

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С ОТТАЛКИВАНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ДВУХУРОВНЕВОЙ РЕШЕТКЕ

The diagram approximation for thermodynamically and structural properties of the lattice gas is generalized on the case lattice with two nonequivalent types of sites.

Введение

Статистико-механическое описание различных физико-химических процессов, протекающих на поверхностях твердых тел, является достаточно сложной задачей, поскольку требует рассмотрения ансамбля сильно взаимодействующих частиц. Потому неудивительно, что наибольший прогресс при изучении природы поверхностных явлений был достигнут при использовании простейших модельных систем, к числу которых относятся решеточные модели [1].

В рамках этих моделей адсорбированные на кристаллической поверхности частицы могут занимать некоторый набор дискретных положений, так называемых решеточных узлов, соответствующих минимумам на профиле потенциальной энергии кристаллической поверхности. При этом, как правило, делается предположение о полной эквивалентности решеточных узлов. Такое упрощение существенно отдаляет модель от реальной кристаллической поверхности. Поэтому представляется важным изучить влияние неэквивалентности решеточных узлов на равновесные и диффузионные свойства решеточного газа. В качестве первого шага на этом пути может быть рассмотрена модель, содержащая узлы двух типов [2–4].

В данной работе представлены результаты обобщения недавно предложенного диаграммного приближения [5] для вычисления равновесных свойств решеточного газа на случай двухуровневых систем и проведено сравнение полученных результатов с результатами прямого компьютерного моделирования по методу Монте-Карло (МКМ).

1. Потенциальная энергия решеточного газа на двухуровневой решетке

Рассмотрим идеальную кристаллическую ГЦК(100)-поверхность и предположим, что адсорбированные на ней частицы могут занимать положения, отвечающие минимуму потенциальной энергии и формирующие некоторую решеточную структуру (см. рис. 1). Термодинамическое состояние решеточной системы может быть определено заданием набора чисел заполнения $\{n_i\}$, принимающих значения $n_i=1$ либо $n_i=0$, если i -й узел решетки занят частицей либо вакантен, соответственно.

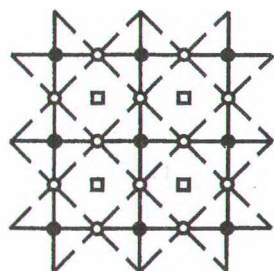


Рис. 1. Схема двухуровневой решеточной системы с учетом ее подрешеточной структуры. Светлыми квадратами обозначены атомы кристаллической поверхности, светлыми и темными кругами – α - и β -узлы, соответственно

Нетрудно видеть, что определенные таким образом решеточные узлы могут быть разделены на узлы двух типов. Первые из них, α -узлы, лежат на середине отрезка, соединяющего два ближайших атома подложки, а вторые, β -узлы, на середине отрезка, соединяющего два атома, являющиеся соседями второго порядка. При этом число α -узлов в два раза больше, нежели число β -узлов:

$$N_\alpha = 2N/3, \quad N_\beta = N/3. \quad (1)$$

В общем случае глубина потенциальных ям отвечающих α - и β -узлам может быть разной, что позволяет представить исходную решетку в виде системы двух подрешеток, каждая из которых является плоской квадратной решеткой и содержит эквивалентные узлы.

При учете взаимодействия только ближайших соседей потенциальная энергия системы n частиц на такой решетке может быть представлена в следующем виде:

$$U = \varepsilon_\alpha \sum_{\langle \alpha \rangle} n_i + \varepsilon_\beta \sum_{\langle \beta \rangle} n_i + J \sum_{\langle mn \rangle} n_i n_j, \quad (2)$$

где $\langle \alpha \rangle$, $\langle \beta \rangle$ и $\langle mn \rangle$ обозначает суммирование по всем α -, β -узлам и всем парам ближайших узлов, соответственно; ε_α , ε_β – глубина потенциальных ям α - и β - узлов, соответственно; J – энергия межчастичного взаимодействия. Находящаяся на подрешетке β частица может взаимодействовать с четырьмя α -частицами ($z_\beta=4$), а каждая α -частица имеет только два соседних β -узла ($z_\alpha=2$).

2. Квазихимическое и диаграммное приближения

Наличие в системе четко выраженной подрешеточной структуры позволяет ввести в рассмотрение параметр порядка δc , определяемый в виде разницы концентраций частиц на каждой из подрешеток:

$$c_\alpha = \frac{n_\alpha}{N_\alpha} = \frac{3n_\alpha}{2N}, \quad c_\beta = \frac{n_\beta}{N_\beta} = \frac{3n_\beta}{N}, \quad \delta c = c_\beta - c_\alpha, \quad c = \frac{n_\alpha + n_\beta}{N_\alpha + N_\beta} = \frac{1}{3}(2c_\alpha + c_\beta), \quad (3)$$

где n_α , n_β и n – число частиц на подрешетках α , β и полное число частиц; c_α , c_β и c – концентрации частиц на подрешетках α , β и средняя концентрация частиц на всей решетке, соответственно. Значение параметра порядка, как и в случае одноуровневой системы [6], может быть найдено из условия экстремальности свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial (\delta c)} \right) = 0. \quad (4)$$

Сама же свободная энергия может быть представлена в виде суммы двух слагаемых [8] – свободной энергии базисной системы F_r , описываемой одночастичными средними потенциалами $\varphi_j^{\alpha(\beta)}(n_j^{\beta(\alpha)})$, и диаграммной части свободной энергии F_d :

$$F = F_r + F_d. \quad (5)$$

Первое из этих слагаемых может быть легко факторизовано [7], а второе допускает разложение в ряд по степеням перенормированных функций Майера [8]. Входящие в такое представление потенциалы средних сил могут быть найдены из условия экстремальности свободной энергии к их вариациям.

Суть сформулированного ранее [8] квазихимического приближения (КХП) для двухкомпонентных решеточных систем состоит в учете в разложении свободной энергии только двухвершинных диаграмм. Это приводит к полному занулению диаграммной части свободной энергии, а средние потенциалы базисной системы могут быть найдены решением системы нелинейных алгебраических уравнений:

$$X_i^\alpha = \sum_{j=0}^1 c_j^\beta W_{ij} / X_j^\beta, \quad X_i^\beta = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha W_{ij} / X_j^\alpha, \quad (6)$$

где $X_i^\gamma = \exp(-\beta \varphi_j^{(\gamma)}(n_i^\gamma))$; $W_{ij} = \exp(-\beta J n_i n_j)$; $\gamma = \alpha, \beta$.

Как и в случае однокомпонентных систем [6, 9], КХП позволяет получать лишь полуколичественные результаты. Для его улучшения необходим более детальный учет диаграммной части свободной энергии. Простейший метод ее учета основан на предположении о пропорциональности полного диаграммного ряда вкладу первой отличной от нуля диаграммы при сохранении средних потенциалов равными их значениям в КХП и определении коэффициента пропорциональности из условия равенства критической температуры ее наилучшей оценке. Такой подход был назван диаграммным приближением (ДП) [5] и с успехом применялся при изучении равновесных свойств одноуровневых решеточных систем различных типов [10].

Для изучаемой решеточной системы простейшей отличной от нуля диаграммой является 8-вершинная кольцевая [5] диаграмма, и выражение для свободной энергии принимает следующий вид:

$$F = F^{\text{QChA}} - \frac{1}{3} \lambda \text{ (diagram) }, \quad (7)$$

где $\lambda \approx 1.9599$, а первое слагаемое представляет собой свободную энергию решеточного газа в квазихимическом приближении [8]:

$$F^{\text{QChA}} = 1/3 \times \sum_{\gamma=\alpha}^{\beta} 4z_{\gamma}^{-1} \left(c_{\gamma}^{\gamma} \varepsilon_{\gamma} + \beta^{-1} \sum_{i=0}^1 c_{\gamma}^i \ln \left[c_{\gamma}^i \left(X_{\gamma}^i \right)^{-z_{\gamma}} \right] \right). \quad (8)$$

3. Сопоставление результатов ДП и МКМ

Знание свободной энергии решеточного газа позволяет изучить любые его термодинамические характеристики. Так, например, химический потенциал может быть определен дифференцированием свободной энергии по концентрации:

$$\mu = \left(\partial F / \partial c \right)_T. \quad (9)$$

На рис. 2 представлены изотермы химического потенциала и дано их сравнение с результатами МКМ для случая газа с отталкиванием ближайших соседей при условии

$$J = \varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\beta}. \quad (10)$$

Для моделирования использовались решетки, содержащие $128 \times 128 = 16\,384$ решеточных узла, а само моделирование было осуществлено с помощью алгоритма Метрополиса [11] при периодических граничных условиях.

Из проведенного сравнения видно, что результаты ДП хорошо согласуются с данными МКМ во всем диапазоне рассматриваемых температур и концентраций. В двухфазной области теоретические расчеты дают ван-дер-ваальсовскую петлю, соответствующую фазовому переходу первого рода, а построение Максвелла позволяет определять точки фазового перехода. Соответствующие фазовые диаграммы, полученные в КХП и ДП, представлены на рис. 3, где проводится их сравнение с результатами МКМ.

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, КХП оказывается не в состоянии воспроизвести плоскую вершину диаграммы. Также следует отметить, что для одноуровневых систем с отталкиванием такая плоская вершина на диаграмме отсутствует [11]. Как показано в [2], отказ от условия (10) приводит к нарушению симметрии диаграммы относительно концентрации $c=0.5$.

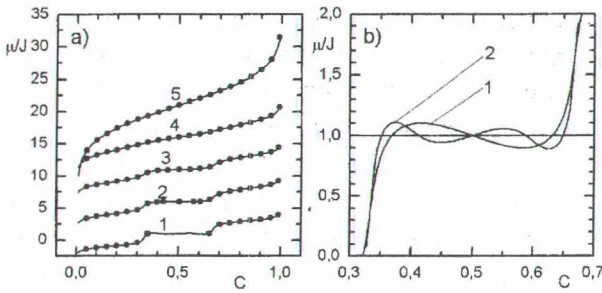


Рис. 2. Зависимость химического потенциала решеточного газа от концентрации. (а) $T/T_c = 0.80$ (1), 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4); 6.00 (5). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/J=1.0$ при $c=0.5$). Линиями представлены результаты ДП, точками – МКМ. (б) КХП (1) и ДП (2) изотермы при $T/T_c = 0.80$

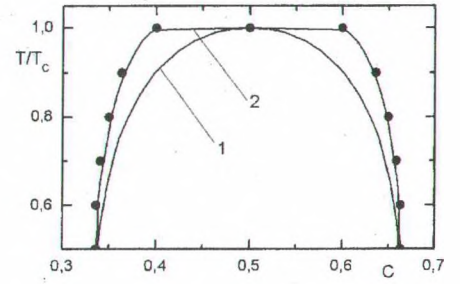


Рис. 3. Фазовая диаграмма решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – КХП (1) и ДП (2)

Одной из важнейших структурных характеристик решеточной системы является введенный соотношениями (3) параметр порядка. Зависимость параметра порядка от концентрации для температур выше и ниже критической представлена на рис. 4 а. Как и в случае одноуровневой системы с отталкиванием ближайших соседей [13], в двухуровневой системе величина параметра порядка понижается с ростом температуры, однако для двухуровневой системы параметр порядка может принимать ненулевые значения и при температуре выше критической (см. кривые 2–5 на рис. 4 а). Сопоставление результатов ДП с результатами МКМ показывает, что ДП верно отражает как качественный, так и количественный ход зависимости параметра порядка от концентрации.

Высокая точность в определении параметра порядка обеспечивает соответствие результатов ДП результатам МКМ при определении корреляционных функций $g(1,1)$ (см. рис. 4 б):

$$g(1,1) = (3/4c_\alpha c_\beta)(\partial F / \partial J)_T. \quad (11)$$

Термодинамический фактор, являющийся мерой флуктуаций плотности в системе

$$\chi_T = c\beta(\partial\mu / \partial c), \quad (12)$$

также определяется достаточно точно благодаря высокой точности, достигнутой при вычислении химического потенциала. Зависимость термодинамического фактора от концентрации представлена на рис. 5.

Анализ результатов показывает наличие особенности в зависимости термодинамического фактора от концентрации при температурах, близких к критической, что свидетельствует о происходящих в системе структурных преобразованиях.

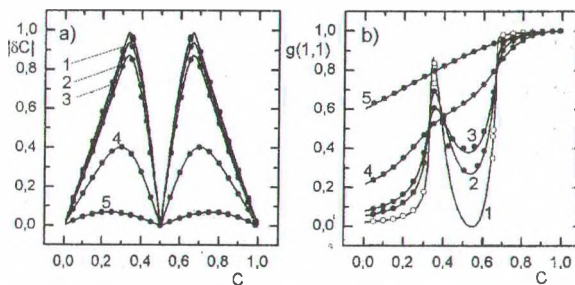


Рис. 4. Зависимость от концентрации (а) параметра порядка (3) и (б) корреляционных функций (11). Точками представлены результаты МКМ, сплошной линией – ДП. $T/T_c = 0.80$ (1), 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4); 6.00 (5)

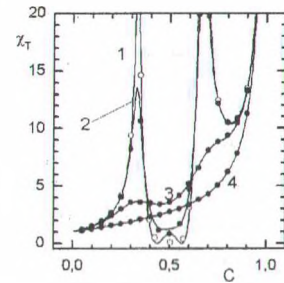


Рис. 5. Зависимость от концентрации термодинамического фактора решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке: $T/T_c = 1.05$ (1), 1.20 (2); 2.00 (3); 6.00 (4)

В целом сопоставление результатов ДП и МКМ показывает, что переход от КХП к ДП повышает точность получаемых результатов как для термодинамических, так и для структурных свойств двухуровневых решеточных систем. Получаемые в рамках ДП результаты для химического потенциала и термодинамического фактора практически не отличаются от результатов МКМ. Также ДП позволяет верно – с качественной точки зрения – описывать поведение параметра порядка и корреляционных функций двухуровневых решеточных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Domb C. // *Adv. Phys.* 1960. Vol. 9. P. 149 – 361.
2. Tarasenko A.A., Chvoj Z., Jastrabik L. et al. // *Surf. Sci.* 2001. Vol. 482. P. 396 – 401.
3. Tarasenko A.A., Chvoj Z., Jastrabik L. et al. // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63, art. no. 165423.
4. Tarasenko A.A., Jastrabik L. // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 507 – 510. P. 108 – 113.
5. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. // *Phys. Let. A.* 2001. Vol. 286. P. 127 – 133.
6. Groda Ya.G., Argyrakis P., Bokun G.S., Vikhrenko V.S. // *Euro. Phys. Journ. B.* 2003. Vol. 32. P. 527 – 535.
7. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V. et al. // *Euro. Phys. Journ. B.* 2000. Vol. 15, № 2. P. 297 – 304.
8. Argyrakis P., Groda Ya.G., Vikhrenko V.S. // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: Материалы Междунар. науч.-техн. конфер. / БГТУ. – Мн., 2003. – С. 366 – 368.
9. Argyrakis P., Groda Ya. G., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 64; № 6. art. no. 066108.
10. Грода Я.Г. Равновесные и диффузионные свойства решеточных систем в самосогласованном диаграммном приближении // Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.02. – Минск: ИФ НАНБ, 2003. – 150 с.
11. Metropolis N. et al. // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21, № 6. P. 1087 – 1092.
12. Uebing C., Gomer R. // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 95, № 10. P. 7626 – 7652.
13. Грода Я.Г. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. 2001. Вып. IX. С. 32 – 40.