

ОБОБЩЕНИЕ ДИАГРАММНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ НА СЛУЧАЙ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ С ОТТАЛКИВАНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

The recently developed diagram approximation is generalized for the case of lattice gas systems with repulsive nearest neighbor interparticle interactions. The equilibrium and diffusion properties of the lattice gases are investigated.

Введение. Исследование твердых электролитов, твердых растворов, магнитных материалов, поверхностных явлений – лишь некоторые примеры использования решеточных моделей. Однако до настоящего времени не существует простых методов расчета их равновесных свойств, которые могли бы широко применяться для прикладных исследований термодинамических характеристик, фазовых переходов, а также определения кинетических коэффициентов.

Недавно для вычисления равновесных характеристик решеточного газа были предложены диаграммное (ДП) [7] и самосогласованное диаграммное (ССДП) [1–6] приближения, основанные на диаграммном разложении свободной энергии решеточного газа по перенормированным функциям Майера [6]. Было показано, что данные приближения позволяют вычислять равновесные и диффузионные характеристики исследуемых систем с точностью порядка одного процента в случае решеточного газа с притяжением ближайших соседей.

В данной работе предложена схема дальнейшего развития ДП, а именно – его обобщение на случай решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на решетках слабоупакованного типа (плоские квадратная и шестиугольная решетки, простая и объемноцентрированная кубические решетки).

1. Свободная энергия решеточного газа. Основное отличие решеточного газа с притяжением от решеточного газа с отталкиванием состоит в возможности существования в последнем при температуре ниже некоторой критической макроскопически упорядоченной фазы. Описание такого структурного перехода осуществляется путем представления исходной решетки в виде системы подрешеток. В простейших случаях (решеточный газ с отталкиванием ближайших соседей на решетках слабоупакованного типа, например) число подрешеток равно двум [8]. При этом далекий порядок соответствует ситуации, когда средние концентрации частиц на подрешетках различны. Это позволяет ввести параметр порядка следующим образом:

$$\delta c = (c_A - c_B)/2, \quad (1)$$

где c_A и c_B – концентрации частиц на каждой из подрешеток A и B соответственно. Средние концентрации частиц c_1 и вакансий c_0 по всей решетке могут быть теперь определены как

$$c = \bar{n}_1 = (c_A + c_B)/2, \quad \bar{n}_0 = 1 - c_1. \quad (2)$$

Как было показано в [8–10], рассмотрение наряду с изучаемой решеточной системой т. н. базисной решеточной системы, описываемой одночастичными средними потенциалами $\varphi_j^\beta(n_i^{(0)\alpha})$ взаимодействия частицы ($n_i^{(0)\alpha}=1$) или вакансии ($n_i^{(0)\alpha}=0$), находящейся в узле i подрешетки α с узлом j подрешетки β ($\alpha, \beta=A, B$), позволяет записать свободную энергию решеточного газа в следующем виде:

$$F = F^{(0)} + F^{(d)}, \quad (3)$$

где $F^{(0)}$ и $F^{(d)}$ – свободная энергия базисной системы и диаграммная часть свободной энергии соответственно:

$$F^{(0)}(c, \delta c) =$$

$$= \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=0}^1 c_i^\alpha \left(\ln c_i^\alpha - \sum_{k=1} z_k \ln X_i^{\alpha(k)} \right); \quad (4)$$

$$F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} \ln \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N (1 + f_{ij}^{\alpha\beta}) \right\rangle_0, \quad (5)$$

где z_k – k -тое координационное число, т. е. число соседей порядка k

$$X_i^{\alpha(k)} = \exp(-\beta\varphi^{(k)}(n_i^\alpha)), \quad (6)$$

а перенормированные функции Майера [3] $f_{ij}^{\alpha\beta}$ определены как

$$f_{ij}^{\alpha\beta}(n_i^\alpha, n_j^\beta) = \exp \left\{ -\beta(J_{ij}^{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta - \varphi_j^\beta(n_i^\alpha) - \varphi_i^\alpha(n_j^\beta)) \right\} - 1. \quad (7)$$

Угловые скобки с нижним индексом 0 в соотношении (5) обозначают усреднение по состояниям базисной системы. Благодаря одночастичному характеру базисной системы, ее функции распределения могут быть записаны в виде произведения концентраций.

Диаграммная часть свободной энергии (5) допускает разложение по степеням функций $f_{ij}^{\alpha\beta}$. Построенное разложение свободной энергии решеточной системы является формально точным и не зависит от выбора средних потенциалов базисной системы. Последним обстоятельством можно воспользоваться для определения средних потенциалов в соответствии с принципом минимальной восприимчивости свободной энергии к варьированию средних потенциалов [3]. Это условие эквивалентно условию экстремальности удерживаемой части свободной энергии по отношению к выбору средних потенциалов.

Учет в разложении диаграммной части свободной энергии лишь двухвершинных диаграмм приводит к стандартному квазихимическому приближению (КХП) [11]. Отличительной особенностью этого приближения является то, 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:

$$\sum_{i=0}^1 c_i^\alpha f_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{i=0}^1 f_{ij}^{\alpha\beta} c_j^\beta = 0. \quad (8)$$

Таким образом, в данном приближении диаграммная часть свободной энергии равна нулю и свободная энергия изучаемой решеточной системы определяется свободной энергией базисной системы.

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 [7].

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.

Как и в случае решеточного газа с притяжением между ближайшими соседями в рассмотрение может быть введена матрица \mathbf{V} :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^A \mathbf{V}^B, \quad (9)$$

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

$$V_{ij}^\alpha = c_i^\alpha \frac{\sqrt{\eta_A \eta_B}}{Y} \frac{W_{ij}}{(\eta_\alpha)^i (\eta_\beta)^j}; \quad (10)$$

$$Y = \left(c_0^\alpha + \frac{c_1^\alpha}{\eta_\alpha} \right) \sqrt{\eta_A \eta_B}; \quad (11)$$

$$\eta_\alpha = -\frac{c_1^\beta - c_0^\alpha - W(c_0^\alpha - c_0^\beta)}{2c_0^\alpha} + \sqrt{\left(\frac{c_1^\beta - c_0^\alpha - W(c_0^\alpha - c_0^\beta)}{2c_0^\alpha} \right)^2 + \frac{c_1^\alpha}{c_0^\alpha} W}. \quad (12)$$

Для определенной таким образом матрицы \mathbf{V} в силу (8) и сделанных к этому выражению замечаний справедливо соотношение

$$\sum_i V_{ij} = 1. \quad (13)$$

С его помощью можно показать [7], что вклад произвольной m -вершинной кольцевой диаграммы в разложение свободной энергии может быть записан в виде

$$d_m = \sum_i (\mathbf{V}^m)_{ii} - 1 = \text{Tr}(\mathbf{V}^m) - 1 = \text{Det}(\mathbf{V}^m) = \text{Det}((\mathbf{V}^A)^{m/2} (\mathbf{V}^B)^{m/2}) = d_A^{m/2} d_B^{m/2}, \quad (14)$$

где детерминанты d_α матриц \mathbf{V}^α (10) равны

$$d_\alpha = \frac{W_1 - 1}{Y^2} c_0^\alpha c_1^\alpha. \quad (15)$$

Таким образом, диаграммная часть свободной энергии может быть записана в виде

$$D = \lambda q d^m, \quad (16)$$

где

$$d = \frac{W_1 - 1}{Y^2} \sqrt{c_0^A c_1^A c_0^B c_1^B}, \quad (17)$$

а полное выражение для свободной энергии приобретает вид

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=A}^B \left(\sum_{i=0}^0 c_i^\alpha \ln c_i^\alpha + z_1 (c_0^\alpha - c_1^\alpha) \ln \eta_\alpha \right) - \frac{z_1}{2} \ln Y - q \lambda d^m, \quad (18)$$

где q – вес простейшей кольцевой диаграммы; λ – коэффициент, 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 (18) по параметру порядка (1), вычисленной в критической точке ($c=0.5$, $\delta c=0$, $T=T_c$), позволяет определить введенный коэффициент λ :

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2)(\sqrt{W_c})^{-1} - z_1}{4qmd_c^m}, \quad (19)$$

где W_c и d_c определяются соотношениями

$$W_c = \exp(-J_1 / k_B T_c), \quad d_c = \frac{\sqrt{W_c} - 1}{\sqrt{W_c} + 1}. \quad (20)$$

Поскольку для энергий взаимодействия частиц решеточных газов с притяжением и отталкиванием ближайших соседей (J_a и J_r соответственно) на решетках слабоупакованного типа справедливо

$$J_r = -J_a, \quad (21)$$

между значениями критических параметров (20) существуют соотношения

$$W_c^a = (W_c^r)^{-1}, \quad d_c^a = -d_c^r. \quad (22)$$

Для всех слабоупакованных решеток число вершин в простейшей кольцевой диаграмме является четным, и изменение знака при d_c при переходе к системе с отталкиванием между частицами не влияет на численное значение коэффициента λ . С учетом (22) и сделанного замечания выражение для коэффициента λ может быть записано как

$$\lambda = \frac{(z_1 - 2)\sqrt{W_c^a} - z_1}{4qm(d_c^a)^m}, \quad (23)$$

т. е. полностью совпадает с аналогичным выражением для систем с притяжением [7].

Таким образом, для решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на шестиугольной, квадратной, кубической 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 [7].

Знание свободной энергии решеточного газа позволяет изучать любые термодинамические характеристики решеточного газа. Так, например, химический потенциал может быть определен в виде производной свободной энергии по концентрации:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial c} \right)_T. \quad (24)$$

Аналогичным образом могут быть изучены и структурные характеристики решеточных

систем. Например, термодинамический фактор, являющийся мерой флуктуаций плотности в системе, определяется производной от химического потенциала, т. е. второй производной от свободной энергии по концентрации:

$$\chi^T = \frac{\partial(\mu / k_B T)}{\partial \ln c} = \frac{c}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_T, \quad (25)$$

а функции вероятности $P_k(n_i^a, n_i^b)$, определяющие вероятность того, что решеточные узлы i и j , являющиеся соседями порядка k , находятся в состоянии n_i^a и n_i^b , соответственно, есть

$$P_k(1,1) = \frac{2}{z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_T. \quad (26)$$

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

$$P_k(0,1) = P_k(1,0) = c_1 - P_k(1,1),$$

$$P_k(0,0) = c_0 - P_k(0,1). \quad (27)$$

Такие вероятности являются аналогами двухчастичной функции распределения непрерывных систем.

Для демонстрации влияния взаимодействия и с целью получения большей наглядности при высоких и низких концентрациях значения этих функций разделены на соответствующие значения для лэнгмюровского газа, т. е. введены корреляционные функции $g_k(i,j)$ [12]:

$$g_k(1,1) = P_k(1,1) / c_1^2,$$

$$g_k(0,1) = g_k(1,0) = P_k(0,1) / c_1 c_0,$$

$$g_k(0,0) = P_k(0,0) / c_0^2. \quad (28)$$

Параметр порядка решеточной системы δc может быть определен из условия минимальности свободной энергии в состоянии термодинамического равновесия:

$$\left(\frac{\partial F(c, \delta c)}{\partial \delta c} \right)_{T, X_i^{\alpha(k)}} = 0, \quad (29)$$

которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов на подрешетках

$$\mu_A = \mu_B, \quad (30)$$

где

$$\mu_\alpha = \left(\partial F(c_1, \delta c) / \partial c_1^\alpha \right)_T, \quad \alpha = A, B. \quad (31)$$

2. Диффузионные свойства. Результаты сравнения результатов ДП с результатами ком-

пьютерного моделирования решеточного газа по методу Монте-Карло показывают высокую точность ДП 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 $\delta s(c)$ характеризуется крайне высоким значением этой производной.

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

Как было показано в [4], при пренебрежении влиянием эффектов памяти знание равновесных характеристик решеточного газа позволяет оценить кинетический коэффициент диффузии на основе соотношения Жданова [13]:

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} P_1(0,0), \quad (32)$$

где D_0 – коэффициент диффузии ленгмюровского газа.

На рисунке представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке. Сравнение полученных результатов с аналогичными результатами, полученными с помощью ДП для газа с притяжением между частицами, показало, что изменение типа взаимодействия привело к принципиально иному качественному поведению кинетического коэффициента диффузии. Прежде всего его концентрационная зависимость не является монотонной и существенно отличается для изотерм ниже и выше критической.

На сверхкритических изотермах 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. 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 при $c \approx 0.7 \div 0.8$.

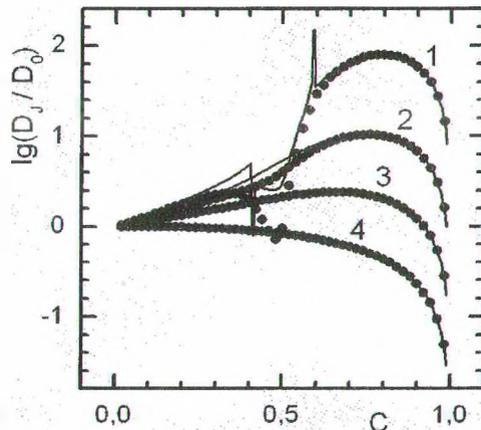


Рисунок. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке от концентрации: а – $T/T_c = 0.80$ (1); 1.20 (2); 2.00 (3); 6.00 (4). Линиями представлены результаты ДП, точками – МКМ

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 становится более сложным. Собственно, 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 дополнительный глубокий минимум, что обусловлено энергетическими и энтропийными данной фазы.

При концентрации ниже 0.5 частицы преимущественно заполненной подрешетки фактически не имеют ближайших соседей и потенциальный барьер остается таким же высоким, как и при низких концентрациях. Это приводит

к уменьшению коэффициента диффузии, которое отражается и соотношением (32). Однако здесь проявляется и дополнительный механизм, связанный с тем, что после прыжка частица из в основном заполненной подрешетки попадает в основном вакантную, где приобретает три ближайших соседа. 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 соседних частиц совершить прыжок, который и приводит к диффузионному процессу. Однако вероятность последнего события в $\exp(-2J_1/k_B T)$ 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 (32), и его рассмотрение возможно лишь при учете временной дисперсии.

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 рисунка видно, что коэффициент диффузии резко увеличивается с ростом концентрации в рассматриваемой области и быстро достигает значения, даваемого соотношением (32), 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 [14–15].

Заключение. Диаграммное приближение является простой аналитической аппроксимацией, позволяющей с высокой степенью точности описывать термодинамические и структурные, а на их основе и транспортные характеристики решеточного газа как с притяжением, так и с отталкиванием между ближайшими соседями.

В отличие от КХП, ДП учитывает специфические свойства решеточного газа, связанные с

размерностью решетки и ее топологической структурой, в то время как в КХП учитывается лишь число ближайших соседей. Поэтому данное приближение позволяет изучать даже такое специфическое явление, как макроскопическое упорядочивание системы.

Изучение границ применимости диаграммного приближения показало, что оно может применяться во всем диапазоне изменения термодинамических параметров за исключением ближайшей окрестности точек фазовых переходов второго рода. Полученные с его помощью результаты могут использоваться совместно с соотношением Жданова для кинетического коэффициента диффузии при изучении кинетических характеристик решеточных систем во всей области применимости последнего, т. е. за исключением области существования в системе упорядоченной фазы.

Литература

1. Бокун Г. С. и др. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 1998. – Вып. VI. – С. 28.
2. Бокун Г. С. и др. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 1999. – Вып. VII. – С. 34.
3. Bokun G. S. et al // Euro. Phys. Journ. B. – 2000. – Vol. 15, № 2. – P. 297.
4. Bokun G. S. et al // Physica A. – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83.
5. Argyrakis P. et al // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64, № 6. – P. 61081.
6. Грода Я. Г. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 1999. – Вып. VII. – С. 41.
7. Vikhrenko V. S. et al // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127.
8. Грода Я. Г. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2001. – Вып. VII. – С. 32.
9. Грода Я. Г. // НИРС-2000: Материалы республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов Республики Беларусь: В 5 т. – Гродно: ГрГУ, 2000. – Т. 5. – С. 24.
10. Грода Я. Г. и др. // Молекулярная физика неравновесных систем: Материалы 3-й Всероссийской научн. конф. / ИГХТУ. – Иваново: Россия, 2001. – С. 263.
11. Хуанг К. Статистическая физика. – М.: Мир, 1966. – 520 с.
12. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 2 т. – М.: Мир, 1978. – 408 с.
13. Zhdanov V. P. // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13.
14. Binder K., Hohenberg P. C. // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6, № 9. – P. 3461.
15. Chumak A. A., Uebing C. // Eur. Phys. J. B. – 2000. – Vol. 17, № 4. – P. 713.