Я. Г. Грода, аспирант

СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

The lattice gas system with repulsive interaction between nearest neighbors and attractive interaction between next-nearest neighbors is studded on the basis of the selfconsistent diagram approximation.

Введение

Одной из наиболее простых систем, позволяющих изучать структурные фазовые переходы, является модель решеточного газа. Эта модель представляет собой регулярную одно-, двух- или трехмерную решетку, каждый узел которой может быть занят частицей (и только одной) или быть вакантным. Энергия взаимодействия двух частиц, находящихся в узлах *i* и *j*, определяется взаимным расположением этих узлов, т. е. порядком их соседства.

Такая относительно простая модель системы многих тел широко используется при изучении критических явлений. Однако даже она в общем случае может быть рассмотрена лишь с помощью приближенных методов.

Наиболее общим и развитым подходом к решению задач статистики решеточных моделей является вычисление канонической или большой канонической статистической суммы как функции плотности или химического потенциала и температуры. Одним из наиболее известных приближений, применяемых для подобного рода вычислений, является приближение среднего поля. Оно может использоваться, например, в виде простейшего приближения Брэга-Вильямса или в виде более точного квазихимического приближения [1]. Оба этих метода позволяют интерпретировать основные экспериментальные результаты, однако их количественная точность оставляет желать лучшего. Так, например, критическая температура в единицах параметра взаимодействия для простой квадратной решетки с взаимодействием ближайших соседей в приближении Брэга-Вильямса равна 1.0, а в квазихимическом - 0.721, в то время как ее точное значение 0.567. Помимо этого, фазовая диаграмма, химический потенциал и другие равновесные характеристики решеточных систем воспроизводятся в этих приближениях с недостаточной степенью точности. Различные методы, основанные на конечноразностных аналогах интегральных уравнений теории жидкого состояния, оказываются также ограниченно применимыми для решеточных систем [2]. Метод кластерной вариации Кикучи [3] хотя и позволяет в принципе вычислять искомые величины с дос эточной степенью точности, не может использоваться в целом ряде случаев в связи ; громоздкостью его вычислительных процедур [4]. То есть достаточно остро стоит задача разработки новых подходов, лишенных отмеченных недостатков.

Новая вычислительная схема – самосогласованное диаграммное приближение (ССДП) – была предложена в [5-9]. С ее помощью с высокой точностью были вычислены термодинамические функции и функции распределения для решеточного газа с притяжением ближайших соседей.

В данной работе будет рассмотрено применение ССДП для вычисления термодинамических и структурных характеристик решеточных систем с отгалкиванием ближайших соседей и притяжением вторых соседей.

1. Средние потенциалы и параметр порядка базисной системы

Рассмотрим решеточный газ n частиц на плоской квадратной решетке, содержащей N узлов ((N, n)-система), с отталкиванием для ближайших соседей и притяжением для вторых соседей. Для описания далекого порядка, возникающего в подобного рода системах, исходная решетка разделяется на две одинаковые подрешетки A и B (см. рис. 1).



Рис. 1. Узлы двух подрешеток обозначены темными и белыми кружками. Упорядоченная фаза соответствует ситуации, когда концентрация на одной подрешетке отличается от концентрации на второй подрешетке

Потенциальная энергия такой системы задается как

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N J_{ij}^{\alpha\beta} n_i^{\alpha} n_j^{\beta}, \qquad (1)$$

где $J_{ij}^{\alpha\beta}$ – энергия взаимодействия частиц, занимающих узлы *i* и *j* на подрешетках α и β соответственно; α , $\beta = A$, B, n_i^{α} – числа заполнения, подчиняющиеся следующим условиям нормировки:

$$n_A = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^A, \quad n_B = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^B, \quad n_A + n_B = n.$$
(2)

Наряду с изучаемой системой рассмотрим базисную (N, n)-систему, которая подобна исходной и описывается 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 . Это позволяет записать потенциальную энергию как

$$U_{N}^{(0)} = \sum_{\substack{i=1\\ i \neq j}}^{N} \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^{N} \varphi_{j}^{\beta}(n_{i}^{\alpha}), \qquad (3)$$

$$n_A^{(0)} = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^{(0)A}, \quad n_B^{(0)} = \sum_{i=1}^{N/2} n_i^{(0)B}, \quad n_A^{(0)} + n_B^{(0)} = n.$$
(4)

Взаимодействие частицы или вакансии со своим узлом принимается равным нулю: $\phi_i^{\alpha}(n_i^{(0)\alpha})=0.$

Все равновесные свойства решеточного газа могут быть получены из его статистической суммы:

$$Q_N = \text{Sp}_{\{n_1, \dots, n_N\}} \{ \exp(-\beta U_N) \},$$
(5)

где Sp обозначает суммирование по всем узлам и по всем возможным наборам чисел заполнения, удовлетворяющим условия нормировки (2); $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана.

Статистическая сумма исходной системы может быть тождественно представлена в следующем виде:

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N (1+f_{ij}^{\alpha\beta}) \right\rangle_0, \tag{6}$$

где угловые скобки с нижним индексом 0 обозначают усреднение по состояниям базисной системы, $Q_N^{(0)}$ – статистическая сумма базисной системы, а майероподобные функции $f_{ij}^{\alpha\beta}$ определены как

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

Благодаря одночастичному характеру потенциальной энергии базисной системы (3) ее функции распределения могут быть записаны в виде произведения концентраций частиц и вакансий, а соответствующая статистическая сумма легко факторизуется:

$$Q_{N}^{(0)} = \left[\prod_{l=0}^{1} \left(Q_{l}^{A} / (c_{l} - (-1)^{l} \delta c)\right)^{(c_{l} - (-1)^{l} \delta c)}\right]^{N/2} \times \left[\left(Q_{l}^{B} / (c_{l} + (-1)^{l} \delta c)\right)^{(c_{l} + (-1)^{l} \delta c)}\right]^{N/2},$$
(8)

где

$$Q_{n_i^{(0)\alpha}}^{\alpha} = \exp\left[-\beta\left(\sum_{j=1}^N \varphi_j^{\beta}(n_i^{(0)\alpha})\right)\right],\tag{9}$$

 c_1, c_0 и δc – концентрации частиц, вакансий и параметров порядка соответственно,

$$c_0 = (N-n)/N, \quad c_1 = n/N, \quad \delta c = \frac{n_A^{(0)} - n_B^{(0)}}{N}.$$
 (10)

Последний может быть определен из условия экстремальности свободной энергии решеточной системы

$$\frac{\partial F}{\partial(\delta c)} = 0, \tag{11}$$

которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов каждой из подрешеток:

$$\mu_A = \mu_B \,. \tag{1.}$$

Это условие приводит к уравнению для параметра порядка:

$$\delta c^2 - \frac{\pi_A + \pi_B}{\pi_A - \pi_B} \delta c + c_0 c_1 = 0, \tag{13}$$

где

$$\pi_{\alpha} = \prod_{k=1}^{\infty} \eta_{\alpha}^{(k)} = \prod_{k=1}^{\infty} \left(\frac{X_1^{\alpha(k)}}{X_0^{\alpha(k)}} \right)^{\mathbb{Z}_k}, \quad X_i^{\alpha(k)} = \exp(-\beta \varphi_j^{\beta}(n_i^{\alpha}))$$
(14)

и узлы *і* и *ј* являются соседями *k*-го порядка, *z*_k обозначает координационное число, т. е. число соседей порядка *k*.

Свободная энергия системы в расчете на один узел решетки есть

$$F = -\frac{k_B T}{N} ln Q_N = F^{(0)} + F^{(d)},$$
(15)

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

$$F^{(0)} = -\frac{k_B T}{N} \ln Q_N^{(0)}, \tag{16}$$

$$F^{(d)} = -\frac{k_B T}{N} ln \left\langle \prod_{i=1}^{N} \prod_{j=i+1}^{N} (1 + f_{ij}^{\alpha\beta}) \right\rangle_0.$$
(17)

В силу экстенсивного характера свободной энергии для ее определения необходимо из разложения (17) выбрать все члены, пропорциональные N.

Для определения средних потенциалов можно использовать ССДП [8]. Его суть состоит в том, что преобразование (6) является тождественным и статистическая сумма системы, как и ее свободная энергия, не зависит от выбора средних потенциалов. Это означает, что их производные по средним потенциалам равны нулю.

2. ОКХП и ССДП

Нулевой порядок ССДП представляет собой обобщенное квазихимическое приближение (ОКХП) [5]. В этом случае в диаграммном разложении (17) учитываются только двухвершинные диаграммы.

Согласно вариационному принципу, сформулированному выше, производная выражения (15) по средним потенциалам приводит к системе уравнений

$$X_{i}^{\alpha(k)} = \sum_{j=0}^{1} \frac{W_{ij}^{\alpha\beta(k)} c_{j}^{\beta}}{X_{j}^{\beta(k)}}, \quad W_{ij}^{\alpha\beta(k)} = \exp(-\beta J_{ij}^{\alpha\beta(k)} n_{i}^{\alpha} n_{j}^{\beta}), \tag{18}$$

решение которых может быть элементарным образом получено в замкнутой форме.

$$X_{0}^{\alpha(k)}X_{0}^{\beta(k)} = c_{0}^{\alpha} + c_{1}^{\alpha} / \eta_{\alpha}^{(k)},$$

$$X_{i}^{\alpha(k)}X_{j}^{\beta(k)} = (\eta_{\alpha}^{(k)})^{i} (\eta_{\beta}^{(k)})^{j} X_{0}^{\alpha(k)} X_{0}^{\beta(k)},$$
(19)

где $\eta_a^{(k)}$ – положительный корень квадратного уравнения

$$\eta_{\alpha}^{2} + \frac{c_{1}^{\beta} - c_{0}^{\alpha} - W_{k}^{\alpha\beta}(c_{0}^{\alpha} - c_{0}^{\beta})}{c_{0}^{\alpha}} \eta_{\alpha} - \frac{c_{1}^{\alpha}}{c_{0}^{\alpha}} W_{k}^{\alpha\beta} = 0, \qquad (20)$$

$$W_k^{\alpha\beta} = W_{11}^{\alpha\beta(k)} = \exp(-\beta J_k^{\alpha\beta}).$$
⁽²¹⁾

Легко показать [8], что в ОКХП все диаграммы, которые содержат хотя бы одну вершину, связанную только с одной другой вершиной, не дают вклада в свободную энергию. Следовательно, диаграммный вклад в (15) равен нулю и в ОКХП свободная энергия полностью определяется энергией базисной системы. Тем не менее через выражение для средних потенциалов учитывается влияние нулевых диаграмм.

При этом средние потенциалы для разных соседей независимы и радиус их действия совпадает с радиусом действия потенциалов взаимодействия J_{ij} . Последнее означает, что для $J_k^{\alpha(2)}=0$, $k\geq 2$ (взаимодействие только ближайших соседей), $X_i^{\alpha(2)}=1$, и мы при-

ходим к обычному КХП. Для учета же далеких корреляций необходимо использовать более высокие порядки ССДП. Например, для средних потенциалов взаимодействия ближайших соседей мы можем использовать их квазихимические значения, а при определении потенциалов вторых соседей – учесть вклад двух-, трех- и четырехчастичных неприводимых диаграмм [8]:

$$F/k_{B}T = F^{(0)}/k_{B}T$$
(22)

Первая производная выражения (22) по средним потенциалам вторых соседей дает следующую систему уравнений для их определения:

$$X_{i}^{\alpha(2)} = \sum_{j=0}^{1} \frac{W_{ij}^{\alpha\alpha(2)} c_{j}^{\alpha}}{X_{j}^{\alpha(2)}} \left(1 + B_{ij}^{\alpha\alpha}\right)^{2},$$
(23)

где

$$B_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k=0}^{1} c_k^{\beta} \frac{W_{ik}^{\alpha\beta(1)} W_{kj}^{\beta\alpha(1)}}{X_i^{\alpha(1)} X_j^{\alpha(1)} (X_k^{\beta(1)})^2} - 1, \quad \alpha \neq \beta$$
(24)

Уравнение (23) имеет такую же структуру, как и (18), но с $W_{ij}^{\alpha\alpha(2)}(1+B_{ij}^{\alpha\alpha})^2$ вместо $W_{ij}^{\alpha\beta(2)}$. При этом в случае взаимодействия лишь ближайших соседей $W_{ij}^{\alpha\alpha(2)}=1$ для всех значений индексов *i* и *j*, но величины $B_{ij}^{\alpha\alpha}$ отличны от нуля и средние потенциалы для вторых соседей являются ненулевыми, что приводит к положительным статистическим эффектам. Решение системы (23) также может быть представлено в замкнутой форме

$$X_{1}^{\alpha(2)} = X_{0}^{\alpha(2)} \eta_{\alpha}^{(2)}, \quad X_{0}^{\alpha(2)} = \sqrt{V_{00}^{\alpha\alpha} c_{0}^{\alpha} + (V_{00}^{\alpha\alpha} c_{0}^{\alpha} / \eta_{\alpha}^{(2)})}, \tag{25}$$

где

$$\eta_{\alpha}^{(2)} = \frac{-V_{01}^{\alpha\alpha}(c_{1}^{\alpha} - c_{0}^{\alpha}) + \sqrt{(V_{01}^{\alpha\alpha})^{2}(c_{1}^{\alpha} - c_{0}^{\alpha})^{2} + 4V_{00}^{\alpha\alpha}V_{11}^{\alpha\alpha}c_{0}^{\alpha}c_{1}^{\alpha}}{2V_{00}^{\alpha\alpha}c_{0}^{\alpha}},$$
(26)

$$V_{ij}^{\alpha\alpha} = W_{ij}^{\alpha\alpha(2)} (1 + B_{ij}^{\alpha\alpha})^2.$$
⁽²⁷⁾

При таком выборе средних потенциалов выражение для свободной энергии принимает простую форму [8]:

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_0}{k_B T} + \underbrace{\bullet}_{\bullet} \underbrace{\bullet} \underbrace{\bullet}_{\bullet} \underbrace{\bullet}_{\bullet} \underbrace{\bullet}_{\bullet} \underbrace{$$

3. Результаты и их обсуждение

Для определения параметра порядка базисной системы необходимо решить систему уравнений (13), (18) и (23). Эта система нелинейных уравнений достаточно сложна и может быть решена только численно. Рисунок 2 показывает зависимость параметра порядка от концентрации при отталкивании между ближайшими соседями. Эта зависимость вычислена в КХП и ССДП для температур 0.5*T_c* (рис. 2а) и 0.8*T_c* (рис. 2b).



Рис. 2. Зависимость от концентрации параметра порядка решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей: а – T/T_c = 0.5; b – T/T_c = 0.8. Черными кружками изображены результаты МКМ, штриховой линией – КХП, сплошной – ССДП

Параметр порядка может быть использован для определения точки фазового перехода второго рода. На рис. 3 представлено сравнение фазовых диаграмм решеточного газа, полученных в КХП и ССДП, с результатами МКМ. Как и в случае, отраженном на рис. 2, может быть отмечена высокая точность ССДП. Более того, критическая температура $k_BT/J=0.577$ практически совпадает с точным значением (0.567), в то время как в КХП аналогичная величина равна 0.721 (см. рис. 3а).



Рис. 3. Фазовая диаграмма решеточной системы с отталкиванием ближайших соседей в абсолютных (а) и приведенных (b) текмпературных единицах. Кружки – МКМ, штриховая линия – КХП, сплошная – ССДП

Все термодинамические характеристики системы могут быть получены из выражения (28) для свободной энергии. Например, химический потенциал μ определяется производной

$$u = \left(\partial F / \partial c\right)_T.$$
⁽²⁹⁾

На рис. 4 показаны изотермы химического потенциала и проведено их сравнение с результатами МКМ. Результаты ССДП и МКМ согласуются в пределах точности последних во всем диапазоне изменений термодинамических параметров.



Рис. 4. Зависимость от концентрации химического потенциала (в единицах энергии взаимодействия) решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей (a, b) и с отталкиванием ближайших соседей и притяжением вторых соседей (c, d). Кружками представлены результаты МКМ, штриховой линией (a, b) – КХП, сплошной линией – ССДП (a, b) и ОКХП (c, d)

Анализ этих зависимостей показал, что в решеточных системах с отталкиванием ближайших соседей имеет место фазовый переход второго рода. В случае же систем с отталкиванием ближайших соседей и притяжением вторых имеет место сложная система фазовых переходов.

Соответствующая фазовая диаграмма была получена Биндером и Ландау [10] п представлена на рис. 5. Как и для случая чистого отталкивания, доминирующей структурой в этом случае является упорядоченная структура типа c(2x2), которая отделена от решеточного газа и решеточной жидкости выше трикритической точки фазовым переходом второго рода. Ниже трикритической температуры T_t существуют две двухфазные области, разделенные фазовым переходом второго рода и обозначенные c(2x2)+РГ (решеточный газ) и c(2x2)+РЖ (решеточная жидкость). Для такой системы T_c определяется как $k_B T_c/J_{NN}$ =1.31 и $T_t/T_c\approx$ 0.5.



Рис. 5. Фазовая диаграмма решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей $(J_{NN} > 0)$ и притяжением вторых соседей $(J_{NNN} < 0)$, $R = J_{NNN}/J_{NN} = -1$ (а). Изотерма химического потенциала системы с R = -1 при $T < T_t$ ($T = 0.4T_c$) (b). Кружки – результаты МКМ, сплошная линия-ОКХП

Как следует из определения энергии взаимодействия (1), статистической суммы (5) и свободной энергии (18), вероятность $F_k(1,1)$ того, что два решеточных узла, являющихся соседями k-го порядка, заняты частицами, определяется производной свободной энергии по параметру взаимодействия

$$F_k(1,1) = \frac{2}{z_k} \left(\frac{\partial F}{\partial J_k} \right)_{c,T}$$
(30)

Остальные функции вероятностей ($F_k(0,0)$ – вакансия-вакансия и $F_k(0,1)$ – вакансиячастица) могут быть вычислены из условий нормировки:

$$F_{k}(0,1) = c - F_{k}(1,1), \quad F_{k}(0,0) = 1 - c - F_{k}(0,1).$$

$$1,0 \quad \text{T=0.8T}, \quad a \quad \text{I},0 \quad \text{T=1.2T}, \quad b \quad \text{I},0 \quad \text{$$



Рис. 6. Зависимость от концентрации функции распределения систем частица-частица и частица-вакансия, полученная при МКМ (кружки) и с помощью ССДП (*R* = 0 а и b) и ОКХП (*R* = -1 с и d) для температур выше (a, c) и ниже (b, d) критической

На рис. 6 представлены зависимости от концентрации функций $F_1(0,0)$ и $F_1(0,1)$ для решеточных систем с R=0 и R=-1. Как и ранее, все результаты ССДП согласуются с результатами МКМ в пределах точности последних.

Работа выполнена при поддержке INTAS грант YSF 00-4154 и Министерства образования РБ (тема ГБ 20-007). Автор выражает искреннюю признательность доктору Кристиану Убингу (Институт исследования стали им. Макса Планка, Дюссельдорф, Германия) за любезно предоставленные данные по компьютерному моделированию решеточных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.

2. Ferrando R., Scalas E. // Surf. Sci. 1993. № 281. – C. 178; Scalas E., Ferrando R. // Phys. Rev. 1995. № E49. – C. 513.

3. Kikuchi R. // Progr. Theor. Phys. Suppl. 1994. № 115. - C. 1.

4. Danani A., Ferrando R., Scalas E. and Torri M. // Internat. Journ. Modern Phys. 1997. № 11. – C. 2217.

5. Bokun G. S., Uebing C., Vikhrenko V. S., Zhuk V. A. // Solid State Ionics. 1997. № 119. – C. 331.

6. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Убинг К. // Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 6. 1998. – С. 28.

7. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Грода Я. Г., Убинг К. // Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 7. 1999. – С. 34.

8. Bokun G. S., Groda Y. G., Belov V. V., Uebing C., Vikhrenko V. S. // Eur. Phys. J. 2000. № B15 – C. 297.

9. Грода Я. Г. // Труды БГТУ. Сер. IV. Вып. 7. 1999. - С. 41.

10. Binder K., Landau D. P. // Phys. Rev. 1980. № B21. - C. 1941.

УДК 533.9

В.В. Белов, доцент

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С МНОГОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ

The closed system of integral equations for asymmetric solutions of strong electrolytes is obtained. The numerical solution of this system shows the appearance of effective attraction between all ions at large densities of the medium under consideration.

Рассмотрим асимметричную систему заряженных частиц в режиме электролита Будем считать, что отрицательно заряженные ионы несут заряды -*pe*, а положительно заряженные имеют заряд *e*. Общее число частиц равно N и они занимают объем V, при этом растворитель учитывается только с помощью постоянной диэлектрической проницаемости ε . Если обозначить через N_1 число положительных ионов, а через N_2 число отрицательных ($N = N_1 + N_2$), то условие электронейтральности системы может быть записано в виде

$$N_1 e - N_2 p e = 0, (1)$$

или

$$c_1 = pc_2,$$

(2)