

Г. С. Бокун, доцент;  
 Я. Г. Грода, аспирант;  
 В. С. Вихренко, профессор;  
 К. Убинг, вед. научн. сотр.

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЫ В БОЛЬШОМ КАНОНИЧЕСКОМ И КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЯХ

The selfconsistens diagram approximation is used for calculation of the chemical potential and of the liquid-gas coexistence curve in the framework of the grand canonical and the canonical ensembles.

Повышенный интерес к исследованию решеточных систем обусловлен возможностью их использования для моделирования равновесных и транспортных характеристик различных материалов и сред [1-5].

Ранее была показана возможность расчета термодинамических характеристик решеточной системы на основе самосогласованной диаграммной аппроксимации для конфигурационной суммы в каноническом ансамбле [6]. В случае применения большого канонического распределения статистическая сумма представляется в форме

$$Z_N = Sp \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j \neq i}^N J_{ij} n_i n_j - \mu n_i \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $N$  число узлов решетки, перечисляемых с помощью узлов  $i, j$ ;  $n_i = 0, 1$  - числа заполнения  $i$  - го узла;  $\beta$  и  $\mu$  - обратная температура и химический потенциал системы.  $J_{ij}$  - энергия парного взаимодействия.

Для вычисления статистической суммы (1) используем базисную систему, описываемую распределением

$$D_N^{(0)} = \prod_{i=1}^N F(n_i), \quad (2)$$

$$F(n_i) = Z_0^{-1} \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{j \neq i}^N \varphi_j(n_i) - \mu n_i \right] \right\}, \quad (3)$$

$$Z_0 = \sum_{n_i=0}^1 e^{\beta \mu n_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^N \varphi_j(n_i) \right\}, \quad (4)$$

Распределение (2) - (4) позволяет тождественно представить исходное выражение (1) в виде

$$Z_N = Z_0^N \left\langle \prod_{i \neq j} (1 + f_{ij}) \right\rangle_0. \quad (5)$$

В соотношении (5)

$$f_{ij} = \frac{\exp \left\{ -\beta I_{ij} n_i n_j \right\}}{X_j(n_i) X_i(n_j)} - 1, \quad (6)$$

$$X_j(n_i) = \exp \left\{ -\beta \varphi_j(n_i) \right\}. \quad (7)$$

Усреднение в (5) осуществляется факторизованной функцией распределения (2), так что любой функции  $U_{ijk...}$  переменных  $n_i, n_j, n_k, \dots$

$$\langle U_{ijk...} \rangle_0 = \sum_{n_i, n_j, n_k, \dots} U_{ijk...} c_{n_i} c_{n_j} c_{n_k} \dots \quad (8)$$

Входящие в (8)  $c_{n_i}$  имеют смысл средней концентрации частиц  $n_i = 1$  и вакансий  $n_i = 0$  в базисной системе и определяются выражениями

$$c_{n_i} = \frac{e^{\beta \mu n_i} \prod_{j \neq i} X_j(n_i)}{\sum_{n_i=0}^1 e^{\beta \mu n_i} \prod_{j \neq i} X_j(n_i)}. \quad (9)$$

Раскрывая произведение в (5) и группируя слагаемые по кластерам, определяемым числом учитываемых узлов решетки, приходим к выражению для группового разложения, позволяющему представить в термодинамическом пределе

$$\Omega = \frac{1}{N} \ln Z_N \quad (10)$$

в форме диаграммного разложения

$$\Omega = \ln Z_0 + D, \quad (11)$$

где

$$D = D_{z1} + D_{z2} + D_{z3} + \dots, \quad (12)$$

$D_{z1}, D_{z2}, D_{z3}$  - слагаемые, представимые, при учете парного межчастичного взаимодействия для первых и вторых соседей на плоской квадратной решетке, диаграммами [7]

$$D_{z1} = 2(\text{---} + \text{---}), \quad (13)$$

$$D_{z2} = 4 \text{---} + 2 \text{---}, \quad (14)$$

$$D_{z3} = \text{---} + \dots \quad (15)$$

Концентрация частиц  $c_1^*$  в формализме большого канонического ансамбля

$$c_1^* = \frac{\partial \Omega}{\partial (\beta \mu)}. \quad (16)$$

С учетом независимости  $\Omega$  от  $X_j(n_i)$ , выражаемой условием

$$\frac{\partial \Omega}{\partial X_j(n_i)} = 0, \quad (17)$$

а также того, что  $\mu$  в (11) содержится только в концентрациях (9), получим

$$c_1^* = c_1 + \frac{\partial D}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial \mu}. \quad (18)$$

В соответствии с определением (9) находим

$$\frac{\partial c_1}{\partial \mu} = c_1 c_0 \quad (19)$$

и, соответственно,

$$c^* = c_1 + \Delta c_1, \quad (20)$$

где

$$\Delta c_1 = c_1 c_0 \frac{\partial D}{\partial c_1}. \quad (21)$$

Для определения функции средних потенциалов  $X_j(n_i)$ , как и в случае канонического распределения, используем требование (17). Тогда, используя в (17) представление (11) и привлекая (4), (9) и (21), получим систему уравнений, определяющих функции  $X_j(n_i)$ :

$$\frac{4c_\alpha}{X_\alpha^{(i)}(n_\alpha)} + \frac{\partial D(X_1, X_0, c_1)}{\partial X_\alpha^{(i)}(n_\alpha)} + \frac{\Delta c_\alpha}{c_0 c_1} \frac{\partial c_\alpha}{\partial X_\alpha^{(i)}(n_\alpha)} = 0, \quad i=1,2, \alpha=0,1. \quad (22)$$

В соотношении (22) и далее использовался переход от нумерации узлов к нумерации соседства, т. е.  $X_j(n_i) = X_{n_i}^{(1)}$  и  $X_j(n_i) = X_{n_i}^{(2)}$ , когда узлы  $i$  и  $j$  соответственно первые и вторые соседи.

В свою очередь, из (9) находим

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial X_\alpha^{(i)}} = \frac{4c_\alpha(1-c_\alpha)}{X_\alpha^{(i)}}, j = 1, 2. \quad (23)$$

С учетом (23) система уравнений для определения  $X_{n_i}^{(i)}$  приобретает вид

$$\frac{c_\alpha}{X_\alpha^{(i)}} + \frac{1}{4} \frac{\partial D}{\partial X_\alpha^{(i)}} + \frac{c_\alpha^* - c_\alpha}{X_\alpha^{(1)}} = 0, i = 1, 2, \alpha = 0, 1 \quad (24)$$

Значения  $X_\alpha^{(i)}$ , рассчитываемые по (24), зависят от количества слагаемых, удерживаемых в диаграммном представлении (12). Но в силу тождественности выполненных выше преобразований система (24) при полном учете (12) является тождеством для любых  $X_\alpha^{(i)}$ . Значит, для определения последних при достаточно полном учете вкладов, определяющих (12), потребуется высокая точность выполняемых расчетов.

Так, ограничиваясь в (12) учетом только первого слагаемого, приходим к квазихимическому приближению. В этом приближении, определяемом из (21), отклонение концентрации в базисной и исходной системах оказывается тождественно равным нулю. И термодинамические характеристики, вычисляемые как в  $(\mu, N, T)$ , так и в  $(n, N, T)$  ансамблях, оказываются идентичными в рамках квазихимического приближения.

Соответственно можно предположить, что при дополнительном учете в (12) вклада (14) также можно пренебречь вкладом  $\Delta c_\alpha$  в (24). Оказывается, что при этом условии система (24) становится эквивалентна аналогичной системе уравнений для  $(n, N, T)$  ансамбля, полученной в [6]. Тогда термодинамические характеристики в обоих ансамблях будут определяться на базе одних и тех же  $X_\alpha^{(i)}$ .

Последующее вычисление  $\Delta c_\alpha$  на базе выбранных  $X_\alpha^{(i)}$  показало, что отклонение концентраций в исходной и базисной системах действительно пренебрежимо мало. На рис. 1 показаны зависимости  $\Delta c_1$  от  $c_1$ , рассчитанные по (21), когда в (12) включались вклады, представленные диаграммами (13-15). Таким образом, видно, что в области гомогенности при всех температурах максимальный сдвиг концентрации не превышает 2% и может приводить к незначительно-

му сдвигу концентрационного поведения химического потенциала лишь в окрестности критической точки.

Установленная близость  $c_1^*$  и  $c_1$  позволяет при определении концентрационной зависимости химического потенциала  $c_1^*$  заменить на  $c_1$ . Тогда из (9) получаем

$$\beta\mu_1 = \ln\left(\frac{c_0}{c_1}\right) + 4 \ln\left(\frac{X_0^{(1)} X_0^{(2)}}{X_1^{(1)} X_1^{(2)}}\right). \quad (25)$$

На рис. 2 зависимость химпотенциала, рассчитываемая по (25), представляется кривой 1. Здесь же приводятся химические потенциалы, вычисленные в формализме канонического распределения (кривые 2 и 3).

Для расчета химического потенциала в  $(n, N, T)$  ансамбле диаграммное разложение для свободной энергии [7]

$$F = F_0 + D_F; \quad (26)$$

$$D_F = D_{F1} + D_{F2} + D_{F3} + D_K + \dots \quad (27)$$

Диаграммы  $D_{F1}$ ,  $D_{F2}$ ,  $D_{F3}$  имеют такую же структуру, как и (13)-(15), однако усреднение здесь осуществляется уже по концентрациям исходной системы, подлежащим варьированию в  $(n, N, T)$  ансамбле. Кроме того, здесь присутствует дополнительный вклад  $D_K$ , появляющийся в кластерах, состоящих из четырех и более узлов. При этом можно показать, что функции  $X_\alpha^{(i)}$ , определяемые из условия

$$\frac{\partial F}{\partial X_\alpha^{(i)}} = 0, \quad (28)$$

при учете первых двух слагаемых в (27) совпадут с использованными здесь в схеме  $(\mu, T, N)$  ансамбля. На базе этих функций можно рассчитать химический потенциал

$$\beta\mu_2 = -\frac{\partial F}{\partial c}. \quad (29)$$

Соотношение (29) записано с учетом того, что при учете всех вкладов в (27) тождественно выполняется условие

$$\frac{\partial F}{\partial X_\alpha^{(i)}} = 0 \quad (30)$$



при любых значениях параметров  $X_\alpha^{(i)}$ . Концентрационная зависимость (29) при учете в  $D_F$  всех выписанных в (27) диаграмм представлена кривой 2 на рис. 2.

Так как для выбранной совокупности диаграмм не выполняется условие (30), наряду с (29) химический потенциал можно определить по термодинамическому соотношению

$$\beta\mu_3 = -\frac{\partial F}{\partial c_1} + \sum_{i,\alpha} \left( \frac{\partial F}{\partial X_\alpha^{(i)}} \frac{\partial X_\alpha^{(i)}}{\partial c_1} \right), \quad (31)$$

представленному кривой 3 рис. 2.

Сравнение зависимостей  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  между собой и с результатами вычислений по методу Монте-Карло указывает на высокую точность описания, даваемую схемой самосогласованного диаграммного приближения [6].

Высокая точность теории имеет место во всей области термодинамических переменных, о чем свидетельствуют фазовые диаграммы, полученные по  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  (рис. 3), и их сравнение с данными, полученными моделированием по методу Монте-Карло, а также с точным решением [8].

Работа выполнена при поддержке INTAS, грант 96-0533.

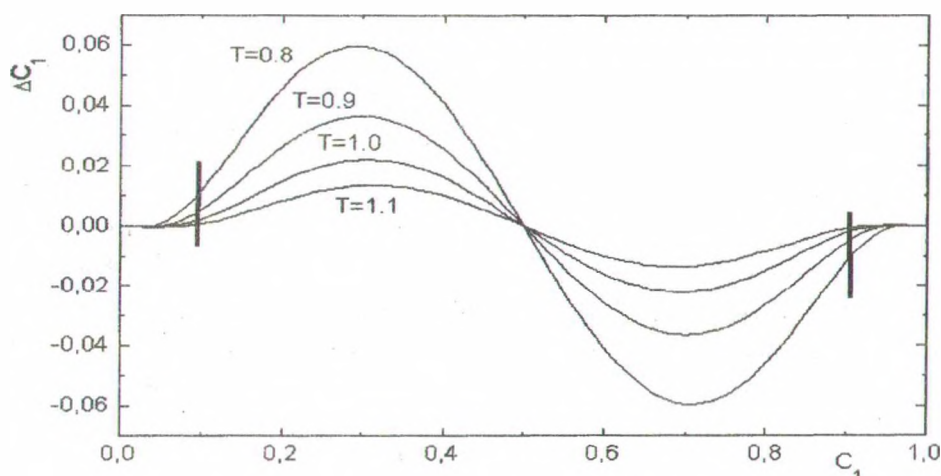


Рис. 1. Смещение концентрации при различных температурах, вертикальные линии отделяют области гомогенности

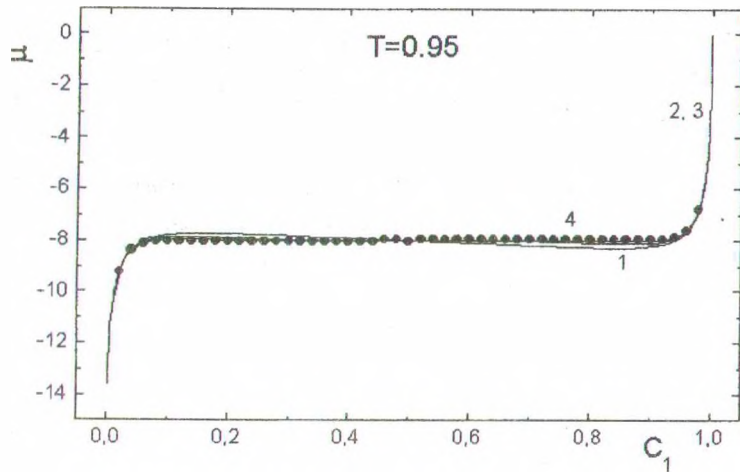


Рис. 2. Зависимость химического потенциала системы от концентрации: 1 - большой канонический ансамбль; 2 и 3 - канонический ансамбль, статистическое и термодинамическое рассмотрения, соответственно (в масштабе рисунка не отличаются друг от друга); 4 - результаты моделирования по методу Монте-Карло

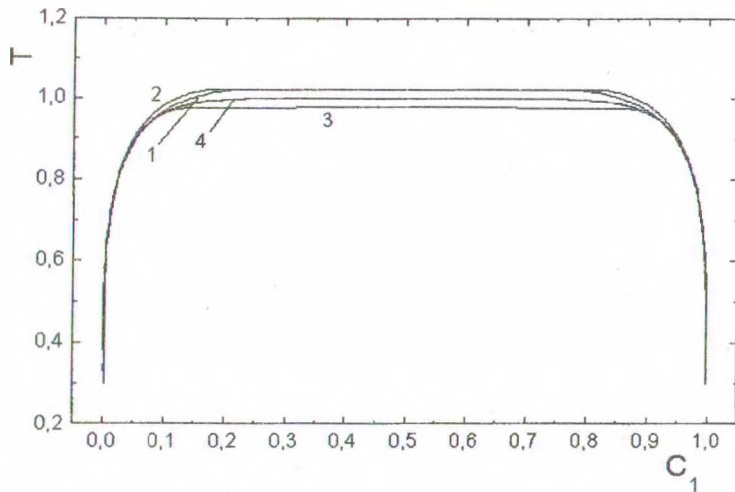


Рис. 3. Фазовые диаграммы решеточного газа при учете взаимодействия ближайших соседей: 1 - большой канонический ансамбль; 2 и 3 - канонический ансамбль, статистическое и термодинамическое рассмотрения соответственно (в масштабе рисунка не отличаются друг от друга); 4 - точное решение Онзагера

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher M. E. The nature of critical points. - Colorado: Univ. of Colorado Press, 1965.

2. Haus J. and Kher K. W. // Phys. Repts. - 1987. - V. 150. - P. 263.
3. Gomer R. // Rep. Progr. Phys. - 1990. - V. 53. - P. 917.
4. Zhdanov V. P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces. New York: Plenum, 1991.
5. Allnat A. R. and Lidard A. B. Atomic transport in solids. - Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1993.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. Труды БГТУ. - 1998. - Вып. 6. Сер. IV - физ.-мат. науки и информатика. - С.28.
7. Грода Я. Г. Труды БГТУ. - 1999. - Вып. 7. Сер. IV - физ.-мат. науки и информатика.
8. Хуанг К. Статистическая механика. - Москва: Мир, 1966.

УДК 531.19

Я. Г. Грода, аспирант

## ДИАГРАММНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

The free energy of two- and three-dimensional lattice systems is represented by the diagram expansion with averaging over states of a reference system. The reference system is described by oneparticle mean potentials. The table of the expansion coefficients up to four-vertex graphs is given.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Решеточные системы рассматриваются как модели многих физических, информационных и т. п. процессов. С их помощью успешно моделируются многие свойства адсорбированных на поверхностях частиц дефектных структур в ионных кристаллах и твердых растворах [1-5].

Наиболее простыми и известными подходами к исследованию свойств таких систем являются приближения среднего поля: молекулярного среднего поля Брэгга - Вильямса или Бете - Пайерлса (квази-химического). Они позволяют дать качественное описание некоторых свойств решеточных систем, но их точность недостаточна для количественных исследований.

Более последовательно свойства решеточных систем могут быть изучены на основе различного рода диаграммных приближений. Диаграммные разложения были введены в рассмотрение Майером для изучения свойств неидеальных систем [6]. Известно (см. [7]), что такое разложение для жидкости содержит только неприводимые диаграммы.