УДК 531.19

Г. С. Бокун, доцент

ПОСТРОЕНИЕ ЦЕПОЧКИ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ КОРРЕЛЯТОРОВ ПРИ ТЕРМАЛИЗОВАННЫХ ПЕРЕСКОКАХ ЧАСТИЦ ПО УЗЛАМ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЫ

The system of equations for determination of nonequilibrium correlation functions is formulated.

Для описания транспортных процессов в объеме и на поверхности твердых тел широко используются решеточные модели [1–6]. Здесь рассматривается подход, основанный на преобразовании исходных уравнений, описывающих эволюцию функций распределения всей системы, к системе зацепляющихся уравнений относительно неравновесных корреляторов. Последующее рассмотрение временной эволюции названных корреляторов позволяет определить коэффициент диффузии с учетом эффектов памяти и корреляций соответствующего ранга.

Искомую неравновесную функцию распределения задаем в форме

$$D(\{n_l\},t) = D_{eq}(\{n_l\})\Psi(\{n_l\},t), \tag{1}$$

где $\{n_l\}$ – множество переменных, задающих состояние всех узлов решетки; $\Psi(\{n_l\},t)$ – неравновесная составляющая функции распределения, описывающая зависимость состояний от времени; $D_{eq}(\{n_l\})$ – равновесная функция:

$$D_{eq}(\{n_l\}) = \frac{1}{Z_N}\exp\left\{\beta\mu\sum_{l=1}^{N} n_i - \beta\sum_{i<j} I_{ij}n_i n_j\right\}, \tag{2}$$

где I_{ij} – энергия взаимодействия частиц, расположенных в i и j узлах; β – обратная температура $(\beta = 1/k_B T)$; μ – химический потенциал. Z_N – нормирующая (2) большая статистическая сумма.

В дальнейшем используем для сокращений систему единиц, в которой $\beta = 1$. Здесь и далее учитывается взаимодействие частиц, являющихся ближайшими соседями.

Используя (1), исходную систему уравнений для неравновесных функций приведем к виду

$$\begin{gathered} D_{eq}\dot{\Psi}(\{n_l\},t) = W\sum_{i<j} D_{eq}(\ldots 0_i, 0_j \ldots)\times \\ \times(\Psi(\ldots(n_j)_i,(n_i)_j\ldots) - \Psi(\ldots n_i, n_j \ldots)). \end{gathered} \tag{3}$$

Каждое слагаемое под знаком суммы в (3) учитывает перескоки частиц через границу между i и j узлами, являющимися ближайшими соседями. В результате таких перескоков происходит обмен между числами заполнения i и j узлов, что отражено в модификации функций Ψ, где выполнена перестановка чисел заполнения i и j узлов исходной конфигурации $\{n_l\} = (\ldots n_i, n_j \ldots)$. В результате учета термализованного характера перескоков соответствующим образом модифицируется равновесная функция распределения; $D_{eq}(\ldots 0_i, 0_j \ldots)$ означает, что i и j узлы вакантны, тогда как состояние всех остальных узлов соответствует исходной конфигурации $\{n_l\}$. При этом

$$W = W_0 \exp(\mu), \tag{4}$$

где W_0 – параметр теории, определяющий частоту перескоков при отсутствии барьеров.

С учетом того, что произвольная функция чисел заполнения из-за условия $n_i^2 = n_i$ линейна по каждому из чисел, уравнение (3) удобно записать в более универсальной форме. Так, можно показать, что

$$\begin{gathered} \Psi(\ldots(n_j)_i,(n_i)_j\ldots) - \Psi(\ldots n_i, n_j \ldots) = \\ = (n_j - n_i)\delta\Psi_{ij}, \end{gathered} \tag{5}$$

где $\delta\Psi_{ij} = \Psi(\ldots 1_i, 0_j \ldots) - \Psi(\ldots 0_i, 1_j \ldots)$ – (6)

не зависящая от переменных n_i и n_j функция; ... – набор всех остальных переменных исходного множества $\{n_l\}$, которые не подвергаются трансформации. Соответственно независимо от исходного состояния i и j узлов 1_i и 0_j означают, что i узел занят частицей, а j узел – вакантен, тогда как исходное состояние этих узлов задается значениями переменных n_i и n_j.

Из (6) сразу следует используемое в дальнейшем условие симметрии:

$$\delta\Psi_{ij} = -\delta\Psi_{ji}. \tag{7}$$

В итоге соотношения (5) и (6) позволяют представить исходную систему уравнений в следующей универсальной форме:

$$\begin{gathered} D_{eq}\dot{\Psi}(\{n_l\},t) = \\ = W\sum_{i<j}(n_j - n_i)\delta\Psi_{ij}D_{eq}(\ldots 0_i, 0_j \ldots). \end{gathered} \tag{8}$$

Особенность такой записи в том, что в каждом слагаемом под знаком суммы суммирование (при операции вычисления шпура) по n_j и

n_i осуществляется тривиально и дает нулевой результат, чем обеспечивается автоматически условие нормировки справа в уравнениях (8). Отмеченное обстоятельство очевидно, так как $\delta\Psi_{ij}$ и $D_{eq}(...0_i,0_j...)$ не зависят от значений чисел заполнения i и j узлов.

Для обеспечения названного условия в левой части (8) при разложении искомой функции по корреляциям в качестве отдельных слагаемых можно использовать флуктуации чисел заполнения, отсчитываемые от их равновесных значений. В качестве таковых, как это общепринято, будем использовать вариант, приводящий к коммулянтным разложениям. Для этого вводим последовательность

$$\delta n_i = n_i - \rho, \quad \rho = < n_i > \tag{9}$$

$$\delta(n_i n_l) = \delta n_i \delta n_l - < \delta n_i \delta n_l >, \tag{10}$$

где <...> – равновесное среднее.

Умножая (8) соответственно на (9), (10) и т. д., придем к цепочке уравнений для корреляционных функций соответствующего ранга. Здесь будем рассматривать первые два уравнения этой бесконечной цепочки. Последние получим, умножая последовательно (8) на (9) и (10) и выполняя затем суммирование в левой и правой частях по всем значениям чисел заполнения $n_l (l = 1,2,3,...,N)$.

При выводе уравнений названной цепочки будем исходить из того, что

$$\begin{gathered} Sp((n_j - n_i)n_m \delta\Psi_{ij} D_{lq}(...0_i,0_j...)) = \\ = < (n_j - n_i)n_m \delta\Psi_{ij} >_{0_i 0_j} \end{gathered} \tag{11}$$

и отличается от нуля, когда $i = m$ либо $j = m$. Sp – операция вычисления шпура.

Соответственно, при $i = m$ получим

$$\begin{gathered} < \delta n_m (n_j - n_m)\delta\Psi_{mj} >_{0_m 0_j} = \\ = < n_m (n_j - n_m)\delta\Psi_{mj} >_{0_m 0_j} = \\ = < n_m (n_j - 1)\delta\Psi_{mj} >_{0_m 0_j} = \\ = - < \overline{n}_m \overline{n}_j \delta\Psi_{mj} >, \end{gathered} \tag{12}$$

где $\overline{n}_i = 1 - n_i$.

При записи (12) в окончательной форме осуществлен переход от усреднения функцией $D_{eq}(...0_i,0_j...)$, к $D_{eq}(...n_i,n_j...)$. Действие произведения чисел заполнения при использовании этой записи будет давать не всегда адекватный результат. Для того чтобы получать правильные результаты, соответствующие тому, что фактическое усреднение выполняется функцией $D_{eq}(...0_i,0_j...)$, необходимо доопределить действие произведения $\overline{n}_m \overline{n}_j$. А именно:

$$\overline{n}_m \overline{n}_j \delta n_t = \\ = \begin{cases} (1 - n_m)(1 - n_j)\delta n_t, \text{ для } t \neq m, j, \\ (1 - n_m)(1 - n_j)(1 - 2\rho), \quad t = m, j. \end{cases} \tag{13}$$

В данной работе произведение большого числа сомножителей, образованных числами заполнения, не будет использоваться, поэтому дальнейшее обобщение правила (13) не потребуется. В соответствии с (13) $\overline{n}_m \overline{n}_j$ играют роль обычных чисел заполнения для вакансий, если в произведении чисел заполнения отсутствуют другие числа заполнения m и j узлов. Если же в произведении появляется одно число заполнения m либо j узла, необходимо использовать соответствующий (13) результат. При наличии двух таких сомножителей (13) следует дополнительно модифицировать.

Аналогично при $j = m$ с учетом (7) получим

$$\begin{gathered} < (n_m - n_i)n_m \delta\Psi_{im} >_{0_m 0_i} = \\ = < \overline{n}_m \overline{n}_j \delta\Psi_{jm} > = - < \overline{n}_m \overline{n}_j \delta\Psi_{mj} >. \end{gathered} \tag{14}$$

Соотношения (11)–(14) применим для преобразования первого уравнения цепочки, которое в соответствии с изложенным ранее имеет вид

$$\begin{gathered} < \delta n_m \dot{\Psi}(\{n_l\},t) > = \\ = \frac{W}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j(i)}^{Z} < (n_j - n_i)(n_m - \rho)\delta\Psi_{ij} >_{0_i 0_j}, \end{gathered} \tag{15}$$

где $\sum_{j(i)}^{Z}$ – суммирование по узлам, являющихся ближайшими соседями i узла; Z – число ближайших соседей.

Учитывая (11)–(14), представим первое уравнение цепочки в следующей окончательной форме:

$$< \delta n_m \dot{\Psi} > = W \sum_{j(m)}^{Z} < \overline{n}_m \overline{n}_j \delta\Psi_{jm} >. \tag{16}$$

После умножения (8) на (10) и выполнения аналогичных преобразований получим второе уравнение цепочки:

$$\begin{gathered} < \delta n_m \delta n_t \dot{\Psi} > = W \sum_{j(m)}^{Z} < \overline{n}_m \overline{n}_j \delta\Psi_{jm} \delta n_t > + \\ + W \sum_{j(t)}^{Z} < \overline{n}_t \overline{n}_j \delta\Psi_{jt} \delta n_m >. \end{gathered} \tag{17}$$

Два слагаемых в правой части (17) соответствуют двум случаям, когда $i = m$ либо $i = t$. В том случае, когда t и m ближайшие соседи, в уравнении (17) исключаются из-за условия (7) потоки через общую границу и, соответственно, изменяются условия суммирования. Таким образом, (16) и (17) отражают эволюцию со временем флуктуации плотности (уравнение (16)) и релаксацию бинарных корреляций этих флуктуаций (уравнение (17)).

Рассмотрим решение этих уравнений при учете бинарных корреляций, записав

$$\Psi = 1 + \sum_l \alpha_l \delta n_l + \sum_{l<j} \gamma_{lj} \delta(n_l n_j) + \dots \quad (18)$$

Рассмотрим аппроксимацию, соответствующую учету членов, выписанных в разложении (18).

Используя (18) в (6), получим, что в данном приближении, соответствующем учету бинарных корреляций

$$\delta\Psi_{mj} = \alpha_m - \alpha_j + \sum (\gamma_{ml} - \gamma_{jl}) \delta n_l . \quad (19)$$

Подставляя теперь (18), (19) в уравнение (16), преобразуем первое уравнение исходной цепочки к виду

$$\sum_{s=1}^{N} \dot{\alpha}_s g_2(m,s) + \frac{1}{2} \sum_{s,j} \dot{\gamma}_{sj} g_3(s,m,j) =$$

$$= W \sum_{j(m)}^{Z} G_2 (\alpha_j - \alpha_m) + \quad (20)$$

$$+ W \sum_{j(m)}^{Z} \sum_{l \neq m,j} G_3(j,m,l)(\gamma_{jl} - \gamma_{ml}),$$

где

$$g_2(m,s) = < \delta n_s \delta n_m >; \quad (21)$$

$$g_3(m,s,j) = < \delta n_m \delta(n_s n_j) >; \quad (22)$$

$$G_2 = F_{00} = < n_m n_j > . \quad (23)$$

F_{00} – вероятность для двух соседних узлов быть вакантными;

$$G_3(m,j,l) = < \bar{n}_m \bar{n}_j \delta n_l > . \quad (24)$$

Аналогично, подставив (18) и (19) во второе уравнение (17), получим

$$\sum_{s=1}^{N} \dot{\alpha}_s g_3(s,m,t) + \frac{1}{2} \sum_{s,j} \dot{\gamma}_{sj} g_4(m,t,s,j) =$$

$$= W \sum_{j(m)}^{Z} G_3(m,j,t)(\alpha_j - \alpha_m) +$$

$$+ W \sum_{j(t)}^{Z} G_3(t,j,m,)(\alpha_j - \alpha_t) + \quad (25)$$

$$+ W \sum_{j(m)}^{Z} G_4(m,j,t,l) \sum_{l \neq m,j} (\gamma_{jl} - \gamma_{ml}) +$$

$$+ W \sum_{j(t)}^{Z} G_4(t,j,m,l) \sum_{l \neq t,j} (\gamma_{jl} - \gamma_{jt}) ,$$

где

$$g_4(m,t,s,j) = < \delta(n_m n_t) \delta(n_s n_j) >; \quad (26)$$

$$G_4(m,j,l,t) = < \delta \bar{n}_m \bar{n}_j \delta n_t \delta n_l > . \quad (27)$$

Уравнения (20) и (25) образуют замкнутую систему уравнений относительно узельных функций α_S и γ_{sj}, определяющих временную эволюцию этих величин.

Литература

1. Surface diffusion. Atomic and Collective Processes // Ed. Tringides M. C. New York: Plenum. – 1997.
2. Zhdanov V. P. Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces. – New York: Plenum. – 1991.
3. Bokun G. S., Groda Ya. G., Uebing C., Vikhrenko V. S. // Physica A. – 2001. – Vol. 296. – P. 83.
4. Грода Я. Г., Гапанюк Д. В. Моделирование по методу Монте-Карло двухкомпонентных решеточных систем // Труды БГТУ. Сер. Физ.-мат. наук и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 73–78.
5. Nastar M., Clouet E.// Phys. chem. chem. Phys. – 2004. – Vol. 6 – P. 361.
6. Clouet E., Nastar M., Sigli C. // Phys. Rev. – 2004. – Vol. B69. – P. 641.