

♀
ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

5494/2-81

9/4-81

P17-81-597

В.Б.Приезжев

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ДИМЕРАХ
НА ДЕКОРИРОВАННОЙ РЕШЕТКЕ АЛМАЗА

Направлено в ЖЭТФ

1981

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача о димерах возникла в связи с теоретическими попытками описать термодинамические свойства двухатомного газа, адсорбированного на поверхности^{/1/}. В этой задаче поверхность кристалла рассматривается как регулярная решетка, на которой каждая пара смежных узлов может быть занята одной двухатомной молекулой /димером/. Вследствие действия сил отталкивания между димерами ни в одном узле не может оказаться более одного атома. Зная активность z адсорбированных молекул, нужно найти статистическую сумму, т.е. перечислить все способы размещения на решетке заданного числа димеров.

Особое место в решеточной статистике занимает предельный случай $z \rightarrow \infty$, когда все узлы решетки покрыты димерами. В этом пределе задача была решена точно Кастеляйном, Темперли и Фишером^{/2,3/} сначала для квадратной, а затем и для произвольной плоской регулярной решетки^{/4/}. Вскоре Кастеляйн^{/5/} обнаружил связь между задачей о димерах и двумерной моделью Изинга. В работе^{/6/} приведена решетка, для которой задача о полном покрытии димерами эквивалентна общей модели свободных фермионов, включающей модель Изинга как частный случай. Рассматривая покрытия димерами регулярных решеток со сложной элементарной ячейкой, можно получить эквивалентное представление различных решеточных проблем^{/7/}. Таким образом, задача о димерах, помимо самостоятельного значения, может использоваться как инструмент при изучении важного класса моделей статистической физики; именно этим определяется интерес к трехмерным и многомерным обобщениям этой задачи.

В настоящее время имеется несколько эквивалентных методов решения задачи о димерах в двумерном случае, таких, как матричный метод^{/8/}, метод пфаффиана^{/4/}, метод Бакстера^{/9/} и др.^{/10/}. Ни один из них не был обобщен на трехмерный случай, поэтому для перечисления димерных конфигураций в этом случае обычно используется либо приближение Бете, либо различные методы разложения в ряд с последующим применением аппроксимации Падде^{/11,12/}. Величиной, характеризующей полное покрытие решетки димерами, является молекулярная свобода ϕ_N , определяемая как корень степени N из числа способов покрытия димерами решетки, состоящей из $2N$ узлов. Существование предела $\phi = \lim_{N \rightarrow \infty} \phi_N$ в двумерном случае следует непосредственно из точного решения, а для

высших размерностей доказано в работе Хаммерсли^{/13/}. Наиболее достоверные численные оценки ϕ для простой кубической решетки, Г.ц.к., О.ц.к., а также для решетки алмаза приведены в работе^{/12/}.

Методы разложения в ряд для получения ϕ аналогичны технике высокотемпературных разложений в спиновых моделях, а иногда и прямо основаны на ней^{/12/}. Эта техника служит одним из основных источников информации о фазовых переходах, поэтому для ее проверки, а также для выяснения степени аккуратности других приближенных методов в трехмерном случае важно найти пример, допускающий аналитическое решение.

В настоящей статье представлено точное решение задачи о димерах для одной трехмерной решетки, занимающей по координационному числу промежуточное положение между простой кубической решеткой и решеткой алмаза. Решение существенно опирается на некоторые комбинаторные факты, использованные ранее для оценок молекулярной свободы кубической решетки^{/14,15/}. В п.2 описана элементарная ячейка рассматриваемой решетки и сформулированы граничные условия. В п.3 даны термодинамический предел статистической суммы и численное значение ϕ . Следующий раздел посвящен выводу формул п.3 из более общих результатов работы^{/14/}. И в заключение обсуждаются термодинамические свойства модели.

2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Рассмотрим кубическую решетку L , заключенную в параллелепипед размером L_i в направлении оси ρ_i ($i=1,2,3$). Обозначим координаты узлов решетки целыми числами (x_1, x_2, x_3) $0 \leq x_i < L_i$. Приведенными координатами точки (x_1, x_2, x_3) назовем числа $[k_1, k_2, k_3]$, удовлетворяющие условию

$$k_i \equiv x_i \pmod{2}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Назовем подрешеткой A все точки L с приведенными координатами $[0, 0, 0]$ подрешеткой B - все точки с приведенными координатами $[1, 1, 1]$.

Димер, занимающий узел подрешетки A или B , может быть ориентирован относительно этого узла в одном из шести направлений. Пометим каждый такой димер стрелкой, направленной от конца димера, лежащего на узле подрешетки, к другому концу. Припишем каждому димеру, занимающему один из узлов A и ориентированному вдоль ρ_i , вес /активность/ v_i , а противоположно направленному димеру - вес v'_i . Димерам, занимающим узлы B и ориентированным вдоль ρ_i , припишем вес u'_i , а противоположно направленным - вес u_i . Остальным димерам /не касающимся ни узлов A , ни узлов B / припишем вес κ . Положим $v'_1 = v'_2 = u'_1 = u'_2 = 0$ или,

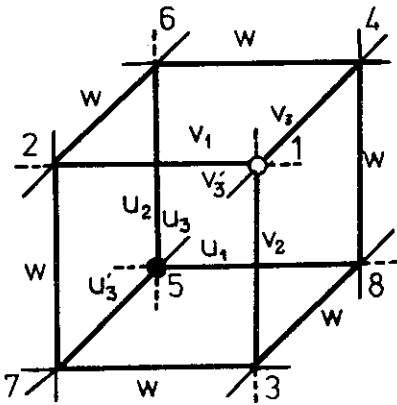


Рис.1

иными словами, удалим из кубической решетки все ребра, на которых димеры имеют вес v'_1, v'_2, u'_1, u'_2 . Элементарная ячейка решетки L^* , полученная в результате удаления этих ребер, изображена на рис.1.

Белым кружком обозначен узел подрешетки А в элементарной ячейке, черным - узел подрешетки В. Пунктиром обозначены отброшенные ребра исходной кубической решетки. Решетка алмаза /точнее, топологически эквивалентная ей/ получится, если в дополнение к отброшенным ребрам

убрать из L^* все ребра типа $\Gamma_{2,7}, \Gamma_{3,7}, \Gamma_{4,6}, \Gamma_{4,8}$. В таких случаях говорят, что решетка алмаза декорирована дополнительными ребрами.

Завершая постановку задачи, определим условия на границах решетки. Предполагая четность каждого из чисел L_1, L_2, L_3 , соединим узлы решетки L^* , находящиеся на противоположных границах параллелепипеда, подходящими ребрами так, чтобы получить периодические граничные условия. Впоследствии окажется, что из решетки L^* удобно удалить две вершины с координатами $(0,0,0)$ и $(1,1,1)$. Напомним, что решетка должна состоять из четного числа узлов $2N = L_1 \times L_2 \times L_3 - 2$ для того, чтобы ее можно было покрыть димерами.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Целью наших вычислений является статистическая сумма или производящая функция Λ_N . Приведем сначала ее определение в частном случае

$$v_1 = u_1 = x, \quad v_2 = u_2 = y, \quad v_3 = v'_3 = u_3 = u'_3 = z. \quad /1/$$

Тогда

$$\Lambda_N(x, y, z, w) = w^{N/2} \sum_{n,m=0}^{N/2} G(n, m) x^n y^m z^{(N/2)-n-m}, \quad /2/$$

где $G(n, m)$ - число всех способов полного покрытия решетки димерами, n из которых имеют вес x , m - вес y , а остальные $N/2 - n - m$ димера, покрывающих узлы подрешеток, - вес z .

Определим еще статсумму на один димер:

$$\lambda_N = (\Lambda_N)^{1/N}.$$

При больших N эта величина стремится к пределу:

$$\lambda(x, y, z, w) = w^{1/2} \exp \left\{ \frac{1}{4(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln F(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \right\}, \quad /3/$$

где

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma) = & 2x^2(1 + \cos\alpha) + 2y^2(1 + \cos\beta) + 4z^2(1 + \cos\gamma)^2 + \\ & + 2xy(1 + \cos\alpha + \cos\beta + \cos(\alpha - \beta)) + 2xz(1 + \cos\alpha)(1 + \cos\gamma) + \\ & + 4yz(1 + \cos\beta)(1 + \cos\gamma). \end{aligned} \quad /4/$$

Более детальное описание димерных конфигураций дает статсумма Λ_N ($v_1, v_2, v_3, v'_3, u_1, u_2, u_3, u'_3, w$). Ее определение отличается от /2/ тем, что функция G теперь зависит от числа димеров каждого сорта, указанного в аргументе Λ_N , а суммирование проводится по всем комбинациям этих чисел. В этом случае предел λ также имеет форму /3/ с функцией

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma) = & [v_1(1 + e^{i\alpha}) + v_2(1 + e^{i\beta}) + v_3(1 + e^{-i\gamma}) + v'_3(1 + e^{i\gamma})] \times \\ & \times [u_1(1 + e^{-i\alpha}) + u_2(1 + e^{-i\beta}) + u_3(1 + e^{i\gamma}) + u'_3(1 + e^{-i\gamma})]. \end{aligned} \quad /5/$$

По определению, молекулярная свобода ϕ совпадает с $\lambda(x, y, z, w)$ при единичном значении всех аргументов:

$$\phi = \lambda(1, 1, 1, 1).$$

В приближении Бете $\phi = 1,9549$. Точное значение ϕ получаем, вычисляя тройной интеграл в показателе экспоненты /3/. Численное интегрирование дает:

$$\phi = 1,97526\dots$$

В табл.1 для сравнения приведены результаты вычисления молекулярной свободы для некоторых других решеток. Как и следовало ожидать, значение молекулярной свободы для решетки L^* находится между ее значениями для простой кубической решетки и решетки алмаза, вычисленными с помощью техники разложений.

Таблица

	Решетки			
	квадратная	алмаз	кубическая	L*
Приближение Бете	1,6875*	1,6875	2,4113	1,9549
Метод разложений	1,7905	1,7019	2,4494	-
Точное значение	1,7916	-	-	1,9752

* Данные в первых трех столбцах взяты из работы /12/.

4. АЦИКЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИМЕРОВ НА КУБИЧЕСКОЙ РШЕТКЕ

Рассмотрим снова кубическую решетку L. При построении решетки L* каждый димер, у которого один из концов лежит на узле подрешетки, был снабжен стрелкой. Сопоставим теперь каждому димеру со стрелкой, выходящей из узла s_1 подрешетки A(B), участок пути $P_{s_1 s_2}$ от s_1 до ближайшего узла s_2 этой же подрешетки в направлении, указанном стрелкой. Конфигурация димеров, покрывающих узлы подрешетки, порождает на ней совокупность путей такую, что из каждого узла выходит один участок пути. Последовательность участков вида $P_{s_1 s_2} P_{s_2 s_3} \dots P_{s_{n-1} s_n}$ представляет собой путь из s_1 в s_n . Если точки s_1 и s_n совпадают, путь $P_{s_1 s_n}$ замкнут.

В работе /14/ вычислена Z_N -статсумма полных покрытий димерами кубической решетки L с дополнительным условием, чтобы димерные конфигурации не порождали на подрешетках A и B ни одного замкнутого пути.

Обозначим через $\{\omega\}$ совокупность переменных w, v_i, v'_i, u_i, u'_i ($i=1,2,3$). В этих обозначениях результат работы /14/ имеет вид:

$$Z_N(\{\omega\}) = w^{N/2} \exp\left\{ \frac{N}{4(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln A(\alpha, \beta, \gamma) B(\alpha, \beta, \gamma) d\alpha d\beta d\gamma \right\}, \quad /6/$$

где

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = v_1(1 + e^{i\alpha}) + v'_1(1 + e^{-i\alpha}) + \\ + v_2(1 + e^{i\beta}) + v'_2(1 + e^{-i\beta}) + v_3(1 + e^{i\gamma}) + v'_3(1 + e^{-i\gamma}),$$

$$\begin{aligned}
 V(\alpha, \beta, \gamma) = & u_1(1 + e^{-i\alpha}) + u'_1(1 + e^{i\alpha}) + \\
 & + u_2(1 + e^{-i\beta}) + u'_2(1 + e^{i\beta}) + u_3(1 + e^{-i\gamma}) + u'_3(1 + e^{i\gamma}). \quad /7/
 \end{aligned}$$

Для получения статсуммы /2/ достаточно устремить к нулю активности v'_1, v'_2, u'_1, u'_2 . Выражение /4/ получится, если кроме этого принять равенства /1/.

Условие отсутствия циклов, при котором вычислена Z_N выполняется для решетки L^* автоматически. Действительно, замкнутый путь, содержащий n_i шагов в направлении \vec{l}_i , должен содержать такое же число шагов в противоположном направлении, поэтому весовые множители v_i, u_i и v'_i, u'_i входят в статсумму парами. При $v'_1, v'_2, u'_1, u'_2 \rightarrow 0$ и при $N \rightarrow \infty$ вероятность любого конечного цикла стремится к нулю и Z_N переходит в Λ_N . К сказанному в этом параграфе необходимо сделать два замечания.

Поскольку из каждого узла подрешетки выходит ровно один участок пути, то требование отсутствия циклов не может быть выполнено, если не обеспечить "поглощения" путей в какой-нибудь точке. Именно с этой целью при определении модели в п.3 из решетки были удалены две точки (0,0,0) и (1,1,1), которые являются точками окончания путей на подрешетках А и В.

При вычислении статсуммы Z_N в работе /14/ не различались веса противоположно ориентированных димеров, т.е. предполагалось, что $v_i = v'_i$ и $u_i = u'_i$ для всех $i = 1, 2, 3$. Это ограничение снимается элементарно, и результат /6/, /7/, как и промежуточные выкладки, получается очевидным обобщением формул работы /14/.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термодинамические функции модели можно изучать с помощью статсуммы /3/ в зависимости либо от активностей $\{\omega\}$, либо от температуры, вводя соответствующие химические потенциалы $\mu = -kT \ln w = e^{-\mu/kT}$ и т.д./.. Непосредственно из выражения /5/ следует, что фазовый переход в модели отсутствует. Действительно, неаналитичность статсуммы возникает в том случае, если минимум подлогарифмического выражения в /3/ по α, β, γ обращается в нуль в критической точке. Из-за наличия множителей вида $(1 + e^{i\alpha})$ минимум $F(\alpha, \beta, \gamma)$ равен нулю при всех значениях активностей, и фазового перехода не происходит.

Полезно сопоставить этот факт с поведением двумерного аналога рассмотренной модели. На рис.2 изображены четыре узла квадратной /а/, декорированной гексагональной /б/ и гексагональной /в/ решеток. Узел подрешетки А обозначен кружком. Полагая активности всех горизонтальных димеров равными z , а всех вертикальных - y , напишем статсуммы для димерных покрытий этих решеток /5/:

$$/а/ \Lambda_N(y, z) = \exp \left\{ \frac{N}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [2y^2(1+\cos\beta) + 2z^2(1+\cos\gamma)] d\beta d\gamma \right\},$$

$$/б/ \Lambda_N(y, z) = \exp \left\{ \frac{N}{4(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [2y^4(1+\cos\beta)^2 + 4z^4(1+\cos\gamma)^2 + 4y^2z^2(1+\cos\beta)(1+\cos\gamma)] d\beta d\gamma \right\},$$

$$/в/ \Lambda_N(y, z) = \exp \left\{ \frac{N}{4(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [y^4 + 4z^4(1+\cos\gamma)^2 + 4y^2z^2\cos\beta(1+\cos\gamma)] d\beta d\gamma \right\}.$$

По указанной выше причине первые две статсуммы не имеют критических точек, в то время как третья статсумма дает критическую точку $y = 2z$, в окрестности которой $\Lambda_N^{1/N} \sim y^{3/2} [1 + a(2z-y)]$. Рассмотренная в статье модель является трехмерным обобщением модели /б/, в чем легко убедиться, полагая $x=0$ в выражении /4/. Естественно ожидать, что фазовый переход по активностям димеров должен происходить на решетке алмаза - обобщении гексагональной решетки /в/. В то же время фазовый переход на кубической решетке, подобно модели /а/, должен отсутствовать, если приписывать всем димерам, параллельным данной координатной оси, одинаковый вес. Однако вычисление в аналитическом виде статсумм димерных покрытий для простой кубической решетки и решетки алмаза представляется существенно более трудной задачей.

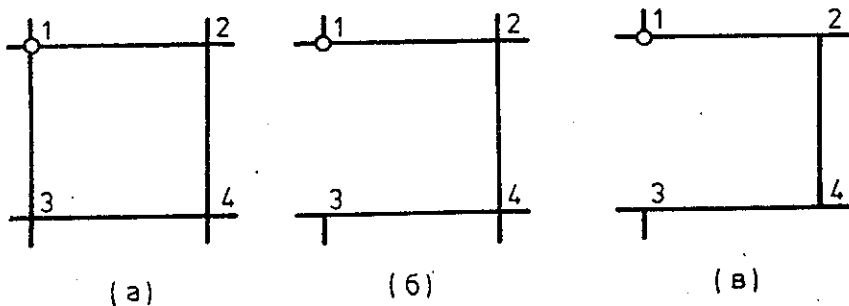


Рис. 2

ЛИТЕРАТУРА

1. Fowler R.H., Rushbrooke G.S. Trans.Faraday Soc., 1937, 33, p.1972.
2. Kasteleyn P.W. Physica, 1961, 27, p.1209.
3. Temperley H.N.V., Fisher M.E. Phil.Mag., 1961, 6, p.1061.
4. Монтролл Э.В. В сб.: Прикладная комбинаторная математика. "Мир", М., 1968, гл.4.

5. Kasteleyn P.W. J.Math.Phys., 1963, 4, p.287.
6. Fan C., Wu F.Y. Phys.Rev.B., 1970, 2, p.723.
7. Nagle J.F. Proc.R.Soc.Lond.A., 1974, 337, p.569.
8. Lieb E.H. J.Math.Phys., 1967, 8, p.2339.
9. Baxter R.J. Ann.Phys., 1972, 70, p.193.
10. Green H.S., Hurst C.A. Order Disorder Phenomenon. Interscience, New York, 1964.
11. Nagle J.F. Phys.Rev., 1966, 152, p.190.
12. Gaunt D.S. Phys.Rev., 1969, 179, p.174.
13. Hammersley J.M. Research Papers in Statistics Festschrift for J.Neyman, 1966, p.125.
14. Priezzhev V.N. J.Stat.Phys. (in print); ОИЯИ, P17-80-185, Дубна, 1980.
15. Priezzhev V.B. J.Stat.Phys. (in print); ОИЯИ, P17-80-86, Дубна, 1980.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 сентября 1981 года.