принимают вид

$$D_{1T} = D_{11} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_\beta} + D_{12} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_\beta}, \quad (6.140)$$

$$D_{2T} = D_{21} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_\beta} + D_{22} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_\beta}.$$

Методика нахождения кинетических коэффициентов диффузии, входящих в соотношения (6.140), изложена в работе [305].

По результатам моделирования получены значения амплитуд

изменения концентраций при заданной амплитуде изменения обратной температуры для ряда значений химических потенциалов. С использованием соотношений (6.111) и (6.114) найдены соответствующие коэффициенты химической диффузии, подстановка которых в выражения (6.140) позволяет определить значения коэффициентов термодиффузии. При $T = 1,5T_c$, $c_A = 0,1543$, $c_B = 0,3203$ и $a_B = 0,005$ получены значения $D_{1T} = 6,415 \cdot 10^{-3} D_0$, $D_{2T} = 12,901 \cdot 10^{-3} D_0$.

На рис. 6.21 приведены результаты моделирования при постоянном химическом потенциале одного компонента ($\mu_1 = -3,63$) и переменном другого.

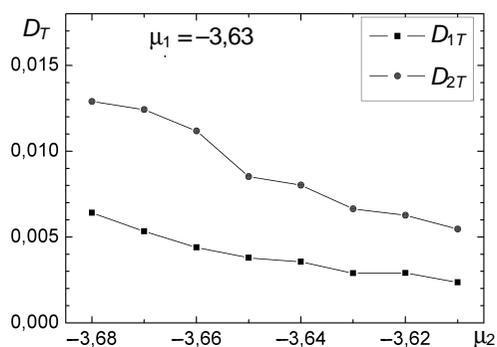


Рис. 6.21. Зависимость коэффициентов термодиффузии от химического потенциала второго компонента

Отметим, что при увеличении химического потенциала второго компонента наблюдается уменьшение значений коэффициентов термодиффузии при возрастании концентрации компонентов. Флуктуации на зависимостях свидетельствуют о недостаточной статистике при проведении моделирования. Для получения более надежных данных необходимо увеличить количество моделируемых траекторий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в монографии с единых статистико-механических позиций в рамках решеточных моделей рассмотрены равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных соединений.

Основу методов исследования равновесных свойств составляет диаграммное приближение, являющееся, с одной стороны, достаточно простым аналитическим методом, во многих случаях позволяющим выражать равновесные характеристики в виде замкнутых аналитических соотношений, а с другой – обеспечивающее точность вычисления этих характеристик порядка одного процента. Качественные и полуколичественные исследования основаны на приближениях среднего поля и квазихимическом. В рамках указанных методов исследовано влияние межчастичных взаимодействий на характер фазовых переходов, термодинамические (зависимость концентрации от химического потенциала) и структурные (параметр порядка, вероятности заполнения соседних узлов частицами и вакансиями) свойства систем в основном на квадратной и простой кубической решетках.

Исследование диффузионных характеристик базируется на использовании основного кинетического уравнения, являющегося необратимым по времени дифференциальным уравнением для вектора состояний решеточного флюида. Показано, что во многих случаях подавляющий вклад в кинетические коэффициенты диффузии обеспечивается статической корреляционной матрицей операторов потока и концентрации, отличной от нуля ввиду необратимости основного кинетического уравнения, а вклад эффектов памяти мал. Поэтому оказалось возможным выразить кинетический и химический коэффициенты диффузии через равновесные характеристики флюида и частотный фактор, определяющий масштаб времени. Вклад эффектов памяти, учитываемый соответствующими корреляционными факторами, оказывается существенным при нахождении коэффициента диффузии меченых частиц или в многокомпонентных системах, а также в области существования состояний с дальним порядком, например при оттачивании между частицами.

Поскольку для интегрирования основного кинетического уравнения решеточного флюида разработаны эффективные численные алгоритмы на основе метода Монте-Карло, в монографии

широко представлены также результаты моделирования равновесных и диффузионных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйринг, Г. Основы химической кинетики: пер. с англ. / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.
2. Вентцель, Е. С. Теория случайных процессов и ее инженерные приложения / Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров. – М.: Академия, 2003. – 438 с.
3. Гихман, И. И. Стохастические и дифференциальные уравнения и их приложения / И. И. Гихман, А. В. Скороход. – Киев: Наукова думка, 1982. – 612 с.
4. Ising, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus / E. Ising // *Zs. f. Phys.* – 1925. – Vol. 31. – P. 253–258.
5. Onsager, L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition / L. Onsager // *Phys. Rev.* – 1944. – Vol. 65, № 3/4. – P. 117–149.
6. Шулепов, Ю. В. Решеточный газ / Ю. В. Шулепов, Е. В. Аксенов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 270 с.
7. Haus, J. W. Diffusion in regular and disordered lattices / J. W. Haus, K. W. Kher // *Phys. Reps.* – 1987. – Vol. 150, № 5/6. – P. 263–416.
8. Havlin, S. Diffusion in disordered media / S. Havlin, D. Ben-Avraham // *Adv. Phys.* – 1987. – Vol. 36. – P. 695.
9. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models / J. P. Clerk [et al.] // *Adv. Phys.* – 1990. – V. 39, No. 3. – P. 191–309.
10. Spohn, H. Large scale dynamics of interacting particles / H. Spohn. – New York: Springer, 1991. – 342 p.
11. Domb, C. Ising Model / C. Domb // *Phase transitions and critical phenomena* / ed. C. Domb. – London: Academic Press, 1974. – Vol. 3. – P. 357–484.
12. Юхновський, І. Р. Вибрані праці. Фізика / І. Р. Юхновський. – Львів: Львівська політехніка, 2005. – 858 с.
13. Маннинг, Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Дж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 278 с.
14. Allant, A. R. Atomic transport in solids / A. R. Allant, A. V. Lidard. – Cambridge: University Press, 2003. – 569 p.
15. Жданов, В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности / В. П. Жданов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 320 с.
16. Zhdanov, V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces / V. P. Zhdanov. – New York: Plenum, 1991. – 316 p.
17. Philibert, J. Atom movements: diffusion and mass transport in solids / J. Philibert. – Les Ulis (France): Editions de Physique, 1991. – 33 p.
18. Flinn, C. P. Point defects and diffusion / C. P. Flinn. – Oxford: Clarendon Press, 1972. – 67 p.
19. Diffusion in solids – recent developments / eds.: A. S. Nowick, J. J. Burton. – New York: Academic Press, 1975. – 491 p.
20. Diffusion in crystalline solids / eds.: G. E. Murch, A. S. Nowick. – New York: Academic Press, 1984. – 482 p.
21. Surface diffusion: atomistic and collective processes / eds.: M. C. Tringides. – NATO-ASI Series. – New York: Plenum Press, 1997. – 736 p.
22. Collective diffusion on surfaces: correlation effects and adatom interaction / eds.: M. C. Tringides, Z. Choj // *NATO Science Series.* – 2001. – V. 29. – 350 p.
23. Gomer, R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces / R. Gomer // *Rep. Progr. Phys.* – 1990. – V. 53. – P. 917–1002.
24. Barth, J. V. Transport of adsorbates at metal surface: from thermal migration to hot precursors / J. V. Barth // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – V. 40, № 3/5. – P. 75–149.
25. Dünweg, B. Langevin methods. In: Computer simulation of surfaces and interfaces / eds.: B. Dünweg, D. P. Landau, A. I. Milchev // *NATO Science Series.* – 2003. – V. 114. – P. 77–92.
26. McKinnon, W. R. Insertion Electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. In: *Solid State Electrochemistry* / W. R. McKinnon; eds.: P. G. Bruce. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – P. 163–198.
27. Julien, C. Lithium intercalation compounds. The reliability of the rigid-band model / C. Julien, J. P. Pereira-Ramos, A. Momchilov // *NATO Science Series.* – 2002. – V. 61. – P. 9–26.
28. Хилл, Т. Статистическая механика / Т. Хилл. – М.: ИЛ, 1960. – 486 с.
29. Исихара, А. Статистическая физика / А. Исихара. – М.: Мир, 1973. – 472 с.
30. Хуанг, К. Статистическая физика / К. Хуанг. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
31. Кас, М. A combinatorial solution of the 2-dimensional Ising model / M. Kac, J. C. Ward // *Phys. Rev.* – 1952. – Vol. 88, № 6. – P. 1332–1337.
32. Вдовиченко, Н. В. Вычисление статистической суммы плоской дипольной решетки / Н. В. Вдовиченко // *ЖТЭФ.* – 1964. – Т. 47, Вып. 8. – С. 715–719.

33. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика: в 10 т. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1979–2000. – Т. 5: Статистическая физика. – 1995. – 605 с.
34. Domb, C. On the theory of cooperative phenomena in crystals / C. Domb // *Adv. Phys.* – 1960. – V. 9, № 34/35. – P. 149–361.
35. Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. – М.: Мир, 1980. – 544 с.
36. Domb, C. Graph theory and embeddings / C. Domb // *Phase transitions and critical phenomena.* – 1974. – V. 3. – P. 1–95.
37. Oitmaa, J. Low-temperature series for the square lattice Ising model with first- and second-neighbour interactions / J. Oitmaa, M. J. Velgakis // *J. Phys. A.* – 1987. – V. 20. – P. 1269–1276.
38. Wakefield, A. J. Statistics of the simple cubic lattice / A. J. Wakefield // *Proc. Camb. Phil. Soc.* – 1951. – V. 47, № 2. – P. 419–435.
39. Wakefield, A. J. Statistics of the simple cubic lattice 2 / A. J. Wakefield // *Proc. Camb. Phil. Soc.* – 1951. – V. 47, № 4. – P. 799–810.
40. Domb, C. The calculation of lattice constant in crystal statistics / C. Domb, M. F. Saykes // *Phil. Mag.* – 1957. – V. 2, № 18. – P. 733–749.
41. Weiss, P. Hypothesis of the molecular field and ferromagnetism / P. Weiss // *J. Phys.* – 1907. – V. 6. – P. 661.
42. Brag, W. L. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys / W. L. Brag, E. J. Williams // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1934. – V. 145, № 855. – P. 699–730.
43. Bethe, H. A. Statistical Theory of Superlattices / H. A. Bethe // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1935. – V. 150, № 871. – P. 552–575.
44. Peierls, R. On Ising's model of ferromagnetism / R. Peierls // *Proc. Camb. Phil. Soc.* – 1936. – Vol. 32. – P. 477.
45. Guggenheim, E. A. The statistical mechanics of regular solutions / E. A. Guggenheim // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1935. – V. 148, № 864. – P. 304–312.
46. Wysin, G. M. Correlated molecular-field theory for Ising models / G. M. Wysin, J. Kaplan // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 61, № 6. – P. 6399–6403.
47. Yang, C. N. A generalization of the quasi-chemical method in the statistical theory of superlattice / C. N. Yang // *J. Chem. Phys.* – 1945. – Vol. 13, № 2. – P. 66–76.
48. Li, Y. Y. Quasi-chemical method in the statistical theory of regular mixtures / Y. Y. Li // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 76, № 7. – P. 972–979.
49. Hill, T. L. On generalization of the quasi-chemical equilibrium approximation in statistical mechanics / T. L. Hill // *J. Chem. Phys.* – 1950. – Vol. 18, № 7. – P. 988–989.
50. Kikuchi, R. A theory of cooperative phenomena / R. Kikuchi // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 81, № 6. – P. 988–1003.
51. Kurata, M. A theory of cooperative phenomena. III. Detailed discussions of the cluster variation method / M. Kurata, R. Kikuchi // *J. of Chem. Phys.* – 1953. – Vol. 21, № 3. – P. 434–448.
52. Kramers, H. A. Statistics of the two-dimensional ferromagnet / H. A. Kramers, G. H. Wannier // *Phys. Rev.* – 1941. – Vol. 60. – P. 252–276.
53. Burley, D. M. An antiferromagnetic on a triangular lattice using the Ising model / D. M. Burley // *Proc. Phys. Soc.* – 1965. – Vol. 85. – P. 1163–1172.
54. Kikuchi, R. Magnetic phase diagram for the triangular Ising lattice / R. Kikuchi, H. Kokubun, S. Katsura // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1986. – Vol. 55, № 6. – P. 1836–1845.
55. Kikuchi, R. Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method / R. Kikuchi // *J. Chem. Phys.* – 1974. – Vol. 60, № 3. – P. 1071–1080.
56. Kikuchi, R. Natural iteration method and boundary free energy / R. Kikuchi // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 65, № 11. – P. 4545–4553.
57. Tsatskis, I. Simply CVM-based approximation for the configurations entropy / I. Tsatskis // *Phys. Scripta* – 2001. – Vol. 63, № 4. – P. 268–271.
58. Tsatskis, I. Quadratic short-range order corrections to the mean-field free energy / I. Tsatskis // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol. 10, № 42. – P. L683–L689.
59. Barker, J. A. Methods of approximation in the theory of regular mixtures / J. A. Barker // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1953. – Vol. 216, № 1124. – P. 45–56.
60. Morita, T. Cluster variation method of cooperative phenomena and its generalization / T. Morita // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1957. – Vol. 12, № 7. – P. 753–755.
61. Morita, T. General structure of the distribution function for the Heisenberg model and the Ising model / T. Morita // *J. Math. Phys.* – 1972. – Vol. 13, № 1. – P. 115–123.
62. Schlijper, A. G. Convergence of the cluster-variation method in

- the thermodynamic limit / A. G. Schlijper // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 27, № 11. – P. 6841–6848.
63. Guozhong, An. A note on the cluster variation method / An. Guozhong // *J. Stat. Phys.* – 1988. – Vol. 52, № 3/4. – P. 727–734.
64. Morita, T. Cluster variation method and Möbius inversion formula / T. Morita // *J. Stat. Phys.* – 1990. – Vol. 59, № 3/4. – P. 819–825.
65. Morita, T. Formal structure of the cluster variation method / T. Morita // *Prog. Theor. Phys. Supplement.* – 1994. – № 115. – P. 27–39.
66. Kikuchi, R. CVM entropy algebra / R. Kikuchi // *Prog. Theor. Phys. Supplement.* – 1994. – № 115. – P. 1–26.
67. Nauenberg, M. Renormalization-group approach to the solution of general Ising models / M. Nauenberg, B. Nienhuis // *Phys. Rev. Lett.* – 1974. – Vol. 33, № 27. – P. 1598–1601.
68. Nienhuis, B. First-order phase transition in renormalization-group theory / B. Nauenberg, M. Nienhuis // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – Vol. 35, № 8. – P. 477–479.
69. Mahan, G. D. Ising model with magnetic field and the lattice gas / G. D. Mahan, F. H. Claro // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 16, № 3. – P. 1168–1176.
70. Schick, M. Phase diagram of the triangular Ising model: renormalization-group calculation with application to adsorbed monolayers / M. Schick, J. S. Walker, M. Wortis // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 16, № 5. – P. 2205–2219.
71. Tarasenko, A. A. Diffusion on a honeycomb lattice: real-space renormalization-group approach / A. A. Tarasenko, L. Jastrabik, C. Uebing // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57, № 16. – P. 10166–10174.
72. Adsorption and diffusion in a square lattice gas with strong attraction between particles: the real-space renormalization-group approach / A. A. Tarasenko [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 1. – P. 1583–1590.
73. Adatom diffusion on a square lattice. Theoretical and numerical studies / A. A. Tarasenko [et al.] // *Eur. Phys. J. D.* – 2000. – Vol. 12, № 2. – P. 311–322.
74. Балеску, Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: в 2 т. / Р. Балеску. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 1978. – 408 с.
75. Dickman, R. Self-consistent Ornstein-Zernike approximation for lattice gases / R. Dickman, G. Stell // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77, № 6. – P. 996–999.
76. Pini, D. Thermodynamically self-consistent theory of structure for three-dimensional lattice gas / D. Pini, G. Stell, R. Dickman // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 57, № 3. – P. 2862–2871.
77. Høye, J. S. Self-consistent Ornstein-Zernike approximation compared with exact results for lattice gases in one and two dimensions / J. S. Høye, A. Borge // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, № 21. – P. 8830–8837.
78. Borge, A. Critical properties of the self-consistent Ornstein-Zernike approximation for three-dimensional lattice gases with varying range of interaction / A. Borge, J. S. Høye // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, № 11. – P. 4516–4524.
79. Høye, J. S. SCOZA critical exponents and scaling in three dimensions / J. S. Høye, D. Pini, G. Stell // *Physica A.* – 2000. – Vol. 279, № 1/4. – P. 213–223.
80. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
81. Бокун, Г. С. Статистическая термодинамика двумерного решеточного газа в самосогласованном диаграммном приближении / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, К. Убинг // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 1998. – Вып. VI. – С. 28–38.
82. Грода, Я. Г. Диаграммное разложение свободной энергии решеточного газа / Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 1999. – Вып. VII. – С. 41–51.
83. The self-consistent diagram approximation for lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // *Euro. Phys. Journ. B.* – 2000. – Vol. 15, № 2. – P. 297–304.
84. Rott, L. A. Statistical method of conditional distribution / L. A. Rott, V. S. Vikhrenko // *Fortschr. der Phys.* – 1975. – Vol. 23, № 3. – P. 133–164.
85. К статистической теории фазовых переходов кристалл – жидкость, жидкость – газ и кристалл – газ / Г. С. Бокун [и др.] // *ДАН СССР.* – 1973. – Т. 212, № 6. – С. 1328–1331.
86. Yang, C. N. The spontaneous magnetization of a two-dimensional Ising model / C. N. Yang // *Phys. Rev.* – 1952. – Vol. 85, № 5. – P. 808–816.
87. Potts, R. B. Spontaneous magnetization of a triangular Ising lattice / R. B. Potts // *Phys. Rev.* – 1952. – Vol. 88, № 2. – P. 352.

88. Naya, S. On the spontaneous magnetizations of honeycomb and kagome Ising lattice / S. Naya // *Prog. Theor. Phys.* – 1954. – Vol. 11, № 1. – P. 53.

89. Вихренко, В. С. Статистическое описание и компьютерное моделирование физико-химических систем / В. С. Вихренко, Г. С. Бокун, Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2000. – Вып. VIII. – С. 49–64.

90. 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.

91. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice / P. Argyrakis [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 2001. – Vol. 64, № 6. – P. 6108-1–6108-11.

92. Расчет термодинамических характеристик решеточной системы в большом каноническом и каноническом ансамбле / Г. С. Бокун [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 1999. – Вып. VII. – С. 34–41.

93. Обобщенное самосогласованное диаграммное разложение большого термодинамического потенциала Гиббса решеточной системы / Г. С. Бокун [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук.* – 2001. – № 3. – С. 86–91.

94. Бокун, Г. С. Метод средних потенциалов в описании равновесных свойств решеточных систем / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 1997. – Вып. V. – С. 20–29.

95. Фишер, И. З. Статистическая теория жидкостей / И. З. Фишер. – М.: Физматгиз, 1961. – 280 с.

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

97. Kutner, R. Diffusion in concentrated lattice gases. V. Particles with repulsive nearest-neighbor interaction on the face-centered-cubic lattice / R. Kutner, K. Binder, K. W. Kehr // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 28, № 4. – P. 1846–1858.

98. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction / Ya. G. Groda [et al.] // *Euro. Phys. Journ. B.* – 2003. – Vol. 32. – P. 527–535.

99. Равновесные, структурные и транспортные свойства решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на решетках слабоупакованного типа / Я. Г. Грода [и др.] // *Молекулярная физика*

неравновесных систем: материалы 3-й Всерос. науч. конф. / ИГХТУ. – Иваново, Россия, 2001. – С. 263–268.

100. Грода, Я. Г. Статистико-механическое описание структурных фазовых переходов в решеточных системах / Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2001. – Вып. VII. – С. 32–40.

101. Грода, Я. Г. Обобщение диаграммного приближения на случай решеточных систем с отталкиванием ближайших соседей / Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2005. – Вып. VIII. – С. 39–43.

102. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К. Биндера. – М.: Мир, 1982. – 400 с.

103. Ермаков, С. М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы / С. М. Ермаков. – М.: Наука, 1971. – 327 с.

104. Ferreira, L. G. Evaluating and improving the cluster variation method entropy functional for Ising alloys / L. G. Ferreira, C. Wolverton, A. Zunger // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, № 7. – P. 2912–2918.

105. Weinketz, S. Diffusion reordering kinetics in lattice-gas systems: time evolution of configurational entropy and internal energy / S. Weinketz // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 58, № 1. – P. 159–167.

106. Equation of state calculation by fast computing machines / N. Metropolis [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1953. – Vol. 21, № 6. – P. 1087–1092.

107. Wolff, U. Collective Monte Carlo updating for spin systems / U. Wolff // *Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 62, № 4. – P. 361–364.

108. Swendsen, R. H. Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations / R. H. Swendsen, J.-S. Wang // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58, № 2. – P. 86–88.

109. Wang, J.-S. Clusters Monte Carlo algorithms / J.-S. Wang, R. H. Swendsen // *Physica A.* – 1990. – Vol. 167, № 3. – P. 565–579.

110. Heringa, J. R. Geometric cluster Monte Carlo simulation / J. R. Heringa, H. W. J. Blöte // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 57, № 5. – P. 4976–4978.

111. Heringa, J. R. Geometric symmetries and cluster simulations / J. R. Heringa, H. W. J. Blöte // *Physica A.* – 1998. – Vol. 254, № 1/2. – P. 156–163.

112. Blöte, H. W. J. Three-dimensional Ising-model in the fixed magnetization ensemble: a Monte Carlo study / H. W. J. Blöte, J. R. Heringa, M. M. Tsypin // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62, № 1. – P.

113. Binder, K. Phase diagrams and critical behavior in Ising square lattice with nearest- and next-nearest neighbor interactions / K. Binder, D. P. Landau // *Phys. Rev. E*. – 1980. – Vol. 21, № 5. – P. 1941–1962.

114. Binder, K. Square lattice with two- and three-body interactions: a model for the adsorption of hydrogen on Pd(100) / K. Binder, D. P. Landau // *Surf. Sci.* – 1981. – Vol. 108. – P. 503–525.

115. 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.

116. Gould, H. An introduction to computer simulation methods applications to physics systems / H. Gould, J. Tobochnik. – Boston: Addison-Wesley, 1987. – 695 p.

117. Binder, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics / K. Binder // *Rep. Prog. Phys.* – 1997. – Vol. 60. – P. 487–559.

118. Binder, K. Phase transitions and static spin correlation in Ising models of with free surface / K. Binder, P. C. Hohenberg // *Phys. Rev. B*. – 1972. – Vol. 6, № 9. – P. 3461–3487.

119. Bolton, H. C. Monte Carlo studies of kinetic Ising model / H. C. Bolton, C. H. Johnson // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. 13, № 7. – P. 3025–3033.

120. Monte Carlo investigation of phase transitions: status and perspectives / K. Binder [et al.] // *Physica A*. – 2000. – Vol. 281. – P. 112–128.

121. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite / G. Liang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 292. – P. 295.

122. Carbon Molecules and Materials / eds.: P. Bernier, P. Lefranc. – London: Gordon and Breach, 2001. – 400 p.

123. Tuller, H. L. Ionic conduction in nanocrystalline materials / H. L. Tuller // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 131. – P. 143–157.

124. Блинова, Е. И. Фазовые равновесия в наноразмерных решеточных системах заряженных частиц / Е. И. Блинова, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко // Сб. науч. работ / под ред. С. А. Маскевича, В. Ф. Стельмаха, А. К. Федотова; ГрГУ. – Гродно, 2002. – Вып. 2: Низкоразмерные системы-2. Физико-химия элементов и систем с низкоразмерным структурированием (Получение, диагностика, применение новых материалов и структур). – С. 46–52.

125. Блинова, Е. И. Моделирование равновесных и

транспортных характеристик наноразмерных систем заряженных частиц

/ Е. И. Блинова, В. С. Вихренко, Д. В. Гапанюк // *Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: программа и тезисы докладов 6-го Совещания: Ин-т. пробл. хим. физики РАН. – Черногловка, 2002. – С. 60.*

126. Корреляционные эффекты в диффузии и электропроводности взаимодействующего решеточного газа / Г. С. Бокун [и др.] // *ЖТФ*. – 2000. – Т. 10, № 11. – С. 1–8. [Correlation effects in diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas / G. S. Bokun [et al.] // *Technical Physics*. – 2000. – Vol. 45, № 11. – P. 1375–1382.]

127. Ishii, T. Relaxation mode theory of hopping conduction / T. Ishii // *Prog. Theor. Phys.* – 1987. – Vol. 77, № 6. – P. 1364–1375.

128. Ala-Nissilä, T. Theory of classical surface diffusion / T. Ala-Nissilä, S. C. Ying // *Prog. Surf. Sci.* – 1992. – V. 39. – P. 227–333.

129. Ван Кампен, Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии / Н. Г. Ван Кампен. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.

130. Вихренко, В. С. К статистической теории диффузии в твердых телах / В. С. Вихренко // *Доклады АН БССР*. – 1985. – Т. 29, № 3. – С. 219–222.

131. Бродт, Э. С. Термодиффузия вакансий в молекулярном кристалле / Э. С. Бродт, В. С. Вихренко // *Весті АН БССР*. – 1992. – № 3. – С. 55–60.

132. Maass, P. Nonstandard relaxation behavior in ionicly conducting materials / P. Maass, M. Meyer, A. Bunde // *Phys. Rev. B*. – 1995. – Vol. 51, № 13. – P. 8164–8177.

133. Raut, J. S. Molecular diffusion on solid surface: a lattice – model study / J. S. Raut, K. A. Fichthorn // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, № 1. – P. 587–593.

134. Surface diffusion of K on Pd{111}: coverage dependence of the diffusion coefficient determined with the Boltzmann-Mantro method / M. Šnábl [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, № 10. – P. 4212–4218.

135. Oxygen induced reconstruction of the Rh(100) surface: general tendency towards threefold oxygen adsorption site on Rh surface / A. Baraldi [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82, № 24. – P. 4874–4877.

136. Lattice-gas theory of collective diffusion in adsorbed layers / A. Danani [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B*. – 1997. – Vol. 11, № 19. –

P. 2217–2279.

137. Krylov, S. Yu. On the theory of surface diffusion: kinetic versus lattice gas approach / S. Yu. Krylov, J. J. M. Beenakker, M. C. Tringides // *Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 420, № 2/3. – P. 233–249.

138. Kutner, R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particle / R. Kutner // *Phys. Lett.* – 1981. – Vol. 81A, № 4. – P. 239–240.

139. Kawasaki, K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I / K. Kawasaki // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 145, № 1. – P. 224–230.

140. Kawasaki, K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I / K. Kawasaki // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 148, № 1. – P. 375–381.

141. Kawasaki, K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. III. Self-diffusion constant / K. Kawasaki // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 150, № 1. – P. 285–290.

142. Kadanoff, L. P. Transport coefficients near critical point: a master equation approach / L. P. Kadanoff, J. Swift // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 165, № 1. – P. 310–322.

143. Кубо, Р. Некоторые вопросы статистико-механической теории необратимых процессов / Р. Кубо // *Термодинамика необратимых процессов. Лекции в международной школе физиков им. Энрико Ферми: сб. / под ред. Д. Н. Зубарева.* – М., 1962. – С. 345–421.

144. Chumak, A. A. Diffusion and density-fluctuation of atoms adsorbed on solid surfaces / A. A. Chumak, A. A. Tarasenko // *Surf. Sci.* – 1980. – Vol. 91, № 2/3. – P. 694–706.

145. Reed, D. A. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics / D. A. Reed, G. Ehrlich // *Surf. Sci.* – 1981. – Vol. 102, № 2/3. – P. 588–609.

146. Reed, D. A. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations / D. A. Reed, G. Ehrlich // *Surf. Sci.* – 1981. – Vol. 105, № 2/3. – P. 603–628.

147. Zhdanov, V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model / V. P. Zhdanov // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13–L17.

148. Zhdanov, V. P. Effect of lateral interactions on tunnel diffusion of adsorbed particle / V. P. Zhdanov // *Surf. Sci.* – 1986. – Vol. 177, № 1. – P. L896–L900.

149. Wahnstöm, G. Dynamics and statistics diffusion at finite coverages / G. Wahnstöm, V. P. Zhdanov // *Surf. Sci.* – 1991. – Vol. 247, № 1. – P. 74–82.

150. Torri, M. Chemical surface diffusion with long jumps / M. Torri, R. Ferrando // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 274, № 4. – P. 323–327.

151. Beenakker, J. J. M. Jump length distribution in molecule-on-substrate diffusion / J. J. M. Beenakker, S. Yu. Krylov // *Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 411, № 1/2. – P. L816–L821.

152. Long-jump probabilities in a BGK model for surface diffusion / R. Ferrando [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 315, № 3/4. – P. 153–157.

153. Long jumps in the strong-collision model / R. Ferrando [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 61, № 6. – P. 6344–6350.

154. Chumak, A. A. Diffusion and density fluctuation of atoms adsorbed on solid surfaces / A. A. Chumak, A. A. Tarasenko // *Surf. Sci.* – 1980. – Vol. 91, № 3. – P. 694–706.

155. Тарасенко, А. А. Флуктуации в объеме и на поверхности твердых тел / А. А. Тарасенко, П. М. Томчук, А. А. Чумак. – Киев: Наукова думка, 1992. – 252 с.

156. Chumak, A. A. Exact results for adatom migration on a reconstructive surfaces / A. A. Chumak, A. A. Tarasenko // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 364, № 3. – P. 424–430.

157. Chumak, A. A. Theoretical description of adatom migration in two-dimensional highly-ordered states / A. A. Chumak, C. Uebing // *Eur. Phys. J. B.* – 1999. – Vol. 9, № 2. – P. 323–333.

158. Collective surface diffusion on triangular and square interacting lattice gases / A. Danani [et al.] // *Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 409, № 1. – P. 117–129.

159. A dynamic mean field theory for the study of surface diffusion constants / T. Hjelt [et al.] // *Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 380, № 2/3. – P. L501–L505.

160. Зубарев, Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д. Н. Зубарев. – М.: Наука, 1971. – 416 с.

161. Zubarev, D. Statistical mechanics of nonequilibrium processes: in 2 vol. / D. Zubarev, V. Morozov, G. Repke. – Berlin: Academic Verlag, 1997. – Vol. 2. – 375 p.

162. Zwanzig, R. Ensemble method in the theory of irreversibility / R. Zwanzig // *J. Chem. Phys.* – 1960. – Vol. 33, № 5. – P. 1338–1341.

163. Боголюбов, Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / Н. Н. Боголюбов // *Избранные труды: в 3 т.* – Киев: Наукова думка, 1969–1971. – Т. 2. – 1970. – С. 99–198.

164. Боголюбов, Н. Н. Асимптотические методы в теории

нелинейных колебаний / Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Метропольский. – М.: Наука, 1974. – 503 с.

165. Федоров, Ф. И. Группа Лоренца / Ф. И. Федоров. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

166. Федоров, Ф. И. Проективные операторы в теории элементарных частиц / Ф. И. Федоров // ЖЭТФ. – 1958. – Т. 35, вып. 2. – С. 493–500.

167. Ван-Хов, Л. Квантовомеханические возмущения и кинетические уравнения / Л. Ван-Хов // Вопросы квантовой теории необратимых процессов: сб. / под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: ИЛ, 1961. – С. 10–38.

168. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика / И. Пригожин. – М.: Мир, 1964. – 316 с.

169. Zwanzig, R. On the identity of three generalized master equation / R. Zwanzig // Physica. – 1964. – Vol. 30, № 6. – P. 1109–1123.

170. Nakajima, S. On quantum theory of transport phenomena steady diffusion / S. Nakajima // Prog. Theor. Phys. – 1958. – Vol. 20, № 6. – P. 948–959.

171. Prigogine, I. Kinetics of approach to equilibrium / I. Prigogine, P. Resibois // Physica. – 1961. – Vol. 27, № 7. – P. 629–646.

172. Resibois, P. On the approach to equilibrium in quantum system / P. Resibois // Physica. – 1961. – Vol. 27, № 6. – P. 541–570

173. Монролл, Е. О статистической механике процессов переноса / Е. Монролл // Термодинамика необратимых процессов. Лекции в международной школе физиков им. Энрико Ферми: сб. / под ред. Д. Н. Зубарева. – М., 1962. – С. 233–283.

174. Jaynes, E. T. Information theory and statistical mechanics / E. T. Jaynes // Statistical physics. Brandeis University summer institute in theoretical physics / ed. K. W. Ford. – New York: W. A. Benjamin inc., 1963. – P. 181–218.

175. Зубарев, Д. Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов / Д. Н. Зубарев // Современные проблемы математики / под ред. А. И. Михайлова. – М.: ВИНТИ, 1980. – Т. 15. – С. 131–226.

176. Репке, Г. Неравновесная статистическая механика / Г. Репке. – М.: Мир, 1990. – 310 с.

177. Kawasaki, K. Theory of nonlinear shear viscosity and normal stress effect / K. Kawasaki, J. D. Gunton // Phys. Rev. A. – 1973. – Vol. 8, № 4. – P. 2048–2064.

178. Mori, H. Transport, collective motion and brownian motion /

H. Mori // Prog. Theor. Phys. – 1965. – Vol. 33, № 3. – P. 423–455.

179. Kehr, K. W. Diffusion in concentrated lattice gases. Self-diffusion of noninteracting particles in three-dimensional lattices / K. W. Kehr, R. Kutner, K. Binder // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23, № 10. – P. 4931–4945.

180. Kutner, R. Diffusion in concentrated lattice gases. II. Particles with attractive nearest-neighbor interaction on three-dimensional lattice / R. Kutner, K. Binder, K. W. Kehr // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 26, № 6. – P. 2967–2980.

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

182. Nieto, F. Diffusion of adsorbates on random alloy surface / F. Nieto, C. Uebing // Eur. Phys. J. B. – 1998. – Vol. 1, № 4. – P. 523–531.

183. Bhide, S. Y. Dependence of the self-diffusion coefficient on the adsorbate concentration: a two-dimensional lattice gas model with and without confinement / S. Y. Bhide, S. Yashonath // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111, № 4. – P. 1658–1667.

184. Nieto, F. Collective surface diffusion on repulsively interacting particles on random alloy surface / F. Nieto, C. Uebing // Physica A. – 2000. – Vol. 276, № 1/2. – P. 215–233.

185. Arapaki, E. Diffusion studies in nonequilibrium systems with attractive interactions / E. Arapaki, P. Argyrakis, M. C. Tringides // Phys. Rev. E. – 2000. – Vol. 62, № 12. – P. 8286–8294.

186. Viljoen, E. C. Diffusion of interacting lattice gases on heterogeneous surface / E. C. Viljoen, C. Uebing // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, № 5. – P. 1001–1009.

187. Nieto, F. Surface diffusion near phase transition / F. Nieto, A. Tarasenko, C. Uebing // Collective diffusion on surfaces: correlation effects and ad atom interactions / eds.: M. C. Tringides, Z. Chvoj. – 2001. – P. 83–95.

188. Time evolution of quenched binary alloy – computer simulation of a 2-dimensional model system / A. B. Bortz [et al.] // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 10, № 2. – P. 535–541.

189. Binder, K. Multicritical phenomena at surface / K. Binder, D. P. Landau // Surf. Sci. – 1976. – Vol. 61, № 2. – P. 577–602.

190. Nieto, F. Surface diffusion on heterogeneous surface: competition between ordering and heterogeneity effects / F. Nieto, C.

Uebing // *Vacuum*. – 1999. – Vol. 54, № 1/4. – P. 119–124.

191. Динамика взаимодействующего решеточного газа / Г. С. Бокун [и др.] // *Механика-99: материалы 2-го Белорус. конгресса по теорет. и прикладной механике / БГПА*. – Минск, 1999. – С. 145–146.

192. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание теплопроводности и термодиффузии решеточных газов / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, Я. Г. Грода // *Тепломассообмен ММФ-2000: материалы IV междунар. форума: в 11 т. / НАН Беларуси, АНК ИТМО им. Лыкова*. – Минск, 2000. – Т. 3. – С. 159–166.

193. Vikhrenko, V. S. Statistical-mechanical description of nonequilibrium processes in interacting lattice gases / V. S. Vikhrenko, G. S. Bokun, Ya. G. Groda // *Collective diffusion on surfaces: correlation effects and ad atom interactions / eds. M. C. Tringides, Z. Chvoj*. – 2001. – P. 157–169.

194. Thermal diffusion of interacting lattice gases / V. S. Vikhrenko [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 157. – P. 221–226.

195. Vikhrenko, V. S. Statistical mechanical theory of transport and relaxation processes in interacting lattice systems / V. S. Vikhrenko, G. S. Bokun, Ya. G. Groda // *Chaos, Solution and Fractals*. – 2003. – Vol. 17. – P. 237–242.

196. Correlation and memory effects in diffusion and electrical conductivity of interacting lattice gas / G.S. Bokun [et al.] // *Стекла и твердые электролиты: тез. докл. междунар. науч. конф., СПб., 17–19 мая 1999 г. / СПбГУ*. – 1999. – С. 124.

197. Compaan, K. Correlation factors for diffusion in solids / K. Compaan, T. Haven // *Trans. Farad. Soc.* – 1956. – Vol. 52, № 6. – P. 786–801.

198. Tahir-Kheli, R. A. Monte Carlo evaluation of the diffusion correlation factor in concentrated lattices and comparison with an improved theory / R. A. Tahir-Kheli // *Phys. Rev. B*. – 1987. – Vol. 35, № 11. – P. 5503–5508.

199. Binder, K. Phase transitions and static spin correlation in Ising models of with free surface / K. Binder, P. C. Hohenberg // *Phys. Rev. B*. – 1972. – Vol. 6, № 9. – P. 3461–3487.

200. Bolton, H. C. Monte Carlo studies of kinetic Ising model / H. C. Bolton, C. H. Johnson // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. 13, № 7. – P. 3025–3033.

201. Monte Carlo investigation of phase transitions: status and

perspectives / K. Binder [et al.] // *Physica A*. – 2000. – Vol. 281. – P. 112–128.

202. Хазанова, Н. Е. Процессы переноса и критические явления / Н. Е. Хазанова, Л. А. Ротт // *Инж.-физич. журн.* – 1963. – Т. 6, № 11. – С. 123–135.

203. Chumak, A. A. Tracer diffusion and correlations in ordered adsorption systems with defect-controlled transport mechanisms / A. A. Chumak, C. Uebing // *Eur. Phys. J. B*. – 2000. – Vol. 17, № 4. – P. 713–722.

204. Chumak, A. A. Lattice-gas transport at subcritical temperatures / A. A. Chumak, C. Uebing // *Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 476, № 1/2. – P. 129–137.

205. Barth, J. V. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors / J. V. Barth // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – Vol. 40. – P. 75–149.

206. Darling, R. Dynamic Monte Carlo simulation of diffusion in LiMn_2O_4 / R. Darling, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146, № 10. – P. 3765–3772.

207. Interpretation of variations of jump diffusion coefficient of lithium intercalated into amorphous WO_3 electrochromic films / G. Garcia-Belmonte [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 170, № 1–2. – P. 123–127.

208. Granqvist, C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials / C. G. Granqvist. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 646 p.

209. Strömme, M. Cation intercalation in sputter-deposited W oxide films / M. Strömme // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 58. – P. 11015.

210. Kudo, T. Consideration on the potential-composition relationships observed with amorphous intercalation systems such as Li_xWO_3 / T. Kudo, M. Hibino // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 84. – P. 65.

211. Kim, J. A manganese oxyiodide cathode for rechargeable lithium batteries / J. Kim, A. Manthiran // *Nature*. – 1997. – V. 390. – P. 265.

212. Porqueras, I. Efficiency of Li doping on electrochromic WO_3 thin films / I. Porqueras, E. Bertran // *Thin Solid Films* – 2000. – V. 377–378. – P. 129.

213. Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO_2 / F. Fabregat-Santiago [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 758.

214. Interpretation of variations of jump diffusion coefficient of lithium intercalated into amorphous WO_3 electrochromic films / G. Garcia-Belmonte [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 170, No. 1–2.

–

P. 123–127.

215. Mackinnon, W. R. *Modern Aspects of Electrochemistry* / W. R. Mackinnon, R. R. Haering; eds.: R. E. White, J. O. M. Bockris, B. E. Conway. – New York: Plenum Press, 1983. – Vol. 15. – P. 235.

216. The Electrochemical Reaction of Zinc Oxide Thin Films with Lithium / Z. Fu [et al.] // *J. Electrochem Soc. A.* – 2003. – V. 150. – P. 776.

217. Jamnik, J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications / J. Jamnik, J. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 1668.

218. Hopping transport in the presence of site-energy disorder: Temperature and concentration scaling of conductivity spectra / M. Porto [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 6057.

219. Baranovskii, S. D. On the conduction mechanism in ionic glasses / S. D. Baranovskii, H. Cordes // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 7546.

220. Gorsky, W. S. Theorie des elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (elastische Nachwirkung zweiter Art) / W. S. Gorsky // *Phys. Z. Sowjetunion.* – 1935. – V. 8. – P. 457.

221. Hydrogen chemical potentials and diffusion coefficients in hydrogen diffusion membranes / F. A. Lewis [et al.] // *Nature.* – 1983. – V. 306. – P. 673.

222. Zhang, W.-S. Effects of self-induced stress on the steady concentration distribution of hydrogen in fcc metallic membranes during hydrogen diffusion / W.-S. Zhang, X.-W. Zhang, Z.-L. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 8884.

223. Lewis, F. A. Lattice strain gradient effects on hydrogen diffusion parameter calculations / F. A. Lewis, K. Kandasamy, X. Q. Tong // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2002. – V. 27. – P. 687.

224. Legawiec, B. Effects of Self Stress on the Transport of Guest Species in Solids: Transport of Hydrogen in Metals / B. Legawiec, P. Zoltowski // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 4933.

225. Role of host distortion in the intercalation process / E. V. Vakarín [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 63. – Art. No. 014304.

226. Vakarín, E. V. Cation intercalation under a host restructuring. Application to crystalline Li_xWO_3 and Na_xWO_3 compounds / E. V. Vakarín, J. P. Badiali // *Electrochim Acta.* – 2001. – V. 46. – P. 4151.

227. Vakarín, E. V. Interplay of Configurational and Structural

Transitions in the Course of Intercalation / E. V. Vakarín, J. P. Badiali //

228. *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 7721.

229. Nowinski, J. L. Theory of thermoelasticity with applications / J. L. Nowinski. – Alphen aan den Rijn: Sijthoff and Noordhoff International Publishers, 1978. – 852 p.

230. Peyla, P. Elastic interaction between defects in thin and 2D films / P. Peyla, C. Misbah // *Eur. Phys. J. B.* – 2003. – V. 33. – P. 233.

231. Charging and diffusional aspects of Li^+ insertion in electrochromic $\alpha\text{-WO}_3$ / J. García-Cañadas [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2004. –

V. 175. – P. 521–525.

232. Composition dependence of the energy barrier for lithium diffusion in amorphous WO_3 / L. Gracia [et al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2005. – V. 8. – P. J21–J23.

233. Transition from ideal statistics to interactions by host distortion in the intercalation thermodynamics of Li into amorphous WO_3 films of varying thickness / J. García-Cañadas [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1701–1704.

234. Jump diffusion coefficient of different cations intercalated into amorphous WO_3 / J. García-Cañadas [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 1635–1637.

235. A model description of surface diffusion in the presence of two non-equivalent lattice sites / Z. Chvoj [et al.] // *Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 329. – P. 121.

236. Chvoj, Z. Connection between thermodynamic properties and diffusion coefficient for a system of non-interacting particles on a lattice with two non-equivalent sites / Z. Chvoj, H. Conrad, V. Chab // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 352–354. – P. 983.

237. Chvoj, Z. Surface diffusion on a lattice with two non-equivalent adsorption sites: repulsive interactions / Z. Chvoj, H. Conrad, V. Chab // *Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 376 – P. 205.

238. Chvoj, Z. Surface diffusion on a lattice with two non-equivalent adsorption sites: repulsive interactions / Z. Chvoj, V. Chab, H. Conrad // *Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 426. – P. 8.

239. Groda, Ya. G. Equilibrium and diffusional properties of two-level lattice systems: quasichemical and diagram approximation versus Monte Carlo simulation results / Ya. G. Groda, R. N. Lasovsky, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1675–1680.

240. Diffusion coefficients of an interacting lattice gas beyond the quasichemical approximation / G. S. Bokun [et al.] // *Solid State Ionics.* –

1999. – V. 119. – P. 331.

241. Argyrakis, P. Quasichemical approximation for a two-level lattice system of interacting particles / P. Argyrakis, Ya. G. Groda, V. S. Vikhrenko // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов : материалы междунар. науч.-техн. конф. – Минск: БГТУ, 2003. – С. 366.

242. Грода, Я. Г. Равновесные свойства решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке / Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 37–41.

243. Грода, Я. Г. Равновесные и диффузионные свойства двухуровневого решеточного газа / Я. Г. Грода, Р. Н. Ласовский // Современные проблемы физики: материалы школы-семинара молодых ученых и специалистов, Минск, Ин-т физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси. – Минск, 2004. – С. 139–143.

244. Tarasenko, A. A. Surface diffusion of particles adsorbed on a lattice with two non-equivalent sites / A. A. Tarasenko, L. Jastrabik // Surf. Sci. – 2002. – Vol. 507–510. – P. 108.

245. Nieto, F. Criticality effects on diffusion on heterogeneous surfaces / F. Nieto, A. A. Tarasenko, C. Uebing // Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 196. – P. 108.

246. де Грот, С. Р. Неравновесная термодинамика / С. Р. де Грот, П. Мазур. – М.: Мир, 1974.

247. Бокун, Г. С. Диффузия газа в двухуровневой решеточной системе / Г. С. Бокун // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 33–35.

248. Ласовский, Р. Н. Моделирование диффузии в двухуровневых решеточных системах по методу Монте-Карло / Р. Н. Ласовский // IX Респ. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов НИРС 2004: тез. докл., ГрГУ. – Гродно, 2004. – С. 23.

249. Грода, Я. Г. Равновесные и диффузионные свойства двухуровневого решеточного газа с притяжением ближайших соседей / Я. Г. Грода, Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 44–48.

250. Грода, Я. Г. Коэффициент диффузии двухуровневого решеточного газа с взаимодействием ближайших соседей / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // ФТТ-2005. Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докладов междунар. науч. конф. – Минск, 2005 – С. 315–318.

251. Phase diagram of a system of particles adsorbed on a lattice with two non-equivalent sites. Repulsive interaction / A. A. Tarasenko [et al.] // Surf. Sci. – 2001. – Vol. 482–485. – P. 396.

252. Thermodynamic properties of a system of interacting particles adsorbed on a lattice with two nonequivalent sites / A. A. Tarasenko [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63. – Art. No. 165423.

253. Chumak, A. A. Theoretical description of adatom migration in two-dimensional highly-ordered states / A. A. Chumak, C. Uebing // Eur. Phys. J. B. – 1999. – V. 9. – P. 323.

254. Chumak, A. A. Tracer diffusion and correlations in ordered adsorption systems with defect-controlled transport mechanisms / A. A. Chumak, C. Uebing // Eur. Phys. J. B. – 2000. – V. 17. – P. 713.

255. Argyrakis, P. Mass transport in an ordered three-dimensional lattice-gas system / P. Argyrakis, A. A. Chumak // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – Art. No. 054303.

256. Wepner, W. Ionic conductivity of solid and liquid LiAlCl₄ / W. Wepner, R. A. Huggins // J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 35–38.

257. Ho, C. Application of AC technique to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films [J] / C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V. 127. – P. 343.

258. Dynamic processes in the coloration of WO₃ by lithium insertion / F. Fabregat-Santiago [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148. – P. 302–309.

259. Bisquert, J. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Ion trapping approach to solid-state relaxation processes / J. Bisquert // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47. – P. 2435–2449.

260. Bisquert, J. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Two state model describing the coupling of ion diffusion and ion binding processes / J. Bisquert, V. S. Vikhrenko // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47. – P. 3977–3988.

261. McKinnon, W. R. Physical mechanisms of intercalation / W. R. McKinnon, R. R. Haering // Modern Aspects of Electrochemistry / eds.: R. E. White, J. O. M. Bockris, B. E. Conway. – New York. – 1983. – V. 15. – P. 235.

262. Levi, M. D. Frumkin intercalation isotherm – a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review / M. D. Levi, D. Aurbach // Electrochim. Acta. – 1999. – Vol. 45. – P. 167–185.

263. McKinnon, W. R. Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds / W. R. McKinnon // Solid State Electrochemistry / eds. P.G. Bruce. – Cambridge. – 1995. – Vol. 16. – P.163–198.

264. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway / M. D. Levi [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 477. – P. 32–40.
265. Strömme, M. Li insertion into WO_3 : introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique / M. Strömme // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 131. – P. 261–273.
266. Ho, C. Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films / C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127. – P. 343–350.
267. Bisquert, J. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion / J. Bisquert, A. Compte // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 499. – P. 112–120.
268. Diard, J.-P. Diffusion-trapping impedance under restricted linear diffusion conditions / J.-P. Diard, C. Montella // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – V. 557. – P. 19–36.
269. Bisquert, J. Inductive behavior of charge-transfer and relaxation in solid-state chemistry / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // *Electrochimica Acta.* – 2005. – V. 51. – P. 627–640.
270. Wang, X. X. Transition of current of lithium intercalation from solution to graphite / X. X. Wang, K. Aoki. // *Journ. Electroanal. Chem.* – 2007. – V. 604. – P. 101–108.
271. Weiss, G. H. Random walks: theory and selected applications / G. H. Weiss, R. J. Rubin // *Adv. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 52. – P. 363.
272. Zanette, D. H. Thermodynamics of Anomalous Diffusion / D. H. Zanette, P. A. Alemany // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 75. – P. 366.
273. Грода, Я. Г. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на одномерной неупорядоченной решетке / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 21–25.
274. Avramov, I. Diffusion in a random medium: A Monte Carlo study / I. Avramov, A. Milchev, P. Argyrakis // *Phys. Rev. E.* – 1993. – Vol. 47. – P. 2303.
275. Dependence of the diffusion coefficient on the energy distribution of random barriers / P. Argyrakis [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1995. – Vol. 52. – P. 3623.
276. Effect of temperature on biased random walks in disordered media / E. Arapaki [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1997. – Vol. 56. – P. 29.
277. Biased random walk in energetically disordered lattices / I. Avramov [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 58. – P. 2788.
278. Richards, P. M. Theory of one-dimensional hopping conductivity and diffusion / P. M. Richards // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 16. – P. 1394–1410.
279. Fedders, P. A. Two-point correlation functions for distinguishable particle hopping on a uniform one-dimensional chain / P. A. Fedders // *Phys. Rev. B.* – 1978. – Vol. 17. – P. 40–46.
280. Alexander, S. Diffusion of labeled particles in one-dimensional chains / S. Alexander, P. Pinkus // *Phys. Rev. B.* – 1978. – Vol. 18. – P. 2011–2012.
281. van Beijeren, H. Diffusion in concentrated lattice gases. III. Tracer diffusion on a one-dimensional lattice / H. van Beijeren, K. W. Kehr, R. Kutner // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 28. – P. 5711–5723.
282. Poland, D. Second moment for cooperative diffusion in one-dimensional hard-particle lattice gases / D. Poland // *Phys. Rev. E.* – 1996. – Vol. 54. – P. 4650–4656.
283. Motion of a driven tracer particle in a one-dimensional symmetric lattice gas / S. F. Burlatsky [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1996. – Vol. 54. – P. 3165–3172.
284. Аргиракис, П. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Я. Г. Грода, С. В. Дубинин // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2007. – Вып. XV. – С. 33–38.
285. Аргиракис, П. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на двухмерной статически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Е. Арапаки, Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 26–28.
286. Тарасевич, Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
287. Dyre, J. C. Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetals / J. C. Dyre // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 12511.
288. Dyre, J. C. Universality of ac conductivity in disordered solids / J. C. Dyre, B. S. Schröder // *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – Vol. 72. – P. 873.
289. Argyrakis, P. Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.
290. Дубинин, С. В. Компьютерное моделирование термодиффузии в твердых телах и на их поверхностях /

- С. В. Дубинин, Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 38–40.
291. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells / M. Grätzel // Nature – 2001. – Vol. 414. – P. 338–344.
292. de Jongh, P. E. Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size TiO₂ Particles / P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3427–3430.
293. Intensity dependence of the back reaction and transport of electrons in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells / A. C. Fisher [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 949–958.
294. van de Lagemaat, J. Effect of the surface-state distribution on electron transport in dye-sensitized TiO₂ solar cells: nonlinear electron-transport kinetics / J. van de Lagemaat, A. J. Frank // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 4292–4294.
295. Peter, L. M. Intensity dependence of the electron diffusion length in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cells / L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha // Electrochem. Commun. – 1999. – Vol. 1. – P. 576–580.
296. Bisquert, J. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells / J. Bisquert, V. S. Vikhrenko // Journ. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, No. 7. – P. 2313–2322.
297. Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cell / S. Nakade [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 3480–3487.
298. Cameron, P. J. How does back-reaction at the conducting glass substrate influence the dynamic photovoltage response of nanocrystalline dye-sensitized solar cells / P. J. Cameron, L. M. Peter // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 7392–7398.
299. Wang, Q. Electrochemical Impedance Spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells / Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 14945–14953.
300. Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions / J. Nissfolk [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 17715–17718.
301. Peter, L. M. Characterization and modeling of dye-sensitized solar cells / L. M. Peter // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 6601–6612.
302. Peter, L. Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells / L. Peter // J. Electroanal. Chem. – 2007. – Vol. 599. – P. 233–240.
303. Bisquert, J. Physical electrochemistry of nanostructured devices / J. Bisquert // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 49–72.
304. Бокун, Г. С. Компьютерное моделирование неоднородных решеточных систем / Г. С. Бокун, Д. В. Гапанюк, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2001. – Вып. IX. – С. 27–31.
305. Вихренко, В. С. Компьютерное моделирование термодиффузии в твердых телах и на их поверхностях / В. С. Вихренко, Д. В. Гапанюк. // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2002. – Вып. X. – С. 40–46.
306. Гапанюк, Д. В. Моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах при различающихся энергиях связи с подложкой / Д. В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 32–36.
307. Tafa, K. Kinetics of phase separation in ternary mixtures / K. Tafa, S. Puri, D. Kumar // Phys. Rev. E. – 2001. – V. 64. – P. 056139.
308. Kehr, K. W. Mobility, interdiffusion, and tracer diffusion in lattice-gas models of two-component alloys / K. W. Kehr, K. Binder, S. M. Reulein // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 4891.
309. Monte Carlo simulation of diffusion in a B2-ordered model alloy / R. Weinkamer [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 58. – P. 3082.
310. Statistical mechanical description and Monte Carlo simulation of diffusion in two-component lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50, No. 8. – P. 1725–1731.
311. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, Д. В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 63–68.
312. Гапанюк, Д. В. Исследование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах по методу Монте-Карло / Д. В. Гапанюк // НИРС 2003: материалы VIII Респ. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов БНТУ. – Минск, 2003. – С. 174–175.
313. Гапанюк, Д. В. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование эффекта Соре в решеточных системах / Д. В. Гапанюк, В. С. Вихренко // НИРС 2002: сб. науч. работ студентов высших учебных заведений Респ. Беларусь. – Минск, 2003. – С. 381–385.

314. Theodorou, D. N. Molecular Dynamics and Diffusion in Microporous Materials / D. N. Theodorou, R. Q. Snurr, A. T. Bell // Comprehensive Supramolecular Chemistry / ed. T. Bein. – 1996. – Vol. 7. – P. 507–548.

315. Грода, Я. Г. Моделирование по методу Монте-Карло двухкомпонентных решеточных систем / Я. Г. Грода, Д. В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 73–78.

316. Гапанюк, Д. В. Термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели / Д. В. Гапанюк, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 48–52.

317. Гапанюк, Д. В. Диффузия и термодиффузия в двухкомпонентных решеточных системах / Д. В. Гапанюк, В. С. Вихренко // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф: в 3 т. / ИФТТИП. – Минск, 2007. – Т. 3 – С. 243–246.

Научное издание

Вихренко Вячеслав Степанович
Грода Ярослав Геннадьевич
Бокун Георгий Станиславович

**РАВНОВЕСНЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ**

Монография

Редактор И. О. Гордейчик
Верстка И. О. Гордейчик

Подписано в печать 02.04.2008. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 18,9. Уч.-изд. л. 19,6.
Тираж 100 экз. Заказ

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.