

# МЕХАНИКА MECHANICS

---

УДК 531.19

**Я. Г. Грода, Н. Г. Грода, Э. Э. Бильданов**

Белорусский государственный технологический университет

## **АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА НА ДВУХУРОВНЕВОЙ НЕПРЯМОУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ**

На базе кристаллической плотноупакованной плоской треугольной решетки предложена модель двухуровневой решеточной системы с энергетически неэквивалентными узлами, отвечающими потенциальным ямам двух типов, различающимся глубиной и образующим плоскую периодическую структуру. Для аналитического описания исследуемой решеточной системы предложено ее разбиение на систему двух плоских треугольных решеток, содержащих энергетически эквивалентные решеточные узлы и отличающихся как расстоянием между ближайшими узлами в подрешетке, так и общим числом узлов на ней. Для решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей на предложенной двухуровневой решетке развиты квазихимическое и диаграммное аналитические приближения для оценки свободной энергии системы. Предложен алгоритм моделирования равновесных свойств решеточного флюида на двухуровневой решетке по методу Монте-Карло, основанный на трансформации исходной двухуровневой решетки путем добавления к ней фиктивных решеточных узлов и ее преобразования в квадратную решетку. Построены фазовые диаграммы модели с притяжением и отталкиванием ближайших соседей. Результаты аналитических расчетов сопоставлены с данными моделирования. Установлено, что в отличие от системы с энергетически эквивалентными узлами, в решеточном флюиде с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке имеет место фазовый переход первого рода.

**Ключевые слова:** решеточный флюид, двухуровневая решетка, квазихимическое приближение, диаграммное приближение, фазовая диаграмма, алгоритм Монте-Карло.

**Для цитирования:** Грода Я. Г., Грода Н. Г., Бильданов Э. Э. Аналитические приближения для оценки свободной энергии решеточного флюида на двухуровневой непрямоугольной решетке // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 1 (254). С. 19–27.

**Ya. G. Groda, N. G. Groda, E. E. Bildanau**

Belarusian State Technological University

## **ANALYTICAL APPROXIMATIONS FOR ESTIMATING THE FREE ENERGY OF A LATTICE FLUID ON A TWO-LEVEL NON-RECTANGULAR LATTICE**

On the basis of the crystal close-packed plane triangular lattice, the model of a two-level lattice system with energetically non-equivalent sites corresponding to potential wells of two types, differing in depth and forming a plane periodic structure, is proposed. For an analytical description of the studied lattice system, it is proposed to divide it into the system of two plane triangular lattices containing energetically equivalent lattice sites and differing both in the distance between the nearest nodes in the sub-lattice and in the total number of sites on it. For the lattice fluid with interaction of the nearest neighbors on the proposed two-level lattice, quasi-chemical and diagram analytical approximations are developed to estimate the free energy of the system. An algorithm for modeling the equilibrium properties of the lattice fluid on the two-level lattice using the Monte Carlo method is proposed, based on the transformation of the original two-level lattice by adding shadow lattice sites to it and transforming it into a square lattice. The phase diagrams of the model with attraction and repulsion of the nearest neighbors are constructed. The results of analytical calculations are compared with simulation data. It has been established that, in contrast to a system with energetically equivalent nodes, a first-order phase transition takes place in a lattice fluid with repulsion of the nearest ones on a two-level lattice.

**Key words:** two-level lattice, quasi-chemical approximation, diagram approximation, phase diagram, Monte Carlo simulation.

**For citation:** Groda Ya. G., Groda N. G., Bildanau E. E. Analytical approximations for estimating the free energy of a lattice fluid on a two-level non-rectangular lattice. *Proceedings of BSTU, issue, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 1 (254), pp. 19–27 (In Russian).

**Введение.** Модель решеточного газа широко используется для интерпретации экспериментальных результатов при изучении электрохимических систем [1–5]. Несмотря на то, что эта модель существенно упрощает описание протекающих в реальной физической системе процессов, даже она не допускает строго аналитического рассмотрения при учете взаимодействия между частицами. Поэтому во многих случаях межчастичные взаимодействия игнорируются вообще или учитываются в простейших приближениях среднего поля.

Большое количество и разнообразие электрохимических систем требует для их описания различных вариантов решеточных моделей – как по отношению к их симметрии (квадратные, кубические, ГЦК, ОЦК и т. д. решетки), так и по отношению к их энергетической однородности (решетки с энергетически эквивалентными и неэквивалентными узлами).

Ранее было представлено несколько версий моделей решеточного газа на решетках с энергетически неэквивалентными узлами [2–4, 6–10]. Так, например, были предложены модели [2, 3, 6, 8] со случайным распределением энергетически более глубоких и менее глубоких узлов, а также модели [4, 7, 9, 10], в которых узлы различных типов образуют симметричные структуры. В последнем случае было показано [4], что модель решеточного флюида на двухуровневой решетке может быть использована для исследования слоев интеркаляционных соединений, например графита, интеркалированного ионами лития.

При учете межчастичных взаимодействий двухуровневые решеточные модели становятся более сложными для их аналитического описания по сравнению с системами с одинаковыми решеточными узлами. Хотя последние также допускают получение точных аналитических решений лишь в случае двумерных систем при некоторых фиксированных значениях концентрации примесных частиц.

В работе [11] такая двухуровневая модель исследована с помощью декорационно-итерационного преобразования, которое позволило свести задачу к рассмотрению решеточного газа на плоской однородной квадратной решетке и провести аналитическое исследование вида фазовой диаграммы. Другие равновесные [10, 11] и диффузионные [12–19] свойства изучались с помощью компьютерного моделирования системы по методу Монте-Карло.

Ранее, в работах [20, 21], было выполнено обобщение квазихимического, диаграммного и самосогласованного диаграммного приближений для определения равновесных свойств решеточных флюидов на случай решеточных флюидов на двухуровневых решетках. В рамках предложенных приближенных подходов были исследованы термодинамические, структурные и транспортные свойства систем с взаимодействием ближайших соседей [21]. Вместе с тем необходимо отметить, что во всех указанных выше работах рассматривалась двухуровневая система, построенная на базе квадратной решетки. В настоящей работе представлены результаты развития указанных приближенных подходов для решеток с неортогональной геометрией. В частности, рассмотрено построение квазихимического и диаграммного приближений для исследования равновесных свойств решеточного флюида на двухуровневой решетке, построенной на базе плотноупакованной треугольной решетки.

**Основную часть.** В качестве основы для построения двухуровневой решеточной системы может быть рассмотрена кристаллическая плоскость (1, 1, 1) простой кубической решетки. В указанной плоскости атомы кристалла образуют плоскую треугольную решетку, как это изображено на рис. 1.

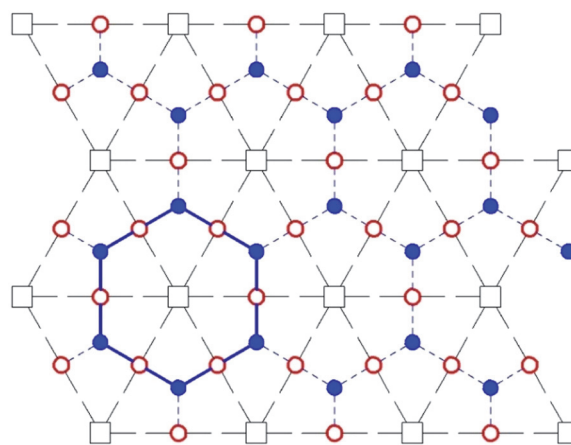


Рис. 1. Схематический вид решетки с двумя типами узлов. Квадраты соответствуют атомам кристаллической поверхности, светлые и темные круги –  $\alpha$ - и  $\gamma$ -узлам решеточной модели

Взаимодействие между атомами поверхности формирует энергетический профиль, минимумы которого и являются узлами исследуемой решеточной модели, т. е. местами размещения на

поверхности примесных частиц (*adparticles*), поскольку адсорбированная 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 релаксации системы, может быть использована модель решеточного газа. В ней минимумы потенциальной энергии отвечают модельным решеточным узлам, каждый из которых может быть либо занят частицей (и только одной), либо быть вакантным.

Геометрические особенности исходной решетки позволяют выделить два типа узлов решеточной модели. Одни из них –  $\alpha$ -узлы – расположены между двумя соседними атомами поверхности и представлены на рис. 1 светлыми кругами. Второй тип узлов –  $\gamma$ -узлы – расположены в центре правильного треугольника, построенного на трех соседних атомах кристаллической поверхности. На рис. 1  $\gamma$ -узлы изображены в виде темных кругов.

Таким образом, построенная решеточная система представляет собой совокупность двух плоских шестиугольных подрешеток. При этом  $\alpha$ -подрешетка имеет решеточную постоянную  $a/2$ , а  $\gamma$ -подрешетка –  $a/\sqrt{3}$ , где  $a$  – расстояние между атомами поверхности.

В общем случае глубины потенциальных ям, отвечающие  $\alpha$ - и  $\gamma$ -узлам, могут быть различными:

$$\varepsilon_\alpha \neq \varepsilon_\gamma; \quad \delta\varepsilon = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\gamma$  – глубина потенциальной ямы, отвечающей решеточному узлу определенного типа;  $\delta\varepsilon$  – разность глубин потенциальных ям.

Подсчет узлов на каждой из подрешеток также не представляет никакого труда. Если предположить, что исходная кристаллическая поверхность содержит  $M$  атомов, формирующих плоскую треугольную решетку с первым координационным числом  $z_M = 6$ , то число пар ее ближайших атомов, а значит, и число  $\alpha$ -узлов равно

$$N_\alpha = \frac{z_M M}{2} = 3M. \quad (2)$$

В свою очередь, число  $\gamma$ -узлов равно числу треугольных графов, построенных на тройках ближайших узлов, которые могут быть размещены на решетке. Методика вычисления подобных величин подробно описана в монографии [21]. В частности, в рассматриваемом случае получаем

$$N_\gamma = 2M. \quad (3)$$

Таким образом, для решетки, содержащей  $N = N_\alpha + N_\gamma$  решеточных узлов, получаем

$$N_\alpha = \frac{3}{5}N; \quad N_\gamma = \frac{2}{5}N. \quad (4)$$

На основании введенной подрешеточной структуры определяются концентрации частиц на подрешетках  $c_1^\xi$  ( $\xi = \alpha, \gamma$ ), средняя концентрация частиц в системе  $c$  и параметр порядка системы  $\delta c$ :

$$c_1^\alpha = \frac{n_\alpha}{N_\alpha}; \quad c_1^\gamma = \frac{n_\gamma}{N_\gamma}; \quad (5)$$

$$\delta c = c_1^\gamma - c_1^\alpha; \quad c = c_1 = \frac{n_\alpha + n_\gamma}{N} = \frac{3}{5}c_1^\alpha + \frac{2}{5}c_1^\gamma; \quad (6)$$

$$c_1^\alpha = c - \frac{2}{5}\delta c; \quad c_1^\gamma = c + \frac{3}{5}\delta c, \quad (7)$$

где  $n_\xi$  ( $\xi = \alpha, \gamma$ ) – число примесных частиц на подрешетке  $\xi$ .

Средняя концентрация вакансий в системе и концентрации вакансий на подрешетках определяются как

$$c_0 = 1 - c_1; \quad c_0^\xi = 1 - c_1^\xi; \quad \xi = \alpha, \gamma. \quad (8)$$

К особенностям построенной решеточной модели можно отнести тот факт, что при рассмотрении систем с взаимодействием только ближайших соседей решеточный флюид является невзаимодействующим в пределах каждой из подрешеток. Вместе с тем сами подрешетки взаимодействуют друг с другом, поскольку ближайшими соседями частицы, занимающей узел на подрешетке  $\alpha$ , например, являются узлы подрешетки  $\gamma$ , и наоборот. Энергия такого взаимодействия в дальнейшем обозначается как  $J_1$ .

Также можно отметить, что первое координационное число, т. е. число ближайших соседних узлов, является различным для введенных выше подрешеток. Так, например, узел подрешетки  $\alpha$  имеет  $z_\alpha = 2$  ближайших соседних узла на подрешетке  $\gamma$ . С другой стороны, для  $\gamma$ -узла число ближайших узлов на  $\alpha$ -подрешетке равно  $z_\gamma = 3$ . Среднее число ближайших соседей  $z_1$  произвольного решеточного узла определяется как

$$z_1 N = z_\alpha N_\alpha + z_\gamma N_\gamma; \quad z_1 = \frac{12}{5}. \quad (9)$$

Термодинамическое состояние построенной решеточной модели определяется 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.

Компьютерное моделирование равновесных свойств рассматриваемой решеточной системы по методу Монте-Карло (МК-моделирование) выполняется в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [22], применение которого к решеточным флюидам различных типов детально описано, например, в работе [21]. В данном случае моделирование ведется в большом каноническом ансамбле, т. е. при фиксированном химическом потенциале

системы  $\mu$  и переменном числе частиц в системе. При этом исходное распределение частиц по решетке выбирается произвольным.

Процесс моделирования заключается в выборе произвольного узла решетки и изменении его состояния на противоположное (добавлении частицы, если узел был вакантен, и ее изъятии, если он был занят). После этого определяется изменение энергии  $\delta E_N$ , соответствующее произошедшему изменению состояния узла:

$$\delta E_N = \pm (J_1 s_1 - \mu + \varepsilon_\alpha - \delta \varepsilon_{\gamma\xi}), \quad (10)$$

где знак плюс соответствует добавлению частицы, а минус ее изъятию;  $s_1$  – число частиц, занимающих ближайшие решеточные узлы;  $\delta_{\gamma\xi}$  – символ Кронекера; индекс  $\xi$  обозначает тип подрешетки, которой принадлежит произвольно выбранный узел.

К особенностям моделирования рассматриваемой системы может быть отнесен тот факт, что для устранения различий в значениях координационных чисел для подрешеток  $\alpha$  и  $\gamma$  моделируемая решеточная система может быть дополнена так называемыми фиктивными решеточными узлами, как это показано на рис. 2. Фиктивные решеточные узлы представлены на этом рисунке темными квадратами.

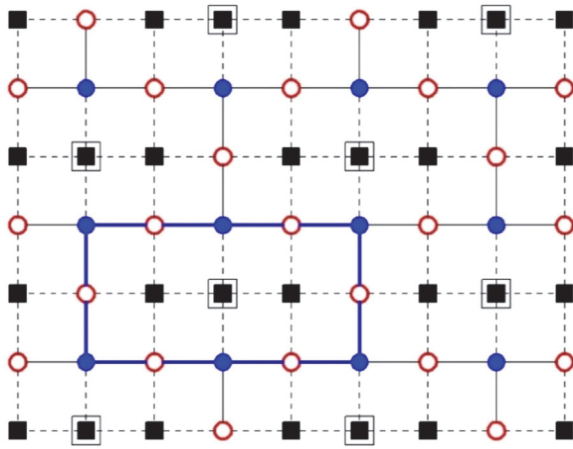


Рис. 2. Схематический вид трансформированной решетки. Светлые квадраты соответствуют атомам кристаллической поверхности, темные – фиктивным решеточным узлам, светлые и темные круги –  $\alpha$ - и  $\gamma$ -узлам решеточной модели соответственно

Введение фиктивных решеточных узлов фактически позволяет преобразовать исходную решеточную структуру в квадратную решетку, в которой каждый решеточный узел имеет 4 ближайших соседа. При этом любой узел подрешетки  $\alpha$  имеет 2 фиктивных узла среди своих ближайших соседей, а узел подрешетки  $\gamma$  только один соседний фиктивный узел.

При учете фиктивных решеточных узлов каждый узел моделируемой системы  $m(i, j)$  может

находиться в одном из 3 возможных состояний:  $m(i, j) = 1$  соответствует узлу  $(i, j)$ , занятому частицей,  $m(i, j) = 0$  – вакантному решеточному узлу,  $m(i, j) = -1$  – фиктивному решеточному узлу. Очевидно, что в ходе моделирования состояние фиктивных решеточных узлов не изменяется. Фактически, при случайном выборе решеточного узла системы, отвечающего фиктивному решеточному узлу, этот выбор не учитывается и узел выбирается повторно.

Если изменение состояния узла решетки приводит к понижению энергии системы ( $\delta E_N \leq 0$ ), то новая конфигурация принимается. Если энергия системы возрастает ( $\delta E_N > 0$ ), то изменение состояния узла принимается с вероятностью

$$W = \exp(-\beta \delta E_N); \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (11)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

В последнем случае, для принятия либо отклонения предлагаемого изменения состояния решеточного узла генерируется случайное число  $W_0$  из интервала  $[0; 1]$ , и если  $W \geq W_0$ , то новая конфигурация принимается. В противном случае система возвращается в прежнее состояние. Повторение описанной процедуры  $n$  раз, где  $n$  равно числу частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

В целом моделируемая система содержит  $128 \times 128 = 2^{14}$  решеточных узлов. Из которых  $5 \times 2^{11}$  узлов являются решеточными узлами двухуровневой системы, а  $3 \times 2^{11}$  – фиктивными решеточными узлами. Полная процедура моделирования состоит из 30 000 шагов алгоритма Монте-Карло (МКШ). Поскольку процедура моделирования начинается со случайного распределения частиц на решетке, первые 10 000 МКШ отводятся на процедуру эквilibризации системы – переход системы из произвольного начального состояния в равновесное, и не учитываются в дальнейшем моделировании. Для уменьшения влияния размеров моделируемой системы на получаемые значения равновесных характеристик использованы периодические граничные условия.

В основе развитого в [21] подхода к построению приближенных методов определения равновесных характеристик решеточных систем лежит рассмотрение наряду с исследуемой решеточной системой подобной ей базисной решеточной системы, определяемой одночастичными средними потенциалами  $\phi^{(k)}(n_i^\xi)$  взаимодействия частицы ( $n_i^\xi = 1$ ) или вакансии ( $n_i^\xi = 0$ ), находящейся в узле  $i$   $\xi$ -подрешетки с узлом  $j$ , являющимся соседом порядка  $k$  ( $\xi = \alpha, \gamma$ ;  $k = 1$  соответствует ближайшим соседям и т. д.). Совместное рассмотрение двух решеточных систем позволяет представить свободную энергию исходной решетки в расчете на один решеточный узел в виде суммы двух слагаемых:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (12)$$

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 факторизуется [20, 21]:

$$F^{(0)} = \frac{1}{5} (3c_1^\alpha \epsilon_\alpha + 2c_1^\gamma \epsilon_\gamma) + \frac{3}{5} k_B T \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left( \ln c_i^\alpha - \sum_k z_k^\alpha \ln X_i^{\alpha(k)} \right) + \frac{2}{5} k_B T \sum_{i=0}^1 c_i^\gamma \left( \ln c_i^\gamma - \sum_k z_k^\gamma \ln X_i^{\gamma(k)} \right), \quad (13)$$

где

$$X_{n_i}^{\xi(k)} = \exp(-\beta \phi^{(k)}(n_i^\xi)), \quad \xi = \alpha, \gamma, \quad (14)$$

$z_k^\xi$  –  $k$ -е координационное число для подрешетки  $\xi$ , т. е. число узлов-соседей порядка  $k$  на подрешетке  $\xi$  ( $z_1^\alpha = z_\alpha, z_1^\gamma = z_\gamma$ ).

Диаграммная часть свободной энергии  $F^{(d)}$  допускает разложение в ряд по степеням перенормированных с помощью средних потенциалов базисной системы функций Майера [21]:

$$f_{ij}^{(k)}(n_i^\xi, n_j^\zeta) = e^{-\beta(J_k n_i^\xi n_j^\zeta - \phi^{(k)}(n_i^\xi) - \phi^{(k)}(n_j^\zeta))} - 1, \quad (15)$$

где узлы  $i$  и  $j$  являются соседями порядка  $k$ ;  $J_k$  – энергия взаимодействия частиц, занимающих узлы-соседи  $k$ -го порядка;  $\xi, \zeta = \alpha, \gamma$ .

При этом получающийся ряд имеет наглядную графическую интерпретацию, при которой каждому его члену ставится в соответствие диаграмма-граф определенного типа. Методика построения данных графов и вычисления соответствующих весовых коэффициентов подробно описана в монографии [21].

Определяющие базисную решеточную систему средние потенциалы рассчитываются из принципа минимальной восприимчивости свободной энергии к их вариациям [23]:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \phi^{(k)}(n_i^\xi)} \right)_T = 0. \quad (16)$$

В свою очередь введенный соотношением (6) параметр порядка  $\delta c$  находится из условия экстремальности свободной энергии [21, 24]:

$$\left( \frac{\partial F(c, \delta c)}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\xi(k)}} = 0, \quad (17)$$

которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов на подрешетках.

Удерживая различные фрагменты разложения диаграммной части свободной энергии, можно построить ряд приближенных методов вычисления свободной энергии решеточной системы. В частности, квазихимическое приближение (КХП) соответствует учету в диаграммной части свободной энергии вклада только двухвершинных графов. Характерными особенностями КХП является равенство нулю вклада в свободную энергию любой диаграммы, содержащей свободную вершину, т. е. вершину, связанную только с одной иной вершиной. В силу указанного свойства и вида удерживаемого диаграммного ряда в рамках квазихимического приближения вклад диаграммной части свободной энергии оказывается равным нулю. Еще одним важным свойством КХП является совпадение радиусов действия средних потенциалов базисной системы с радиусом действия потенциала взаимодействия в исходной решеточной системе. Последнее условие позволяет записать, что

$$X_{n_i}^\xi = X_{n_i}^{\xi(1)}; \quad X_{n_i}^{\xi(k)} = 1; \quad k > 1; \quad \xi = \alpha, \gamma. \quad (18)$$

В свою очередь применение принципа минимальной восприимчивости (16) приводит к следующей системе уравнения для определения средних потенциалов ближайших соседей:

$$X_i^\alpha = \sum_{j=0}^1 c_j^\gamma \frac{W_{ij}}{X_j^\gamma}; \quad X_i^\gamma = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha \frac{W_{ij}}{X_j^\alpha}, \quad (19)$$

где

$$W_{ij} = \exp(-\beta J_1 n_i^{\alpha(\gamma)} n_j^{\gamma(\alpha)}). \quad (20)$$

При заданном значении параметра порядка  $\delta c$  система уравнений (19) допускает аналитическое решение, что позволяет получить следующее выражение для свободной энергии системы:

$$F_{\text{КХП}} = \frac{1}{5} (2\epsilon_\gamma c_1^\gamma + 3\epsilon_\alpha c_1^\alpha) + \frac{2}{5} k_B T \sum_{i=0}^1 c_i^\gamma \ln c_i^\gamma + \frac{3}{5} k_B T \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \ln c_i^\alpha - \frac{6}{5} (c_1^\alpha \ln \eta_\alpha + c_1^\gamma \ln \eta_\gamma + \ln(X_0^\alpha X_0^\gamma)), \quad (21)$$

где

$$\eta_{\alpha(\gamma)} = -\frac{c_1^{\gamma(\alpha)} - c_0^{\alpha(\gamma)} - W(c_0^{\alpha(\gamma)} - c_0^{\gamma(\alpha)})}{2c_0^{\alpha(\gamma)}} + \sqrt{\left( \frac{c_1^{\gamma(\alpha)} - c_0^{\alpha(\gamma)} - W(c_0^{\alpha(\gamma)} - c_0^{\gamma(\alpha)})}{2c_0^{\alpha(\gamma)}} \right)^2 + \frac{c_1^{\alpha(\gamma)}}{c_0^{\alpha(\gamma)}} W};$$

$$X_0^\alpha X_0^\gamma = c_0^\alpha + \frac{c_1^\alpha}{\eta_\alpha} = c_0^\gamma + \frac{c_1^\gamma}{\eta_\gamma}, \quad (22)$$

$$W = \exp(-\beta J_1). \quad (23)$$

Наиболее очевидным способом уточнения результатов КХП является учет дополнительных слагаемых в разложении диаграммной части свободной энергии. В простейшем варианте такая стратегия реализуется в рамках так называемого диаграммного приближения (ДП) [25], показавшего свою эффективность для одноуровневых решеточных систем [21].

Суть диаграммного приближения состоит в том, что при его использовании средние потенциалы базисной системы принимаются равными их значениям, полученным в рамках рассмотренного выше квазихимического приближения. При этом для диаграммной части свободной энергии выдвигается дополнительное предположение о том, что вклад в свободную энергию ее диаграммной части является пропорциональным вкладу простейшего, отличного от нуля в квазихимическом приближении графа. Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  определяется из условия равенства критического параметра модели  $J_1 / k_B T_c$  в диаграммном приближении к его значению, полученному в ходе моделирования решеточного флюида по методу Монте-Карло.

В силу описанных ранее характерных свойств КХП первым ненулевым графом является простейший кольцевой граф. В рассматриваемом случае такой граф содержит 12 вершин, из которых 6 принадлежат  $\alpha$ -подрешетке и 6  $\gamma$ -подрешетке, и имеет весовой коэффициент, равный  $1/5$ . Графически указанный объект представлен на рис. 1. С учетом (22) и (23) выражение для диаграммной части свободной энергии имеет вид [25]

$$F^{(d)} = -\frac{1}{5} \lambda d^m; \quad d = (W - 1) \frac{\sqrt{c_0^\alpha c_1^\alpha c_0^\gamma c_1^\gamma}}{X_0^\alpha X_0^\gamma X_1^\alpha X_1^\gamma}, \quad (24)$$

где  $m$  – число вершин в простейшей кольцевой диаграмме. В рассматриваемом случае  $m = 12$ .

Таким образом, окончательное выражение для свободной энергии записывается в форме

$$F_{\text{ДП}} = F_{\text{КХП}} - \frac{1}{5} \lambda d^m. \quad (25)$$

В качестве примера решеточного флюида на двухуровневой решетке с энергетически неэквивалентными узлами рассмотрим решеточный флюид с взаимодействием ближайших соседей, на энергию взаимодействия которых наложено дополнительное условие

$$\delta \varepsilon = \frac{J_1}{2}. \quad (26)$$

Выполнение указанного условия приводит к тому, что фазовая диаграмма модели становится симметричной относительно концентрации 0,5.

Также можно отметить, что в случае системы с притяжением между частицами из условия (26) следует, что  $3/5$  всех узлов составляют более глубокие узлы и  $2/5$  – менее глубокие. Очевидно, что при рассмотрении системы с отталкиванием между частицами соотношение между долей более и менее глубоких решеточных узлов будет обратным.

Моделирование равновесных параметров решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей на представленной на рис. 3 двухуровневой решетке дает возможность определить критический параметр системы  $|J_1| / k_B T_c$ , который при выполнении условия (26) оказался равным 3,737.

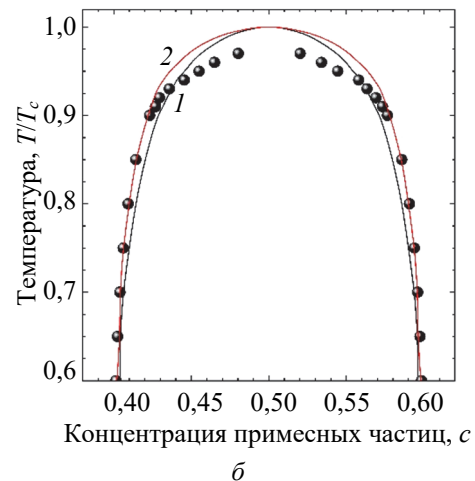
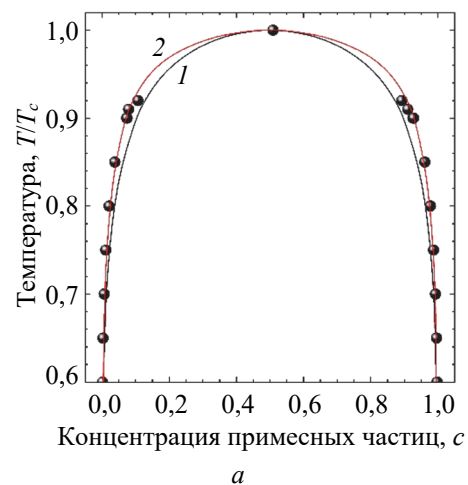


Рис. 3. Фазовая диаграмма решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на двухуровневой решетке. Сплошными линиями представлены результаты квазихимического (кривая 1) и диаграммного (2) приближений, точками – данные МК-моделирования

В рамках предложенного квазихимического приближения эта величина оказывается равной 3,513. Таким образом, погрешность в определении критической температуры в квазихимическом

приближении составляет около 6% как в случае притяжения, так и отталкивания между ближайшими соседями.

Введение параметра  $\lambda$  обеспечивает равенство критических параметров системы, найденных при ее моделировании и вычисленных в рамках диаграммного приближения. Непосредственными вычислениями установлено, что  $\lambda \approx 1,10$ . Достаточно малое отличие этого параметра от 1 свидетельствует о том, что даже без его введения учет первого кольцевого графа в разложении диаграммной части свободной энергии существенно повышает точность получаемых результатов. В частности, проведенные дополнительные вычисления показали, что точность в определении критического параметра системы улучшается практически на порядок и погрешность не превышает 0,8%.

Сопоставление результатов свидетельствует о том, что переход от КХП к ДП положительно сказывается на виде фазовой диаграммы, приближая ее к данным моделирования. Вместе с тем следует отметить, что отличия между результатами двух вышеуказанных приближений не столь существенны, как, например, в случае двухуровневой системы, построенной на базе квадратной решетки [20].

**Заключение.** Сопоставление результатов аналитических расчетов и данных моделирования для определения критической температуры модели позволяет надеяться, что развитые приближенные подходы, в первую очередь ДП, дадут возможность определять свободную энергию исследуемой системы, а значит, и все ее равновесные свойства с достаточно высокой степенью точности.

Также следует указать, что в случае решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на решетке с двумя типами энергетически неэквивалентных решеточных узлов имеет место фазовый переход первого рода, что принципиально

отличает данную систему от аналогичной модели с энергетически эквивалентными узлами, в которой имеет место фазовый переход второго рода между упорядоченным и не упорядоченным состояниями системы.

Для интерпретации этого факта следует отметить, что в системе с отталкиванием решетка содержит 40% более глубоких  $\gamma$ -узлов и 60% менее глубоких  $\alpha$ -узлов. При низких температурах примесные частицы занимают в первую очередь более глубокие решеточные узлы. По этой причине увеличение химического потенциала приводит к быстрому росту концентрации примесных частиц.

Очевидно, что при концентрации более 0,40 все примесные частицы не могут быть размещены только по  $\gamma$ -узлам. Часть избыточных частиц попадет в менее глубокие  $\alpha$ -узлы и при этом получит 2 соседние частицы на ближайших  $\gamma$ -узлах. Поскольку частицы отталкиваются друг от друга, то они будут вытолкнуты в вакантные  $\alpha$ -узлы, после чего указанный процесс повторится. В целом это приведет к тому, что при химическом потенциале  $\mu > J_1$  происходит скачкообразный переход системы из состояния с преимущественно заполненными  $\gamma$ -узлами в состояние, при которых занятыми оказываются  $\alpha$ -узлы. Следовательно, концентрация скачкообразно изменится с 0,4 до 0,6 и на изотерме химического потенциала имеет место плато, отвечающее фазовому переходу первого рода.

Таким образом, фазовый переход в рассматриваемой системе является фазовым переходом между двумя упорядоченными состояниями. Предложенный механизм фазового перехода полностью подтверждается данными моделирования.

Публикация выполнена при поддержке научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (проект № ХД 21-408 от 15.09.2021).

### Список литературы

1. Stromme M. Li insertion into WO<sub>3</sub>: introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 131. P. 261–273.
2. Vakarin E. V., Holovko M. F. Adsorption of HCl on ice. Effects of the surface heterogeneity // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 349. P. 13–18.
3. Bisquert J., Vikhrenko V. S. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 3977–3988.
4. Levi M. D., Wang C., Aurbach D., Chvoj Z. Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 562. P. 187–203.
5. Garcia-Belmonte G., Vikhrenko V., Garcia-Canadas J. Bisquert Interpretation of variations of jump diffusion coefficient of lithium intercalated into amorphous WO<sub>3</sub> electrochromic films // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 170. P. 123–127.
6. Vorotyntsev M. A., Badiali J. P. Short-range electron-ion interaction effects in charging the electroactive polymer films // *Electrochim. Acta*. 1994. Vol. 39. P. 289–306.
7. Chvoj Z., Conrad H., Chab V. Thermodynamics of adatoms diffusing on a surface with two different sites: a new type of phase transition // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 376. P. 205–218.

8. Chvoj Z., Conrad H., Chab V. Analysis of the Arrhenius shape of adatom diffusion coefficient in surface model with two energy barriers // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 442. P. 455–462.
9. Masin M., Chvoj Z., Conrad H. Diffusion on a face-centered cubic (111) surface in the presence of two non-equivalent adsorption sites // *Surf. Sci.* 2000. Vol. 457. P. 185–198.
10. 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 (11 p.).
11. 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. 396–401.
12. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Surface diffusion of particles adsorbed on a lattice with two non-equivalent sites // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 507–510. P. 108–113.
13. Nieto F., Tarasenko A. A., Uebing C. Criticality effects on diffusion on heterogeneous surfaces // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 196. P. 181–190.
14. Tarasenko A. A., Jastrabik L., Muller T. Surface diffusion of particles adsorbed on an inhomogeneous lattice with two non-equivalent sites // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601. P. 4001–4004.
15. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion of particles on an inhomogeneous disordered square lattice with two non-equivalent sites // *Surf. Sci.* 2008. Vol. 602. P. 2975–2982.
16. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion of particles over triangular inhomogeneous lattice with two non-equivalent sites // *Physica A.* 2009. Vol. 388. P. 2109–2121.
17. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion in heterogeneous lattices // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 5137–5144.
18. Tarasenko A. A., Jastrabik L. The studies of particle diffusion on a heterogeneous one-dimensional lattice // *Surf. Sci.* 2015. Vol. 641. P. 266–268.
19. Tarasenko A. A., Bohac P., Jastrabik L. Migration of particles on heterogeneous bivariate lattices: The universal analytical expressions for the diffusion coefficients // *Physica E.* 2015. Vol. 74. P. 556–560.
20. Groda Y. G., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Equilibrium and diffusion properties of two-level lattice systems: Quasi-chemical and diagrammatic approximation versus Monte Carlo simulation results // *Solid State Ionics.* 2005. Vol. 176. P. 1675–1680.
21. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск, БГТУ, 2008. 326 с.
22. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. Equation of state calculation by fast computing machines // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21, no. 6. P. 1087–1092.
23. The self-consistent diagram approximation for lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // *EPJ B.* 2000. Vol. 15. P. 297–304.
24. Groda Ya. G., Argyrakis P., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction // *EPJ B.* 2003. Vol. 32. P. 527–535.
25. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems // *Phys. Lett. A.* 2001. Vol. 286. P. 127–133.

## References

1. Stromme M. Li insertion into WO<sub>3</sub>: introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, pp. 261–273.
2. Vakarin E. V., Holovko M. F. Adsorption of HCl on ice. Effects of the surface heterogeneity. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 349, pp. 13–18.
3. Bisquert J., Vikhrenko V.S. Analysis of the kinetics of ion intercalation. Two state model describing the coupling of solid state ion diffusion and ion binding processes. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 3977–3988.
4. Levi M. D., Wang C., Aurbach D., Chvoj Z. Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 562, pp. 187–203.
5. Garcia-Belmonte G., Vikhrenko V., Garcia-Canadas J. Bisquert Interpretation of variations of jump diffusion coefficient of lithium intercalated into amorphous WO<sub>3</sub> electrochromic films. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 170, pp. 123–127.
6. Vorotyntsev M. A., Badiali J. P. Short-range electron-ion interaction effects in charging the electroactive polymer films. *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, pp. 289–306.
7. Chvoj Z., Conrad H., Chab V. Thermodynamics of adatoms diffusing on a surface with two different sites: a new type of phase transition. *Surf. Sci.*, 1997, vol. 376, pp. 205–218.
8. Chvoj Z., Conrad H., Chab V. Analysis of the Arrhenius shape of adatom diffusion coefficient in surface model with two energy barriers. *Surf. Sci.*, 1999, vol. 442, pp. 455–462.
9. Masin M., Chvoj Z., Conrad H. Diffusion on a face-centered cubic (111) surface in the presence of two non-equivalent adsorption sites. *Surf. Sci.*, 2000, vol. 457, pp. 185–198.



10. Tarasenko A. A., Chvoj Z., Jastrabik L., Nieto F., Uebing C. Thermodynamic properties of a system of interacting particles adsorbed on a lattice with two nonequivalent sites. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 63, art. no. 165423 (11 p.).
11. Tarasenko A. A., Chvoj Z., Jastrabik L., Nieto F., Uebing C. Phase diagram of a system of particles adsorbed on a lattice with two non-equivalent sites: repulsive interaction. *Surf. Sci.*, 2001, vol. 482–485, pp. 396–401.
12. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Surface diffusion of particles adsorbed on a lattice with two non-equivalent sites. *Surf. Sci.*, 2002, vol. 507–510, pp. 108–113.
13. Nieto F., Tarasenko A. A., Uebing C. Criticality effects on diffusion on heterogeneous surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, vol. 196, pp. 181–190.
14. Tarasenko A. A., Jastrabik L., Muller T. Surface diffusion of particles adsorbed on an inhomogeneous lattice with two non-equivalent sites. *Surf. Sci.*, 2007, vol. 601, pp. 4001–4004.
15. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion of particles on an inhomogeneous disordered square lattice with two non-equivalent sites. *Surf. Sci.*, 2008, vol. 602 pp. 2975–2982.
16. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion of particles over triangular inhomogeneous lattice with two non-equivalent sites. *Physica A*, 2009, vol. 388, pp. 2109–2121.
17. Tarasenko A. A., Jastrabik L. Diffusion in heterogeneous lattices. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, vol. 256, pp. 5137–5144.
18. Tarasenko A. A., Jastrabik L. The studies of particle diffusion on a heterogeneous one-dimensional lattice. *Surf. Sci.*, 2015, vol. 641, pp. 266–268.
19. Tarasenko A. A., Bohac P., Jastrabik L. Migration of particles on heterogeneous bivariate lattices: The universal analytical expressions for the diffusion coefficients. *Physica E*, 2015, vol. 74, pp. 556–560.
20. Groda Y. G., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Equilibrium and diffusion properties of two-level lattice systems: Quasi-chemical and diagrammatic approximation versus Monte Carlo simulation results. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, pp. 1675–1680.
21. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. *Ravnovesnyye i diffuzionnyye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modeley* [Equilibrium and diffusion characteristics of the intercalation systems on the basis of the lattice models]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 326 p. (In Russian).
22. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. Equation of state calculation by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092.
23. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V., Uebing C., Vikhrenko V. S. The self-consistent diagram approximation for lattice systems. *EPJ B*, 2000, vol. 15, pp. 297–304.
24. Groda Ya. G., Argyrakis P., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *EPJ B*, 2003, vol. 32, pp. 527–535.
25. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems. *Phys. Lett. A*, 2001, vol. 286, pp. 127–133.

### Информация об авторах

**Грода Ярослав Геннадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: groda@belstu.by

**Грода Надежда Георгиевна** – заведующая лабораторией кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gng@tut.by

**Бильданов Эльдар Эмирович** – магистр технических наук, ассистент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: eldar.bildanov@gmail.com

### Information about the authors

**Groda Yaroslav Gennad'yevich** – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: groda@belstu.by

**Groda Nadezhda Georgievna** – Head of the Laboratory of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gng@tut.by

**Bildanau Eldar Emiravich** – Master of Engineering, Assistant, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eldar.bildanov@gmail.com

Поступила после доработки 21.01.2022