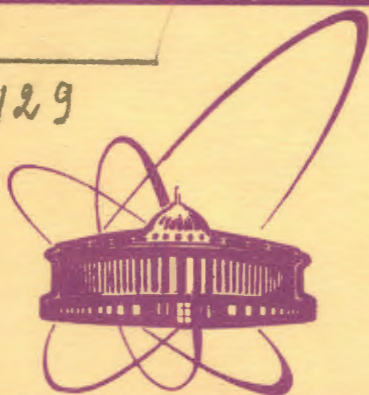


Г-129



Объединенный
институт
ядерных
исследований
Дубна

5290/2-79

24/12-79

P17 - 12625

Н.Д.Гагунашвили, В.Б.Приезжев

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСИ МОЛЕКУЛ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

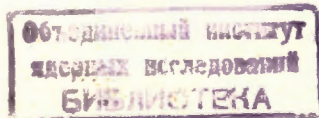
1979

P17 - 12625

Н.Д.Гагунашвили, В.Б.Приезжев

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСИ МОЛЕКУЛ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Направлено в журнал "Физика твердого тела"



Гагунашвили Н.Д., Приезжев В.Б.

P17 - 12625

Термодинамика смеси молекул, адсорбированных на поверхности кристаллической решетки

Предложен метод получения рядов для термодинамических функций плотно упакованных смесей линейных полимеров на двумерной квадратной решетке. При исследовании рядов для сжимаемости с помощью техники паде-аппроксимации обнаружено существование фазового перехода в системах димер- l -мер при $2 < l \leq 18$ и его отсутствие в системах полимеров одинаковой длины l . Исследование теми же методами рядов для плотности l - l смесей показало, что при $l \rightarrow \infty$ плотность $\rho(x)$ асимптотически приближается к функции $y(x) = \{ 0, \text{ при } 0 \leq x \leq q_l; 1, \text{ при } x > q_l \}$, где q_l - константа, x - активность l -меров.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Gagunashvili N.D., Priezzhev V.B.

P17 - 12625

Thermodynamic Properties of the Molecular Mixture Adsorbed in the Surface of the Lattice

The series expansion technique is used for the investigation of densely packed two-component mixtures of linear molecules, adsorbed on a square lattice. The conditions of existing of phase transitions are determined using Padé approximation.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Среди теоретических моделей, описывающих систему адсорбированных на поверхности кристалла молекул, наиболее известна задача о димерах - двухатомных молекулах, расположенных на плоской квадратной решетке. В 1961 г. Кастелляйн^{/1/} и Фишер^{/5/} вычислили энтропию системы димеров в простейшем случае, когда в каждом узле квадратной решетки находится один из атомов двухатомной молекулы. Общая задача о димерах, называемая иногда проблемой мономеров и димеров, изучалась сначала методом разложения статсуммы в ряд, анализ которого указывал на отсутствие фазового перехода по концентрации димеров^{/2/}. Впоследствии этот факт был строго доказан^{/6,7/}. Термодинамика смеси одноатомных и трехатомных молекул /мономеров и тримеров/ изучалась методом Кикучи^{/3/}, а также с помощью усовершенствованной техники разложения в ряд^{/4/}. Комбинаторные трудности быстро возрастают с увеличением размеров молекулы, поэтому значительно хуже исследованы системы многоатомных молекул и особенно их смеси.

Недавно Ковальский и один из авторов настоящей работы предложили метод вычисления энтропии плотной упаковки прямолинейных l -меров ($l \geq 2$), т.е. системы прямолинейных l -атомных молекул, расположенных на квадратной решетке так, что каждый узел ее содержит один из атомов l -мера^{/8,9/}.

Здесь мы распространяем этот метод на более общий случай плотноупакованной смеси прямолинейных g -меров и l -меров, и рассматриваем простейшую систему такого типа, когда все l -меры и все g -меры ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях. Мы выясним, как изменяются термодинамические функции этой системы - плотность и сжимаемость в зависимости от активности молекул каждого сорта. Основной вопрос, который обсуждается ниже, состоит в том, являются ли эти функции гладкими или содержат особенность, отвечающую фазовому переходу в смеси адсорбированных молекул.

1. ПРЯМОЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ НА СВЕРХРЕШЕТКЕ

Рассмотрим плоскую квадратную решетку, на которой можно располагать горизонтально прямолинейные g -меры и вертикально прямолинейные l -меры, так, чтобы каждый g -мер занимал g узлов решетки, а каждый l -мер - l узлов. Если после размещения молекул на решетке не остается ни одного свободного узла, конфигурация молекул называется плотной упаковкой.

Обозначим узлы решетки через (x, y) и определим приведенные координаты узла как пару целых чисел $[i, j]$, удовлетворяющих равенствам

$$\begin{aligned} i &= x \pmod{g} \\ j &= y \pmod{l}. \end{aligned}$$

Назовем сверхрешеткой основной решетки совокупность всех узлов с приведенными координатами $[0, 0]$. Для подсчета всех возможных конфигураций молекул на решетке воспользуемся следующим приемом. Вместо всего множества молекул, размещенных на решетке, будем рассматривать только такие, один из атомов которых лежит на сверхрешетке. В работе ^{18/} доказано, что конфигурация молекул на сверхрешетке полностью определяет всю плотную упаковку, т.е. остальные молекулы могут быть размещены на решетке не более чем одним способом.

Имеется g различных способов разместить g -мер и l способов разместить l -мер относительно данной точки сверхрешетки, поэтому всего есть $(g+l)^N$ возможностей разместить молекулы на N точках сверхрешетки. Многие из них, однако, являются запрещенными из-за несовместимости между расположениями различных молекул.

Рассмотрим причины, по которым молекулярная конфигурация C может оказаться запрещенной. Простейшей из них является пересечение молекул, покрывающих соседние точки сверхрешетки. Для выяснения других причин соединим прямыми каждый узел сверхрешетки с его ближайшими соседями в том направлении, в котором ориентирована расположенная на этом узле молекула. Рассмотрим произвольный замкнутый контур, образованный этими прямыми. В работе ^{10/} доказан следующий факт. Пусть дана совокупность $C = \{[i_1, j_1], [i_2, j_2], \dots\}$ приведенных координат узлов, лежащих на замкнутом контуре. Для того чтобы данная конфигурация молекул на сверхрешетке могла быть дополнена до плотной упаковки, необходимо, чтобы хотя бы одна пара приведенных координат $[i, j]$ из совокупности C относилась к узлам, не занятым молекулами, лежащими на сверхрешетке. Контур, не удовлетворяющий этому условию, назовем запрещенным. Задача перечисления всех возможных конфигураций сводится теперь к исключению из полного числа $(g+l)^N$ конфигураций молекул на сверхрешетке тех, которые порождают запрещенные контуры.

Рассмотрим множество всех запрещенных контуров $\{g_s\}$, $s = 1, 2, \dots, k$, k - максимальное число контуров для данной решетки. Пусть $P = (g+l)^N$ - полное число конфигураций молекул на сверхрешетке. Пусть, далее, P_i - число конфигураций, порождающих запрещенный контур g_i и P_{i_1, i_2, \dots, i_s} - число конфигураций, порождающих контуры $g_{i_1}, g_{i_2}, \dots, g_{i_s}$. Тогда, согласно комбинаторному принципу включения-исключения, число конфигураций, не порождающих ни одного запрещенного контура, дается формулой:

$$P_0 = P - \sum_i P_i + \sum_{i_1, i_2} P_{i_1, i_2} - \dots + (-1)^s \sum_{i_1, i_2, \dots, i_s} P_{i_1, i_2, \dots, i_s} + \dots + (-1)^k P_{i_1, i_2, \dots, i_k} / 1$$

Согласно приведенным выше утверждениям, мы можем отождествить искомое число конфигураций молекул на решетке

с числом конфигураций на сверхрешетке P_0 , не порождающих ни одного запрещенного контура /подробнее это соответствие обсуждается в работе /17/ /.

2. ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ В РЯД СТАТСУММЫ И ЕЕ АНАЛИЗ

Пусть G_s^V - множество из s запрещенных контуров, расположенных на s точках сверхрешетки. Определим $W(G_s^V)$ как число расположений s -молекул на s точках сверхрешетки, приводящих к возникновению множества контуров G_s^V . Поскольку имеется $r + \ell$ независимых способов размещения молекул на каждой из $N-s$ оставшихся точек сверхрешетки, вклад конфигураций, порождающих контуры из G_s^V в выражение для P_0 , равен $(-1)^s (r + \ell)^{N-s} W(G_s^V)$.

Во введенных обозначениях /1/ принимает вид:

$$P_0 = (r + \ell)^N + (r + \ell)^{N-2} \sum_{G_2^V} (-1)^1 W(G_2^V) + \dots + \sum_{G_N^V} (-1)^N W(G_N^V).$$

Каждую сумму можно разбить на части по числу r -меров и ℓ -меров, порождающих контуры

$$\sum_{G_k^V} (-1)^k W(G_k^V) = \sum_{i+j=k} a_{ij}.$$

i - число r -меров

j - число ℓ -меров.

Тогда

$$P_0(N) = (r + \ell)^N + \sum_{k=2}^N (r + \ell)^{N-k} \sum_{i+j=k} a_{ij} (N). \quad /2/$$

Заметим, что наличие вертикальной /горизонтальной/ молекулы на сверхрешетке влечет за собой наличие еще $\ell - 1(r - 1)$ молекул, расположенных на точках, не принадлежащих сверхрешетке. Тогда статсумму исходной задачи мы получим из выражения /2/, приписывая каждому r -меру на сверхрешетке вес x^ℓ , а каждому ℓ -меру - вес y^r :

$$\Xi_N(x, y) = (rx^\ell + \ell y^r)^N + \sum_{k=2}^N (rx^\ell + \ell y^r)^{N-k} \sum_{i+j=k} a_{ij} (N) x^i y^j. \quad /3/$$

Перепишем статсумму /3/, вынося за знак суммирования

$$\text{множитель } y^{Nr} (r \frac{x^\ell}{y^r} + \ell)^N$$

$$\Xi_N(x, y) = y^{Nr} (r \frac{x^\ell}{y^r} + \ell)^N \left[1 + \sum_{k=2}^N \sum_{i+j=k} a_{ij} (N) \left(\frac{\frac{x^\ell}{y^r}}{r \frac{x^\ell}{y^r} + \ell} \right)^i \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{r \frac{x^\ell}{y^r} + \ell} \right)^j \right].$$

Поскольку физически значимым является только отношение x^ℓ / y^r , положим $y = 1$.

$$\Xi_N(x, 1) = (rx^\ell + \ell)^N \left[1 + \sum_{k=2}^N \sum_{i+j=k} a_{ij} (N) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{x^\ell}{rx^\ell + \ell} \right)^i \left(\frac{1}{rx^\ell + \ell} \right)^j \right].$$

В термодинамическом пределе

$$\Xi(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} [\Xi_N(x, 1)]^{\frac{1}{N}} = (rx^\ell + \ell) \times \\ \times \left[1 + \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i+j=k} a_{ij} \left(\frac{x^\ell}{rx^\ell + \ell} \right)^i \left(\frac{1}{rx^\ell + \ell} \right)^j \right],$$

где $a_{ij} = a_{ij}(1)$.

Коэффициенты ряда для большого потенциала $\Gamma(x)$ могут быть найдены из соотношения

$$\Gamma(x) = \frac{1}{\ell} \ln \Xi(x),$$

из которого следует выражение для плотности

$$\rho = n / (N/r) = x (d\Gamma / dx),$$

и изотермической сжимаемости K_T

$$K_B T \rho K_T(x) = d\rho/d\Gamma = \frac{d\rho}{dx} / \frac{d\Gamma}{dx},$$

где K_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, n - число g -меров на решетке.

Значения a_{ij} получаются перечислением запрещенных контуров на сверхрешетке. Различные примеры расчета коэффициентов a_{ij} приведены в работе /9/.

В табл. 1 мы приводим значения a_{ij} до $i+j=8$ для димер-тримерной смеси.

Таблица

Коэффициенты разложения a_{ij} функции $\Xi(x)$ для димер-тримерной смеси

i \ j	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1	0	-1	0	-1	0	-2	0	-5
1	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	-3	0	-15	0	-69	0	-306		
3	1	0	9	2	55	20			
4	-9	0	-199	0	-2086				
5	9	0	239	50					
6	-56	0	-2609						
7	90	0							
8	-450								

Для исследования свойства функции $K_B T \rho K_T(x)$ можно пытаться аналитически продолжать оборванный ряд, которым она представлена. В случае ряда от одной переменной такое продолжение осуществляется с помощью паде-аппроксимации. Обобщением паде-аппроксимации применительно к рядам от двух переменных является предложенная Чисхолмом рациональная аппроксимация /11/.

Если $f(x,y)$ - функции двух переменных с формальным разложением в степенной ряд

$$f(x,y) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} x^{\alpha} y^{\beta},$$

то N -ая аппроксиманта Чисхолма представляется в виде

$$f_{N,N}(x,y) = \frac{P_N(x,y)}{Q_N(x,y)} = \frac{\sum_{\mu=0}^N \sum_{\nu=0}^N c_{\mu\nu} x^{\mu} y^{\nu}}{\sum_{\sigma=0}^N \sum_{\tau=0}^N b_{\sigma\tau} x^{\sigma} y^{\tau}}$$

Коэффициенты $c_{\mu\nu}$ и $b_{\sigma\tau}$ определяются из уравнений

$$\sum_{\sigma=0}^{\gamma} \sum_{\tau=0}^{\delta} b_{\sigma\tau} a_{\gamma-\sigma, \delta-\tau} - c_{\gamma\delta} (\gamma, \delta = 0, 1, 2, \dots, 2m, 1 \leq \gamma, \delta \leq 2m)$$

$$\sum_{\sigma=0}^{\gamma} \sum_{\tau=0}^{\delta} (b_{\sigma\tau} a_{\gamma-\sigma, \delta-\tau} + b_{\tau\sigma} a_{\delta-\tau, \gamma-\sigma}) = 0$$

$$(\gamma=1, 2, \dots, m, \gamma+\delta = 2m+1)$$

в предположении $a_{00} = 1$.

При таком определении обобщаются основные свойства и теоремы сходимости паде-аппроксимации. В случаях $x=0$ или $y=0$ аппроксиманта Чисхолма переходит в паде-аппроксиманту для ряда по степеням x или y . Примеры использования аппроксимации Чисхолма для исследования критических явлений можно найти в работах /14-16/.

Длина двойного ряда по степеням

$$v = \frac{x^3}{2x^3 + 3} \quad \text{и} \quad u = \frac{1}{2x^3 + 3} - \frac{1-2v}{3} \quad \text{для} \quad K_B T \rho K_T(x)$$

позволила вычислить три аппроксиманты Чисхолма. Приводим значения v , при которых знаменатели аппроксимант обращаются в ноль на действительной оси.

{1,1}	-0,3229	0,7485	-
{2,2}	0,0080	0,5381	-
{3,3}	0,0075	0,4848	0,2811

Первые две колонки указывают на сходимость полюсов к нулю и к 0,5, что соответствует $x \rightarrow \infty$ и $y \rightarrow \infty$. Полюс 0,2811, который появился в аппроксиманте {3,3}, по нашему мнению, может служить указанием на существование фазового перехода

в системе димер-тример. Кривая разделения фаз при этом имеет вид

$$\frac{x^3}{2x^3 + 3y^2} = 0,2811.$$

Полюс, указывающий на существование фазового перехода, был также получен при исследовании систем димер - г - мер для $3 < g \leq 18$.

Для проверки метода мы рассмотрели случай димер-димерной смеси, для которой имеется точное решение^{/1/}. При вычислении последовательных аппроксимант здесь получаются только два полюса на действительной оси со значениями

{1,1}	-0,6039	1,1039
{2,2}	0,0	0,5467
{3,3}	0,0	0,5141

Среди найденных особенностей нет полюсов, которые отвечали бы фазовому переходу при конечных значениях активностей, что согласуется с результатами работы^{/1/}.

Аналогичный результат был получен при исследовании рядов для смесей молекул одинаковой длины при значениях $2 < g \leq 7$. Техника аппроксимации применена для аналитического продолжения рядов для плотности. Ниже мы приводим графики аппроксимант {3,3} для различных смесей.

Из них видно, что в смесях димер-г - мер при увеличении г кривая $\rho(x)$ асимптотически приближается к ступенчатой функции и в пределе $g \rightarrow \infty$ можно ожидать, что плотность претерпевает скачок, характерный для фазовых переходов 1-го рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен метод получения рядов для термодинамических функций плотноупакованных смесей линейных полимеров. При исследовании рядов для $K_B T \rho K_T(x)$ с помощью техники рациональной аппроксимации обнаружено существование фазового перехода в системах димер-г - мер при $2 < g \leq 18$ и его отсутствие в системах полимеров одинаковой длины г при $2 \leq g \leq 7$. Исследование теми же методами рядов для плотности г - l смесей показало, что при $l \rightarrow \infty$

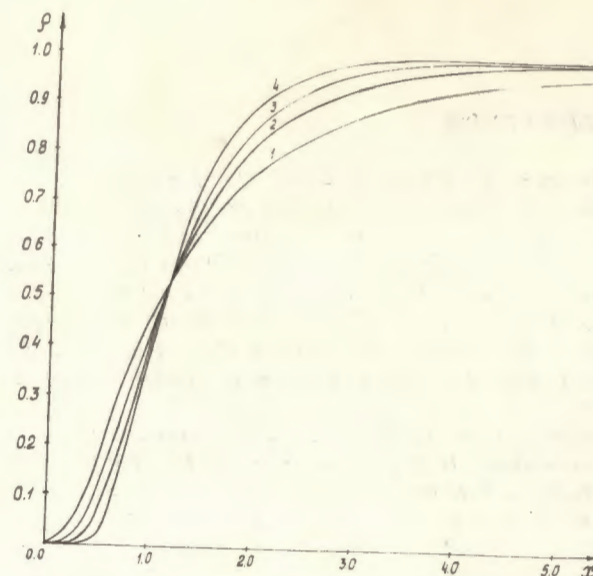


Рис. 1. Зависимость плотности от активности в смесях: /1/ - димер-тример; /2/ - димер-4-мер; /3/ - димер - 5-мер; /4/ - димер - 6-мер.

плотность асимптотически приближается к функции $\gamma(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq x \leq q_r \\ 1 & \text{при } x > q_r \end{cases}$, где q_r - константа.

С помощью техники перечислений запрещенных контуров удалось рассчитать коэффициенты a_{ij} разложения статсуммы в двойной ряд до $i+j=8$, а для $K_B T \rho K_T(x)$ соответственно до $i+j=7$. Максимальное число рассчитанных коэффициентов используется в вычислении аппроксиманты {3,3}, поэтому в работе вычислялись диагональные аппроксиманты, хотя известно, что последовательность $\{N, N+1\}$ аппроксимант для $K_B T \rho K_T(x)$ сходится лучше^{/2/}. Вычисление аппроксимант показало, что длина нашего ряда недостаточна для эффективного исследования критических явлений, в частности, для вычисления критических индексов, или для более точного определения критических значений активностей. Малая длина ряда также является причиной, по которой нам не удалось получить вывода о наличии или отсутствии фазового перехода в г-l смесях при $g \neq 2$ и $g \neq l$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kastelyn P.W. *Physica*, 1961, 27, p.1209.
2. Gaunt D.S. *Phys.Rev.*, 1969, 179, p.176.
3. Kaye R.D., Burley D.M. *Physica*, 1977, 87A, p.499.
4. Van Craen J., Bellemans A. *J.Chem.Phys.*, 1972, 56, p.2041.
5. Temperley M.N.V., Fisher M.E. *Phil.Mag.*, 1961, 6, p.1061.
6. Heilman G.J., Lieb E.H. *Comm.Math.Phys.*, 1972, 25, p.190.
7. Gruber C., Kunz H. *Comm.Math.Phys.*, 1971, 22, p.133.
8. Ковальский Я., Приезжев В.Б. ОИЯИ, P17-11171, Дубна, 1978.
9. Priezhev V.B. *JINR*, E17-11931, Dubna, 1978.
10. Гагунашвили Н.Д., Приезжев В.Б. ТМФ, 1979, 39, с.333.
11. Chisholm J.S.R. *Math.Comp.*, 1973, 27, p.841.
12. Chisholm J.S.R., Roberts D.E. *Proc.Roy. Soc.*, 1976, A351, p.585.
13. Chisholm J.S.R., Graves-Morris P.R. *Proc.Roy.Soc.*, 1975, A342, p.341.
14. Wood D.W., Griffiths H.P. *J.Phys.*, 1974, A7, p.L101.(Lett.).
15. Roberts D.E., Wood D.W., Griffiths J. *J.Phys.*, 1975, A8, p.1365.
16. Wood D.W., Fox P.F. *J.Phys.*, 1975, A8, p.1716.
17. Приезжев В.Б. ТМФ, 1976, 31, с.337.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 июля 1979 года.