

$$\begin{aligned}
 v(t) = & \beta_1 (\beta_0^2 + \beta_0 + 1) x_1(t) + \beta_1^2 \frac{\beta_0^2 + \beta_0 + 1}{\beta_0} \dot{x}(t-h) + \beta_1^2 \frac{2\beta_0 + 1}{\beta_0} \ddot{x}_1(t-h) + \\
 & + \frac{\beta_1^3}{\beta_0} \ddot{x}_1(t-2h) - (1 + \beta_0) x_2(t) + \beta_1 \frac{\beta_0^2 + \beta_0 + 1}{\beta_0} x_2(t-h) + \\
 & + \beta_1 \frac{\beta_0 + 1}{\beta_0} \dot{x}_2(t-h) + \frac{\beta_1^2}{\beta_0} \ddot{x}_2(t-2h).
 \end{aligned}$$

Случай 4) является предметом дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hahn W. Über Differential-Differenzgleichungen mit anomalen Lösungen // Math. Annalen.-1957, Bd. 133.- P. 251-255.
2. Марченко В.М., Якименко А.А. К вопросу о распределении корней квазиполиномов // Докл. АН Беларуси.-1996.-Т. 40, №3.-С. 36-41.
3. Марченко В.М., Борковская И.М. О стабилизации линейных двумерных систем с запаздывающим аргументом. // Труды БГТУ, вып. II, физ.-мат.науки, Минск, 1995.-С.23-33.

УДК 531.19

Г.С.Бокун, доцент

В.С.Вихренко, профессор

#### МЕТОД СРЕДНИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ОПИСАНИИ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ

For investigation of thermodynamic and distribution functions of lattice gases the concept of mean potentials is developed. The self-consistently determined mean potentials between clusters placed on various sets of lattice sites are introduced. It is shown that the estimation of the critical temperature approaches to the exact value as the cluster size is growing.

#### 1. Введение

Многочисленные важные физико-химические процессы связаны с переносом вещества и заряда на поверхностях и в объеме твердых тел. К ним относятся такие поверхностные явления, как адсорбция, десорбция, каталитические реакции, плавление, рост пленок и кристаллов, а также происходящие в объеме твердых тел твердотельные реакции, диффузия атомов и ионов в металлах, молекулярных, ионных и полупроводниковых кристаллах и стеклах, ионная электропроводность твердых электролитов и ионных кристаллов и т.п. Необходимость понимания явлений переноса

массы и заряда на поверхности и в объеме тел диктуется задачами управления этими процессами, их оптимизации и наиболее целесообразного использования в различных технологических установках для получения новых материалов с заданными свойствами, производства энергии, анализа состояния окружающей среды и т.д.

Теоретическое описание таких явлений сопряжено с рассмотрением поведения системы на двух сильно отличающихся (на несколько порядков) характерных временных масштабах. Меньший из них соответствует периоду колебаний частицы относительно узла кристаллической решетки, больший - времени оседлой жизни частицы вблизи узла. Связанные с этим трудности настолько велики, что в полной постановке задача миграции частиц в твердых телах не рассматривается даже методами компьютерного моделирования на наиболее мощных вычислительных комплексах. Однако отношение упомянутых временных интервалов является малым параметром задачи, что позволяет перейти к исследованию миграции частиц по узлам решетки - модели так называемого решеточного газа. Эта модель отражает наиболее важные особенности процессов миграции частиц, и в последние два десятилетия ее детальному исследованию посвящено большое количество работ, как аналитических, так и выполненных с привлечением мощных вычислительных машин [1 - 6]. Вместе с тем общая статистическая теория диффузии в решеточных системах отсутствует.

При исследовании процессов диффузии важную роль играют термодинамические функции и функции распределения частиц решеточного газа по узлам решетки. В настоящее время отсутствует общая статистическая теория не только процессов диффузии, но и термодинамических свойств решеточных газов. Настоящая работа посвящена формулировке общего подхода к статистической теории равновесных свойств решеточных систем, в основе которого лежит понятие средних потенциалов, которое ранее успешно использовалось для описания свойств конденсированных молекулярных систем [7-10].

## 2. Концепция средних потенциалов для решеточных систем

Рассмотрим равновесные свойства решеточного газа в рамках большого канонического ансамбля. Большая статистическая сумма при учете парных межчастичных взаимодействий имеет вид

$$Z_N = \sum_{\{n_1, \dots, n_N\}} \exp\{-\beta U_N(n_1, \dots, n_N)\}, \quad U_N = \sum_{i < j}^N \Phi_{i,j}(n_i, n_j) + \sum_{i=1}^N U(n_i),$$

$$\Phi_{ij} = J_{ij} n_i n_j, \quad U(n_i) = -\mu n_i. \quad (1)$$

Здесь  $N$  - число узлов решетки;  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура;  $\mu$  - химический потенциал;  $J_{ij}$  - параметры межчастичного взаимодействия, зависящие от взаимного расположения узлов  $i$  и  $j$ ;  $n_i$  - число заполнения  $i$ -го узла, принимающее значения 1 или 0 и отвечающее наличию либо отсутствию частицы в  $i$ -м узле, соответственно.

С целью переноса развитого ранее подхода для описания конденсированных систем с непрерывным потенциалом взаимодействия на описание решеточных систем введем квазичастицы. Число квазичастиц совпадает с числом узлов решетки. Состояние отдельной квазичастицы в  $i$ -м узле характеризуется координатой  $q_i$ , принимающей два значения  $q_i^{(1)}$  и  $q_i^{(2)}$ , так что можно говорить о двухкомпонентном газе квазичастиц: заполненный реальной частицей узел ( $n_i = 1 \Rightarrow q_i^{(1)}$ ) соответствует одному из компонентов газа квазичастиц, а вакантный узел ( $n_i = 0 \Rightarrow q_i^{(2)}$ ) - второму компоненту.

Иная интерпретация состоит в том, что система рассматривается как однокомпонентная и соответствующая учету  $F_{11}$ - состояний [7]: каждый узел заполнен одной и только одной частицей. Частица может находиться в одном из двух состояний ( $q_i^{(1)}$  или  $q_i^{(2)}$ ). В рассматривавшемся в [7 - 10] варианте непрерывной среды в ячейке число состояний было бесконечным и оно дискретизировалось лишь на этапе вычислений выбором соответствующей сетки. Отметим, что, в отличие от непрерывной среды  $F_{11}$ -состояния, учитывают все возможные состояния решеточного газа.

Тогда вычисление (1) сводится к определению большой статистической суммы системы в дискретизированном варианте  $F_{11}$ - приближения метода условных распределений [7]:

$$Z_N = \sum_{\{q_1, \dots, q_N\}} \exp\left\{-\beta\left(\sum_{i < j}^N \Phi(q_i, q_j) + \sum_{i=1}^N U(q_i)\right)\right\}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(q_i^{(1)}, q_j^{(1)}) &= J_{ij}, & \Phi(q_i^{(1)}, q_j^{(2)}) &= \Phi(q_i^{(2)}, q_j^{(1)}) = \Phi(q_i^{(2)}, q_j^{(2)}) = 0, \\ U(q_i^{(1)}) &= \mu, & U(q_i^{(2)}) &= 0, & q_i^{(1)} &\Leftrightarrow n_i = 1, & q_i^{(2)} &\Leftrightarrow n_i = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Суммирование экспонент в (2) предполагается по всем состояниям  $q_k^{(\alpha)}$ ,  $\alpha = 1, 2$  узлов решетки без ограничения числа частиц каждого компонента в отдельности.

Вычисление (2) в приближении средних потенциалов даст:

$$Z_N = Q^N, \quad Q = \sum_{\{q_k\}} \exp \left\{ -\beta \left( \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(q_i) + U(q_i) \right) \right\}. \quad (4)$$

Средние потенциалы  $\varphi_{ij}(q_i)$  определяются из решения системы уравнений

$$\exp \{ -\beta \varphi_{ij}(q_i) \} = \sum_{\{q_j\}} \exp \{ -\beta [\Phi(q_i, q_j) - \varphi_{ji}(q_j)] \} F_{11}(q_j), \quad (5)$$

$$F_{11}(q_j) = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\beta \left( \sum_{k \neq j} \varphi_{jk}(q_j) + U(q_j) \right) \right\}. \quad (6)$$

Средний потенциал  $\varphi_{ij}(q_i)$  описывает взаимодействие квазичастиц, расположенных в узлах  $i$  и  $j$ , усредненное по состояниям узла  $j$ .

Использование соотношений (4) - (6) для вычисления большой статистической суммы приводит к универсальной согласованности расчета всех корреляционных и термодинамических характеристик системы, в том числе и связанных со вторыми производными от термодинамических параметров [10, 11].

Представление (1) в форме (4) - (6) может быть получено несколькими методами.

Один из них состоит в записи условий нормировки функций распределения частиц, определенных на некотором наборе узлов решетки, на функции распределения, определенные на меньшем числе узлов, и введении аппроксимации средних потенциалов. Такой подход для систем с непрерывным потенциалом взаимодействия подробно изложен [7, 10].

Другой метод состоит в разложении исходного выражения (1) по обобщенным майеровским функциям

$$f_{ij} = \exp \{ -\beta [\Phi(q_i, q_j) - \varphi_{ij}(q_i) - \varphi_{ji}(q_j)] \}$$

в вириальные ряды с последующим выбором потенциалов  $\varphi_{ij}(q_i)$  из условия экстремальности суммы остаточных членов разложения. При этом вириальные коэффициенты будут перенормированы с помощью потенциалов средних сил. Разложение только по форме напоминает вириальное, так как его коэффициенты сами являются функциями термодинамических переменных вследствие присутствия в их определениях потенциалов сред-

них сил. Благодаря условию самосогласованности средних потенциалов учет второго вириального коэффициента уже обеспечивает качественно верное поведение системы и соответствует обычному квазихимическому приближению (или приближению Бете - Пайерлса).

Еще один метод состоит в использовании для вычисления (1) кластерного разложения статсуммы по корреляциям из групп частиц и перенормировке этих корреляций аналогично предыдущему. При этом в обоих случаях имеется в виду учет слагаемых, соответствующих рассмотрению второго вириального коэффициента в обычных подходах, не связанных с перенормировкой вклада слагаемых в получаемых рядах. Применение перенормировки приводит, как это показывают конкретные вычисления для двухмерной системы, к точному учету, по меньшей мере, четвертого вириального не перенормированного коэффициента.

При рассмотрении большой статистической суммы возникает проблема согласованности, связанная с тем, что концентрация частиц в системе может быть вычислена, с одной стороны, через корреляционные функции, а с другой - дифференцированием потенциала  $\Omega = -k_B T \ln Z_N$  по химическому потенциалу. При этом можно показать, что оба способа вычислений при применении (4) - (6) приводят к одинаковому результату. Это дает возможность однозначного сопоставления свойств исходной системы с характеристиками базисной системы, используемой для перенормировки корреляций.

Средние потенциалы могут быть определены для одного или нескольких узлов решетки. Наиболее простые и легко решаемые системы уравнений описывают одноузловые средние потенциалы. Однако радиус действия таких потенциалов совпадает с радиусом межчастичного взаимодействия  $J_{ij}$ . Для учета более далеких корреляций можно использовать многоузловые средние потенциалы, радиус действия которых примерно пропорционален корню степени размерности пространства из количества узлов, на которых они определены. Однако при этом, помимо возрастания количества различных средних потенциалов, резко усложняются системы уравнений, их определяющие.

Иной способ учета более далеких корреляций состоит в обобщении понятия квазичастицы. В дальнейшем определим квазичастицу как совокупность состояний  $n$  узлов решетки, так что каждая квазичастица может находиться в одном из  $m = 2^n$  состояний, каждому из которых припишем координату  $q_i^{(\alpha)}$ , где  $i$  - индекс квазичастицы,  $\alpha$  - индекс ее состояния. В общем случае можно рассматривать квазичастицы, которым соответствуют совокупности разного числа узлов решетки и разной конфигурации,

лишь бы полный набор квазичастиц покрыл всю решетку. Необходимость введения таких квазичастиц может возникнуть при рассмотрении свойств стохастически неоднородных материалов. Однако здесь ограничимся рассмотрением квазичастиц, определенных на одинаковой конфигурации узлов решетки, переходящих друг в друга при использовании операций трансляции, поворотов или отражений.

Например, для плоской квадратной решетки можно выбрать квазичастицы, расположенные на двух ближайших узлах решетки ( $n=2$ ), характеризующиеся  $m=4$  состояниями. Пусть это будет два узла, расположенные на одной горизонтали. Вся плоская решетка может быть представлена как совокупность квазичастиц, если каждая горизонталь будет разбита на пары соседних узлов. Если две соседние горизонтали разбиты на пары узлов одинаково, то при учете изотропного взаимодействия только между ближайшими соседями приходим к квадратной решетке для квазичастиц со взаимодействием ближайших соседей, но уже анизотропным. Если в соседних рядах пары узлов, образующих квазичастицы, сдвинуты друг по отношению к другу на один узел, то решетка квазичастиц становится треугольной с изотропным взаимодействием ближайших соседей. Другими словами, для правильных решеток квазичастицы могут быть введены так, что их решетка снова будет правильной, хотя и не обязательно того же типа, что и исходная решетка.

Плоская квадратная решетка может быть также разбита на квадраты ( $n=4, m=16$ ), из которых можно получить снова квадратную или треугольную изотропные решетки. Может быть рассмотрено и множество других разбиений.

Представим энергию решеточной системы в терминах энергии взаимодействия квазичастиц и их внутренней энергии:

$$U_N = \sum_{i < j}^{N/n} \Phi(q_i, q_j) + \sum_{i=1}^{N/n} U(q_i), \quad (7)$$

где  $\Phi(q_i, q_j)$  - энергия взаимодействия между квазичастицами;  $U(q_i)$  включает те слагаемые энергии исходной системы, которые соответствуют взаимодействию только между частицами, расположенными на узлах  $i$ -й квазичастицы. По существу это внутренняя энергия квазичастицы, а по форме второе слагаемое правой части (7) можно рассматривать как специфическое внешнее поле в системе квазичастиц.

В результате использование (7) в (1) с учетом переобозначений  $n \rightarrow q_i$  и  $n_j \rightarrow q_j$  приводит к формулировке метода средних потенциалов в виде уравнений (4) - (6), с тем только различием, что вместо двух со-

стояний квазичастицы сейчас следует учитывать ее  $m$  состояний, от которых будет зависеть и средний потенциал  $\varphi_{ij}(q_i)$ . Очевидно, что радиус корреляции в данном случае будет несколько превосходить размер квазичастицы. Однако простота получаемой расчетной схемы делает этот метод более предпочтительными по сравнению с введением многочастичных средних потенциалов.

### 3. Плоская квадратная решетка

Для иллюстрации метода рассмотрим плоскую квадратную решетку со взаимодействием ближайших соседей ( $J_{ij} = J$ , если  $i$  и  $j$  - ближайшие соседи,  $J_{ij} = 0$  в остальных случаях).

При  $n = 1$  система уравнений (4) - (6) сводится к виду

$$\begin{aligned} x_0 Q &= x_0^3 + \omega x_1^3, & x_1 Q &= x_0^3 + \omega w x_1^3, \\ Q &= x_0^4 + \omega x_1^4, & c &= \omega w x_1^4 / Q, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} x_\alpha &= \exp[-\beta\varphi(q_i^\alpha)], & \alpha &= 0, 1; \\ \omega &= \exp(\beta\mu), & w &= \exp(-\beta J); \end{aligned} \quad (9)$$

$c$  - концентрация частиц.

Вводя переменную  $\eta = x_1 / x_0$ , представим (8) в форме

$$\eta(1 + \eta^3 \omega) = 1 + \omega w \eta^3, \quad c = \omega w \eta^4 / (1 + \omega w \eta^4). \quad (10)$$

Для определения параметров критической точки удобно использовать ее критерии

$$c = 0,5, \quad \partial\omega / \partial c = 0, \quad (11)$$

следующие из симметрии термодинамических свойств системы относительно преобразования  $c \rightarrow 1 - c$ .

Используя (11) в (10), получим критическое значение  $w_c = 4$ , что соответствует обратной критической температуре (в единицах параметра взаимодействия  $J$ )  $\beta_c = 2 \ln 2 \cong 1,386$ . Это значение, как отмечено выше, соответствует квазихимическому приближению в теории решеточных систем. Точное значение обратной критической температуры (или параметра взаимодействия, отнесенного к температуре), найденное в модели Изинга,  $J_c = \beta_c = 2 \ln(1 + \sqrt{2}) \cong 1,763$  ( $w_c \cong 5,83$ ).

Для улучшения оценки параметров критической точки рассмотрим квазичастицу на двух узлах решетки ( $n=2$ ) и используем разбиение систе-

мы, приводящее к анизотропной квадратной решетке в системе квазичастиц (рис. 1). При этом система уравнений (4)-(6) сводится к виду

$$\begin{aligned} f_1 &= 1 - \eta_1 + \omega \eta_{10}^2 (w - \eta_1^2) + \omega^2 w \eta_{11}^2 \eta_1 (w - \eta_1) = 0, \\ f_2 &= 1 - \eta_{10} + \omega \eta_1 \eta_{10} (1 - w - 2\eta_{10}) + \omega^2 w \eta_1^2 \eta_{11} (w - 1) = 0, \\ f_3 &= 1 - \eta_{11} + 2\omega \eta_{10} \eta_1 (w - 1) + \omega^2 w \eta_1^2 \eta_{11} (w^2 - \eta_{11}) = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\eta_1 = x_1 / x_0, \quad \eta_{10} = x_{10} / x_{00}, \quad \eta_{11} = x_{11} / x_{00}. \quad (13)$$

Переменные  $x_0$  и  $x_1$  определяются согласно (9) средними потенциалами взаимодействия рассматриваемого кластера (рис. 1а) с соседним, расположенным на одной горизонтали справа (b), при условии, что крайний правый узел кластера  $a$  пуст или занят частицей соответственно. По состояниям кластера  $b$  проводится усреднение, поэтому в среднем потенциале  $\varphi_{ab}(q_a)$ , а также в переменной  $x_\alpha$  его состояние не конкретизируется. Отметим, что при учете только взаимодействий ближайших соседей указанный средний потенциал зависит только от состояния правого узла кластера  $a$ . Это обстоятельство позволяет существенно сократить количество независимых средних потенциалов, в особенности при рассмотрении квазичастиц, определенных на большом числе узлов. Средние потенциалы определяются только состоянием узлов, близких к соответствующей границе кластера. Степень близости к границе определяется дальностью учитываемых взаимодействий.

Переменные  $x_{00}$ ,  $x_{01}$ ,  $x_{11}$  в (13) определяются средними потенциалами взаимодействия рассматриваемого кластера (a) с соседним, расположенным по вертикали (c). В этом случае существенно состояние обоих узлов, что и отражено индексами переменной  $x$ . Естественно, учитывается соотношение симметрии  $x_{10} = x_{01}$ . Кроме того, используется симметрия потенциалов, соответствующая свойствам симметрии решетки квазичастиц (взаимодействия рассматриваемого кластера с правым и левым кластерами по горизонтали или верхним и нижним по вертикали эквивалентны).

Для концентрации числа частиц в системе имеем соотношение

$$c = \frac{\omega \eta_1 (\eta_{10}^2 + \omega w \eta_1 \eta_{11})}{1 + \omega \eta_1 (2\eta_{10}^2 + \omega w \eta_1 \eta_{11})}. \quad (14)$$

Значение параметра  $w$ , отвечающее критической точке, определяется из условия  $c = 0,5$  и равенства нулю определителя, составленного из про-

изводных  $\partial f_{\beta} / \partial \eta_{\alpha}$ ,  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ,  $\eta_2 = \eta_{10}$ ,  $\eta_3 = \eta_{11}$ , что соответствует равенству нулю производной химического потенциала по концентрации при  $c = 0,5$ . После соответствующих вычислений получено значение  $w_c = 4,273$  ( $J_c = 1,452$ ).

Для разбиения решетки, соответствующего переходу к треугольной решетке для квазичастиц, кластеры всех нечетных рядов на рис. 1а нужно сдвинуть на один узел вправо. При этом каждый кластер будет взаимодействовать с парой кластеров в своем ряду и в каждом из двух соседних рядов, причем каждое такое взаимодействие будет определяться одинаковыми параметрами  $x_0$  и  $x_1$ . Это означает, что полученная таким образом треугольная решетка будет изотропной.

Интересно отметить, что в этом случае параметр  $w_c = 4$  оказывается точно таким же, как и для кластера на одном узле, т.е. для квазихимического приближения. По-видимому, это связано с тем, что все учитываемые при этом цепочки взаимодействий составляют непересекающиеся соединения ближайших соседей. Такие цепочки включают единственный неприводимый фрагмент диаграмм - два связанных между собой соседних узла.

При рассмотрении схемы, приводящей к анизотропной квадратной решетке, включается еще один неприводимый элемент - квадрат, описываемый взаимодействием двух кластеров по вертикали. Включение таких неприводимых элементов и обеспечивает точный учет четвертого вириального коэффициента в данной схеме и несколько улучшает параметр критической точки.

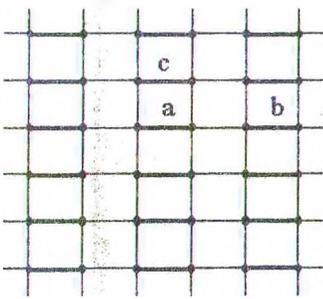


Рис. 1

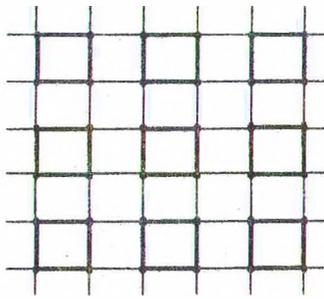


Рис. 2

Рассмотрим также квазичастицы, определенные на четырех узлах, составляющих квадраты на квадратной решетке (рис. 2). После перехода к решетке квазичастиц получим снова изотропную квадратную решетку. Взаимодействие между квазичастицами будет описываться всего тремя параметрами  $x_{00}$ ,  $x_{01}$  и  $x_{11}$ , однако определяющие их уравнения имеют

более сложную структуру, чем в предыдущих случаях, и здесь их выписывать не будем. Параметр критической точки был определен по схеме, аналогичной для случая  $n=2$ . При этом возникла необходимость решения полученной системы уравнений на ЭВМ. В результате получено критическое значение параметра взаимодействия  $J_c = 1,493$  ( $w_c = 4,45$ ), что указывает на систематическое приближение к точному значению по мере увеличения размера кластера, на котором определяется квазичастица.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haus J. and Kehr K.W. Diffusion in regular and disordered lattices // Phys. Repts. - 1987. - V.150, nos. 5/6. - P.263 - 406.
2. Bouchaud J.P. and Georges A. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanics, model and physical applications // Phys. Repts. - 1990. - V. 195. - P.127 - 293.
3. Argyrakis P., Milchev A., Pereyra V. and Kehr K.W. Dependence of the diffusion coefficient on the energy distribution of random barriers // Phys. Rev. E. - 1995. - V. 52, no. 4. - P.3623 - 3631.
4. Clerk J.P., Giraud G., Laugier J.M. and Luck J.M. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models // Adv.Phys.-1990.-V.39, no.3.- P.191-309.
5. Poole O.J. and Salt D.W. Monte Carlo simulation of long-time percolation diffusion on  $d = 2$  lattices above the threshold // Journ. Phys. A: Math. & Gen. - 1996. - V. 29, no. 24. - P.7959 - 7964.
6. Uebing C. and Gomer R. Diffusion of interacting particles on homogeneous surfaces // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. - 1996. - V. 100. - P.1138 - 1146.
7. Ротт Л.А. Статистическая теория конденсированных систем. - М.: Наука, 1979.
8. Rott L.A. and Vikhrenko V.S. Statistical method of conditional distributions // Fortschr. Phys. - 1975. - B. 23, № 3. - P.133 - 164.
9. Vikhrenko V.S. and Bokun G.S. Truncation procedure for high order reduced distribution functions // Physica A. - 1978. - V. 90, no. 3. - P.587 - 596.
10. Vikhrenko V.S., Bokun G.S. and Kulak M.I. Truncation procedure for high order reduced distribution functions. II. The compatibility problem // Physica A. - 1980. - V. 100, no. 3. - P.397 - 416.
11. Вихренко В.С., Бокун Г.С. Проблема согласованности в методе условных распределений // Проблемы статистической физики. - Тюмень: ТГУ, 1979. - Вып. 2. - С.28 - 37.