УДК 538.971

Влияние случайной геометрии поверхности на термодинамику монослоя адсорбции

А.Н. Хлюпин[1,2], О.Ю. Динариев [2]
[1] Московский физико-технический институт
[2] Московский научно-исследовательский центр Шлюмберже

Во многих физических задачах (адсорбция, термодинамика и перенос в тонких пленках, гетерогенные химические реакции) существует проблема учета влияния сложной геометрии поверхности на процессы, протекающие в системе. Физика и стохастическая геометрия работают, как правило, с различными объектами. Попытка связать случайную природу поверхности с равновесной термодинамикой адсорбированного флюида представлена в настоящей работе. Не смотря на довольно простой и естественный вид функций распределения, фигурирующих в модели, видится возможным обобщение рассматриваемого подхода на более сложные модели случайных полей, описывающие поверхность.

Введение

Предположим, что система состоит из N невзаимодействующих молекул распределенных по решетке из B ячеек, что представляет собой модель адсорбции на поверхности замкнутой поры, содержащий флюид (*модель адсорбции Ленгмюра*) [1]. Статистическая сумма в *G.C.E.* системы (монослой на стенках) в равновесии с термостатом (флюид в поре):

$$\Xi = \sum_{N=1}^{B} e^{N\mu/kT} Z_N$$

Где Z_N – статистическая сумма в *C.E.* N *не*взаимодействующих частиц $Z_N = \frac{B!\,j^N}{N!(B-N)!}$.; $j(T)$ – стат сумма взаимодействия одной молекулы со стенкой. Таким образом:

$$\Xi = \sum_{N=1}^{B} e^{N\mu/kT} \frac{B!\,j^N}{N!\,(B-N)!} = \left(1 + je^{\mu/kT}\right)^B, \qquad \ln \Xi = B \ln(1 + je^{\frac{\mu}{kT}})$$

Средняя плотность (равновесное удельное число частиц) определяет классическую изотерму Ленгмюра:

$$\rho \equiv \frac{\overline{N}}{B} = \frac{1}{B}\left(-\frac{\partial F}{\partial \mu}\right)_{T,B} = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,B} = \frac{je^{\frac{\mu}{kT}}}{1 + je^{\frac{\mu}{kT}}}$$

Поверхности бывают шероховатыми и даже фрактальными вплоть до масштабов молекулярного уровня [2]. С развитием компьютерных методов исследования стало возможным изучать случайную геометрию поверхности порового пространства трехмерных моделей, например, методами фрактального анализа [3]. Учет этих особенностей в модели адсорбции позволил развить адсорбионные методы измерения площади таких поверхностей в духе определения размерности по Хаусдорфу-Безиковичу, осаждая на исследуемую поверхность молекулы разных размеров и «подсчитывая» их колличество путем измерения адсорбционных изотерм. В фундаментальных работах в этом направлении [4] рассмотрены площади поверхностей, определенные по изотермам адсорбции, что позволяет сделать вывод об их фрактальности с фрактальной размерностью, заключенной в диапазоне $2 \leq D \leq 3$.

При интерпретации таких изотерм учет свойств случайной поверхности происходит за счет изменения эффективной площади, не меняя при этом *удельных* термодинамических величин. Представляется важным учет влияния случайной геометрии (описываемой случайным полем) на термодинамику неидеальных жидкостей и газов, образующих монослой. Рядом авторов были получены результаты для взаимодействующего на поверхности флюида в тех или иных предположениях о неоднородности поверхности, однако все такие модели описывают геометрию с той или иной степенью упрощения.

Имеются свидетельства того, что поверхности многих реальных веществ могут быть описаны случайными полями, вероятостные распределения которых неинвариантны по отношению к изменениям масштаба. Влияние параметров такой сложной геометрии может значительно сказаться на термодинамических свойствах взаимодействующего на поверхности монослоя особенно для сильно неоднородных случайных поверхностей. В случае нескольких характерных масштабов или отсутствии масштабной инвариантности рспределений, описывающих поверхность, влияние геометрии может быть разным в зависимости от характерного размера молекул адсорбированного вещества.

В данной работе развивается подход использования случайных полей порожденных как геометрией случайной поверхности, так и свойствами флюида, для описания равновесной термодинамики образуемого монослоя. Рассмотрена простая модель случайной поверхности, однако сам подход может быть применен для анализа сложных моделей случайных полей (особый интерес представляет исследование фрактальных случайных поверхностей). Для усреднения термодинамических величин по распределениям случайных полей рассмотрен метод реплик, хорошо известный в теории систем с «замороженным» беспорядком (*quenched disorder systems*). В таких моделях характерные времена изменения случайных переменных значительно превосходят характерное время изменения состояния рассматриваемой термодинамической системы (теория стекол, модель Изинга со случайным внешним полем) [5,6,7,8]. Вжной особенностью такого подходя является рассмотрение случайных гамильтонианов, порожденных случайностью как внешнего поля, так и межчастичных взаимодействий.

Модель решеточного газа на случайной поверхности

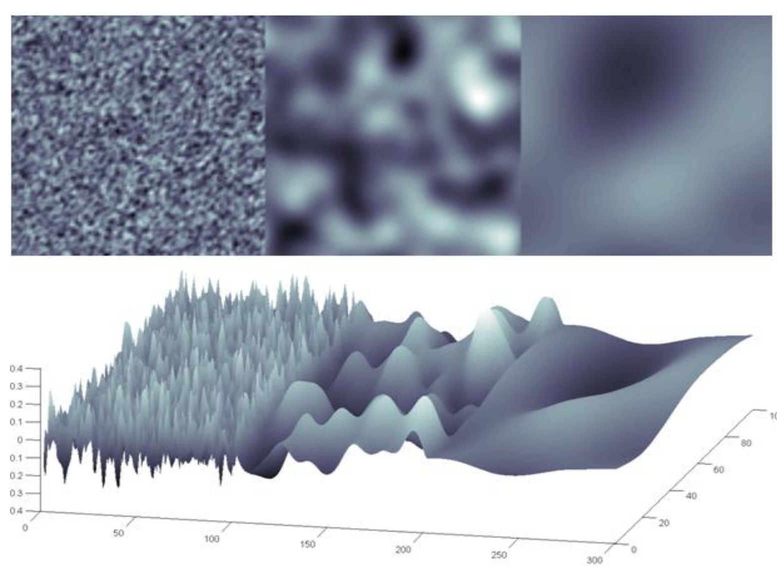

Рис. 1. Примеры случайных полей, описывающих поверхность

Рассмотрим монослой адсорбированных молекул газа на случайной поверхности (см. рис. 2). Еще в классической работе Ли и Янг рассмотрели в качестве модели газа решетку, которая получается, если объем разделить на B равных частей. Парный потенциал взаимодействия в такой модели (в случае быстрого затухающего хвоста) может быть приближен следующти потенциалом на решетке:

$$u(i,j) = \begin{cases} \infty, & \rho(i,j) = 0 \\ -\varepsilon, & 0 < \rho(i,j) \le r_{int} \\ 0, & else \end{cases}$$

Такой потенциал взаимодействия удовлетворяет условию отталкивания между частицами на малых расстояниях, притяжению на промежуточных и отсутствию взаимодейстия на достаточно больших расстояниях (см. подробнее [9]).

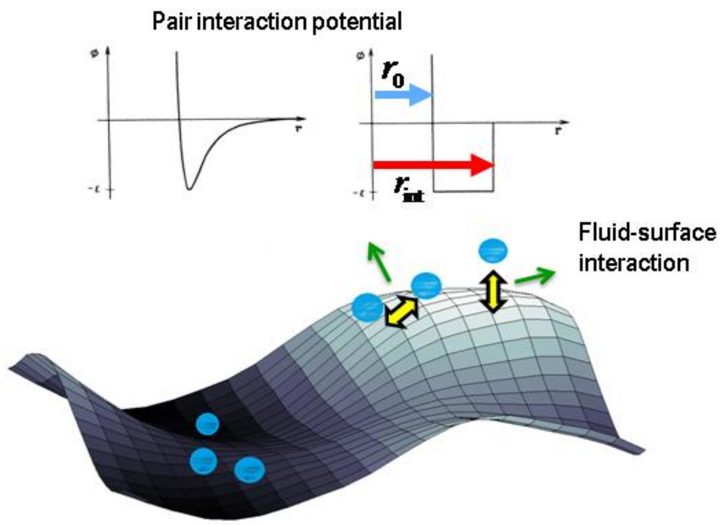

Рис. 2. Взаимодействие молекул на поверхности

Чтобы задать пары взаимодействующих молекул на случайной поверхности определим матрицу смежности $a_{ij} = 1$, если расстояние между позициями i, j на поверхности меньше r_{int} (но больше 0) и $a_{i,j} = 0$ в противном случае. Таким образом a_{ij} – симметричная случайная матрица со значениями из $\{0,1\}$ размерности $N \times N$, где N – полное число возможных позиций для молекул газа на поверхности. Сопоставим каждой ячейке скалярную функцию $\phi(i) = 1$, если ячейка занята молекулой газа и $\phi(i) = 0$ в противном случае, причем в каждой ячейке не может находится более одного атома (так как в этом случае $u = \infty$). Обозначим потенциал взаимодействия молекулы газа со стенкой $-h_s$, Тогда гамильтониан системы из фиксированного числа частиц K на поверхности имеет вид:

$$H_K(\boldsymbol{\phi}) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon}{2}\sum_{i,j} a_{ij}\phi(i)\phi(j) - \sum_{i=1}^{N} h_s\phi(i) \\ \sum_{i=1}^{N}\phi(i) = K \end{cases}$$

Тогда статистическая сумма для переменного числа частиц (в большом каноническом ансамбле) при взаимодействии с газом в пространстве замкнутой поры с хим. потенциалом μ:

$$\Xi = \sum_{K} \sum_{\phi(1)} \dots \sum_{\phi(N)} \exp\{-\beta[-\mu K + H_K(\boldsymbol{\phi})]\}$$

Совершим линейное преобразование $\phi(i) = \frac{s_i+1}{2}$ и будем рассматривать гамильтониан со скалярным полем $s_i = \pm 1$. При этом для произвольного распределения $\boldsymbol{s}$ полное число частиц $K = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(1+s_i)$. Такое преобразование (использование эквивалентности модели Изинга и ячеечной модели газа) позволяет записать статистическую сумму в каноническом ансамбле для поля $\boldsymbol{s}$, что упрощает вычисления:

$$\Xi = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \exp\left\{-\beta\left[-\mu \sum_{i=1}^{N} \frac{s_i+1}{2} - \frac{\varepsilon}{8}\sum_{i,k=1}^{N} a_{ik}(s_i+1)(s_k+1) - \frac{h_s}{2}\sum_{i=1}^{N}(s_i+1)\right]\right\}$$

Таким образом статистическая сумма может быть представлена как $\Xi = Tr\, e^{-\beta H^{eff}(\boldsymbol{s})}$ с эффективным гамильтонианом:

$$H^{eff}(\boldsymbol{s}) = -\frac{J}{2}\sum_{i,k=1}^{N} a_{ik}s_i s_k - J\sum_{i=1}^{N} s_i \sum_{k=1}^{N} a_{ik} - \left(\frac{h_s+\mu}{2}\right)\sum_{i=1}^{N} s_i - \frac{J}{2}\sum_{i,k=1}^{N} a_{ik} - N\left(\frac{\mu+h_s}{2}\right)$$

Где мы сделали замену $J = \frac{\varepsilon}{4}$. Случайные величины $\xi_i \equiv \sum_k a_{ik}$ с одной стороны представляют собой сумму элементов в i-ой строке матрицы смежности, а с другой определяют количество позиций (с характерным размером молекулы) на случайной поверхности лежащих в радиусе действия потенциала от фиксированной i-ой, т. е. число частиц взаимодействующей с ней. Мы ограничимся достаточно простой и естественной моделью и будем считать все ξ_i независимыми случайными величинами с одинаковым нормальным распределением $f_\xi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(\frac{-(x-a)^2}{2\sigma^2}\right)$.

Применяемая модель, кажется, может неплохо описывать определенные типы поверхностей, но должна быть расширена для описания стохастических фрактальных поверхностей, а именно следует более детально рассмотреть совместные распределения поля $\boldsymbol{\xi}$, определяемого как поверхностью, так и свойствами флюида. Четвертые член в выражении для эффективного потенциала представляет собой сумму большого числа независимых случайных величин $\sum_{i=1}^{N}\xi_i$ и в термопределе сходится к Na (почти всюду). Представив случайные величины через нормальные $\xi_i = a + \sigma h_i$, $h_i \sim N(0,1)$ и преобразуя для удобства некоторые константы: $h_0 = Ja + \frac{h_s+\mu}{2}, c = \frac{h_s+\mu+Ja}{2}$ получим итоговое выражение для гамильтониана, содержащее случайное поле $\boldsymbol{h}$ и матрицу a_{ij}:

$$H^{eff}(\boldsymbol{s}) = -\frac{J}{2}\sum_{i,k=1}^{N} a_{ik}s_i s_k - h_o\sum_{i=1}^{N} s_i - J\sigma\sum_{i=1}^{N} s_i h_i - Nc$$

Случайные гамильтонианы такого типа естественно возникают в теории стекол (см. классические работы [5,6]), где рассмотрен гамильтониан со случайным взаимодействием между частицами:

$$H = -\frac{1}{2}\sum J_{ij}s_i s_j,\ P(J_{ij}) \sim N(J_0, J)$$

А так же в модели Изинга в случайном внешнем поле [7]:

$$H = -\frac{J}{N}\sum s_i\, s_j - \sum_i h_i s_i\,,\ P(h_i) \sim N(0,\sigma)$$

Случайный гамильтониан в нашей модели является, своего рода, объединением этих моделей, он содержит как член отвечающий за случайные взаимодействия (элементы матрицы смежности), так и действие случайного внешнего поля. Основной задачей, которую предстоит решить, является вычисление омега потенциала, усредненного по распределению случайных полей $\boldsymbol{\xi}$.

$$\Omega \equiv \langle \widetilde{\Omega} \rangle_{\xi} = \int \widetilde{\Omega}(\boldsymbol{\xi})\rho(\boldsymbol{\xi})d\boldsymbol{\xi} = -kT \int d\boldsymbol{\xi}\rho(\boldsymbol{\xi}) \left[\log \int \left(\prod ds\right) e^{-\beta H(\boldsymbol{s},\boldsymbol{\xi})}\right]$$

Так как зачастую интегрирование по распределению случайных полей представляет собой гауссовы интегралы (случайные поля входят в показатель экспоненты линейно в Гиббсовском ансамбле), а так же точное вычисление статистической суммы возможно только для узкого круга задач, то имеет смысл смена порядка интегрирования по случайным полям и по внутренним степеням свободы s. На прямую сделать это не всегда возможно, поэтому для осуществления этой процедуры применяют технику реплик, основанную на следующем представлении логарифма: $\log Z = \lim\limits_{n\to 0} \frac{Z^n - 1}{n}$. Вводя n независимых реплик системы возможно усреднить их стат. сумму $\langle Z^n \rangle$ и вычислить омега потенциал взяв линейный член разложения по n : $\langle \log \mathrm{Z} \rangle = \lim_{n\to 0} \frac{\langle Z^n \rangle - 1}{n}$. Отметим что флуктуации менее интересны, но также могут быть вычеслены разлогая $\langle Z^n \rangle$ до второго порядка:

$$\langle \log^2 \mathrm{Z} \rangle = 2 \lim_{n\to 0} \left\{ \frac{1 - \langle Z^n \rangle + N \dfrac{\partial \langle Z^n \rangle}{\partial n}}{n^2} \right\}$$

Наш гамильтониан содержит два типа случайности, будем производить вычисления в предположении их независимости , т.е. их совместная плотность вероятности факторизуется, α – индекс реплики:

$$\langle Z^n \rangle_{\xi,\eta} = \int \int d\eta d\xi \; \rho_1(\xi)\, \rho_2(\eta) \int \prod_{\alpha=1}^{n} \left(\prod_{i=1}^{N} ds_i^{\alpha} \right) e^{-\beta[H(\xi,s) + H(\eta,s)]}$$
$$= Tr_{\alpha} \left\{ \int d\xi \; \rho_1(\xi) e^{-\beta H(\xi,s)} \int d\eta \; \rho_2(\eta) e^{-\beta H(\eta,s)} \right\}$$

Статистическая сумма для n реплик системы выглядит следующим образом:

$$Z^n = Tr_{\alpha} \exp \left\{ \sum_{\alpha=1}^{n} \left[\frac{J\beta}{2} \sum a_{ik} s_i^{\alpha} s_j^{\alpha} + h_0 \beta \sum s_i^{\alpha} + \beta J \sigma \sum s_i^{\alpha} h_i + \beta N c \right] \right\}$$
$$= e^{Nn\beta c} Tr_{\alpha} \left\{ \exp\left[\sum_{\alpha} \frac{J\beta}{2} \sum_{i,j} a_{ik} s_i^{\alpha} s_j^{\alpha} \right] \exp\left[\beta J \sigma \sum_{\alpha} \sum_{i} s_i^{\alpha} h_i \right] \exp\left[\sum_{\alpha} h_0 \beta \sum_{i} s_i^{\alpha} \right] \right\}$$

Будем теперь последовательно осреднять первый и второй сомножители, содержащие случайные поля по их распределениям вероятности. Поскольку матрица a имеет довольно сложную структуру, а знаем мы априорно лишь распределение суммы ее элементов в каждой строке (ξ_i), то предложим простую вероятностную модель для аппроксимации распределения ее элементов:

$$\rho(\|\boldsymbol{a}\|) = \prod_{i,j} \left[\delta(a_{ij} - 1)p + \delta(a_{ij})(1-p) \right], \qquad p = \frac{a}{N}$$

Таким образом вычислим интеграл от первого сомножителя по этому распределению:

$$\int \exp\left[\sum_\alpha \frac{J\beta}{2}\sum_i a_{ik} s_i^\alpha s_j^\alpha\right]\prod_{i,j} d\rho(a_{ij}) = \prod_{i\neq j}\int e^{a_{ij}\frac{J\beta}{2}\sum_\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha}\left[\delta(a_{ij}-1)p + \delta(a_{ij})(1-p)\right] da_{ij}$$
$$= \prod_{i\neq j}\left(p\exp\left[\frac{J\beta}{2}\sum_\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha\right] + 1 - p\right)$$

Выражение в скобках при достаточно высоких температурах ($kT \gg J$) экспоненту можно разложить до первого порядка по $J\beta$, что в свою очередь является разложением в термопределе ($N \gg 1$) от $\exp\left(\frac{J\beta p}{2}\sum_\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha\right)$. Ограничимся в данной работе первым порядком (что эквивалентно аппроксимации среднего поля), в результате для первого сомножителя получаем:

$$\prod_{i\neq j}(\dots) = \exp\left[\frac{J\beta p}{2}\sum_{i\neq j}\sum_\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha\right]$$

Проинтегрируем теперь второй сомножитель в статистической сумме для реплик по распределению случайного поля $\boldsymbol{h}$, который раскладывается в произведение гауссовых интегралов:

$$\int\prod_i\left(dh_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-h_i^2}{2}}\right)\exp\left[\beta J\sigma\sum_\alpha\sum_i s_i^\alpha h_i\right] = \prod_i \int dh_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-h_i^2}{2} + h_i\beta J\sigma\sum_\alpha s_i^\alpha} = \exp\left[\sum_i \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_i^\alpha\right)^2\right]$$

Где сделана замена $\gamma = J\beta\sigma$. Раскрывая квадрат в последних скобках, получившееся выражение можно интерпретировать как эффективное взаимодействие между репликами. Таким образом статистическая сумма для n реплик системы усредненная по распределениям случайных полей имеет вид:

$$\langle Z^n\rangle = e^{Nn\beta c} Tr_\alpha\left\{\exp\left[\frac{J\beta p}{2}\sum_{i\neq j}\sum_\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha\right]\exp\left[\sum_i\left(h_0\beta\sum_\alpha s_i^\alpha + \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_i^\alpha\right)^2\right)\right]\right\}$$

Полученное выражение с точностью до констант модели и взаимодействия с постоянным полем аналогично выражению полученному для модели ферромагнетика в случайном поле (см. выражение A4 в работе [7])

$$\langle Z^n\rangle = e^{Nn\beta(c-\frac{pJ}{2})} Tr_\alpha\left\{\exp\left[\frac{J\beta p}{2}\sum_\alpha\left(\sum_i s_i^\alpha\right)^2 + h_0\beta\sum_{\alpha,i} s_i^\alpha + \sum_i \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_i^\alpha\right)^2\right]\right\}$$

Совершим преобразование Хаббарда-Стратоновича:

$$\exp\left[\frac{J\beta p}{2}\sum_\alpha\left(\sum_i s_i^\alpha\right)^2\right] = \prod_{\alpha=1}^n e^{\frac{J\beta p\left(\sum_i s_i^\alpha\right)^2}{2}} = \prod_{\alpha=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx_\alpha \exp\left[-\frac{x_\alpha^2}{2} + (pJ\beta)^{1/2} x_\alpha \sum_{i=1}^N s_i^\alpha\right]$$
$$= \int\prod_{\alpha=1}^n\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}dx_\alpha\right)\exp\left[-\sum_\alpha \frac{x_\alpha^2}{2} + (pJ\beta)^{1/2}\sum_{i=1}^N\sum_\alpha s_i^\alpha x_\alpha\right]$$

Таким образом:

$$\langle Z^n\rangle = e^{Nn\beta(c-\frac{pJ}{2})}\prod_{\alpha=1}^n\left(\int\frac{1}{\sqrt{2\pi}}dx_\alpha\right)\exp\left[-\sum_\alpha\frac{x_\alpha^2}{2}\right] Tr_\alpha\prod_{i=1}^N \exp\left[(pJ\beta)^{1/2}\sum_\alpha s_i^\alpha x_\alpha + h_0\beta\sum_\alpha s_i^\alpha + \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_i^\alpha\right)^2\right]$$

Заметим, что $Tr\,(\prod_{i=1}^{N}\exp[\dots]) = \prod_{i=1}^{N} Tr\exp[\dots] = (Tr\exp[\dots])^{N} = \exp(N\ln Tr\exp[\dots])$

$$\langle Z^n\rangle = e^{Nn\beta\left(c-\frac{pJ}{2}\right)}\prod_{\alpha=1}^{n}\left(\int\frac{1}{\sqrt{2\pi}}dx_\alpha\right)\exp\left\{-\sum_\alpha\frac{x_\alpha^2}{2}\right.$$
$$\left.+N\ln Tr\left(\exp\left[(pJ\beta)^{\frac{1}{2}}\sum_\alpha s_\alpha x_\alpha + h_0\beta\sum_\alpha s_\alpha + \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_\alpha\right)^2\right]\right)\right\}$$
$$= e^{Nn\beta\left(c-\frac{pJ}{2}\right)}\prod_{\alpha=1}^{n}\left(\int\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}}dx_\alpha\right)\exp\ N\left\{-\sum_\alpha\frac{x_\alpha^2}{2}\right.$$
$$\left.+\ln Tr\left(\exp\left[(pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}\sum_\alpha s_\alpha x_\alpha + h_0\beta\sum_\alpha s_\alpha + \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_\alpha\right)^2\right]\right)\right\}$$

Основной вклад в интегралы типа $\int\exp[Nf(x)]dx$ в термодинамическом пределе $N \gg 1$ дают окрестности точки максимума $f(x)$. Так как все реплики входят в выражение для статистической суммы симметрично, то в точке максимума все x_α равны : $x_1 = x_2 = \cdots = x_n \equiv y$.

$$\langle Z^n\rangle = e^{Nn\beta\left(c-\frac{pJ}{2}\right)}e^{-Nn\frac{y^2}{2}}Tr(\dots)^N$$

$$Tr(\dots) = Tr\exp\left[(pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}\sum_\alpha s_\alpha y + h_0\beta\sum_\alpha s_\alpha + \frac{\gamma^2}{2}\left(\sum_\alpha s_\alpha\right)^2\right]$$

Совершим еще раз преобразование Хаббарда-Стратоновича $e^{\frac{\gamma^2}{2}(\sum_\alpha s_\alpha)^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{-\frac{x^2}{2}+\gamma\sum_\alpha s_\alpha x}$

$$Tr(\dots) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}Tr\prod_{\alpha=1}^{n}e^{s_\alpha\left(\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}\left(2\cosh\left[\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right]\right)^n$$

Вычислим омега потенциал разложив выражение для статистической суммы до первого порядка по n:

$$\Omega = -kT\lim_{n\to 0}\frac{1}{n}[\langle Z^n\rangle - 1]$$
$$= -kT\lim_{n\to 0}\frac{1}{n}\left[e^{Nn\beta\left(c-\frac{pJ}{2}\right)}e^{-Nn\frac{y^2}{2}}\exp\left[N\ln\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}\left(2\cosh\left[\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right]\right)^n\right]\right.$$
$$\left.-1\right]$$

Для выражения в степени экспоненты:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}\left(2\cosh\left[\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right]\right)^n$$
$$= 1 + n\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}\ln 2\cosh\left[\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right] + O(n^2)$$

$$\Omega = -kTN\left[-\frac{y^2}{2} + \beta\left(C - \frac{Jp}{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int dx e^{\frac{-x^2}{2}}\ln 2\cosh\left(\gamma x + h_0\beta + (pJ\beta N)^{\frac{1}{2}}y\right)\right]$$

Введем для удобства переменную $t = y(\beta pJN)^{-1/2}$ и производя обратные замены ранее введенных переменных через параметры модели, пренебрегая членами, исчезающими в термодинамическом пределе, получим выражение для удельного потенциала:

$$\frac{\Omega}{N} = t^2\frac{aJ}{2} - \frac{Ja + h_s + \mu}{2} - \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}}\int dxe^{\frac{-x^2}{2}} \ln 2\cosh\left(\beta\left[J\sigma x + taJ + Ja + \frac{h_s+\mu}{2}\right]\right)$$

Где t является решением трансцендентного уравнения, полученного из условия минимума свободной энергии (могло быть также получено ранее при максимизации подынтегрального выражения в интегралах по репликам):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int dxe^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \tanh\beta\left[Jx + taJ + Ja + \frac{h_s+\mu}{2}\right]$$

Так как мы изучаем равновесную термодинамику адсорбированного монослоя на случайной поверхности, то удельная плотность молекул в адслое может быть выражена через полученные функции:

$$\rho \equiv \frac{\langle\phi(i)\rangle}{N} = -\frac{1}{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma}\int dxe^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \tanh\beta\left[Jx + taJ + Ja + \frac{h_s+\mu}{2}\right] = \frac{1}{2}(1+t)$$

Что соответствует сделанному линейному преобразованию взаимодействующего скалярного поля $\phi(i) = \frac{s_i+1}{2}$. Получив аналитическое выражение для омега потенциала, все термодинамические функции системы могут быть получены в аналитической форме [9]. Отметим некоторые следствия.

Изотерма Ленгмюра

Рассмотрим случай $J = 0$. Удельная плотность молекул в этом случае имеет вид:

$$\rho = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma}\int dxe^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \tanh\beta\left[\frac{h_s+\mu}{2}\right] = \frac{1 + \tanh\beta\left[\frac{h_s+\mu}{2}\right]}{2} = \frac{e^{\beta(h_s+\mu)}}{e^{\beta(h_s+\mu)} + 1}$$

Вводя статистическую сумму взаимодействия одной молекулы со стенкой $j = e^{\beta h_s}$, получим обычный вид изотермы Ленгмюра, как и следовало ожидать исключая из модели взаимодействие: $\rho = \frac{je^{\frac{\mu}{kT}}}{1+je^{\frac{\mu}{kT}}}$.

Смещение критической температуры T_c

Будем теперь рассматривать случай со взаимодействием ($J \neq 0$), на случайной поверхности ($\sigma > 0$). Анализируя трансцендентное уравнение на t, можно, как в теории среднего поля, получить условия, при которых решения начинают ветвиться. Уравнение на критическую температуру может быть получено из равенства единице производной от правой части уравнения на t в нуле:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int dxe^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \tanh\beta[Jx + taJ]\right)\Bigg|_{t=0} = 1$$

$$\Theta \equiv kT_c = \frac{aJ}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int dxe^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{Jx}{kT_c}\right)}$$

Вводя безразмерную величину $\tau = \frac{\sigma}{a}$, определяющей меру случайности:

$$\Theta = \frac{J}{\sqrt{2\pi}\tau}\int dx e^{\frac{-x^2}{2a^2\tau^2}} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{Jx}{\Theta}\right)}$$

Это трансцендентное уравнение для фиксированного потенциала взаимодействия J можно решить численно (см. рис. 3).

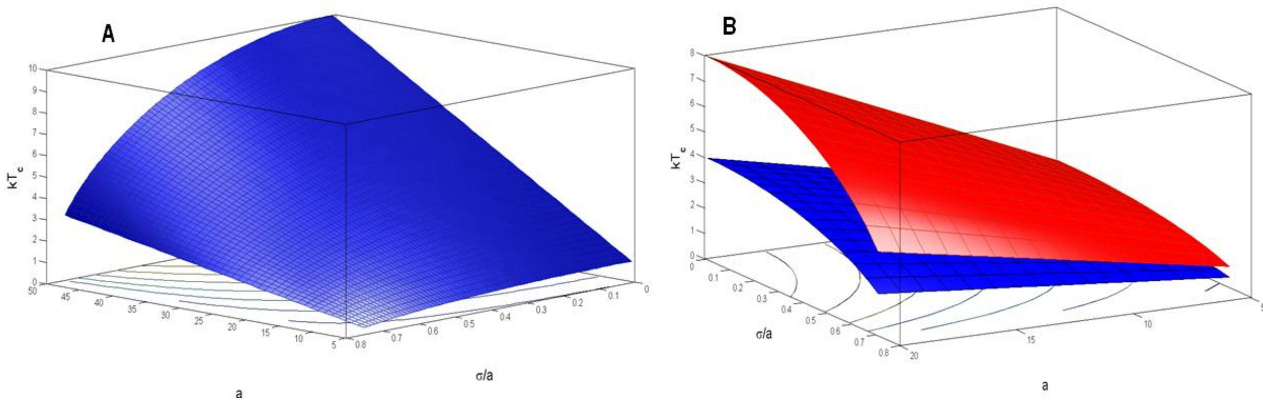

Рис. 3. Зависимость критической температуры Tc от a, σ для потенциала взаимодействия ε=-0.8 (A) и для двух различных потенциалов ε=-0.8 (blue), ε=-1.6 (red) (B)

Литература

[1] Hill, T.L., An Introduction to Statistical Thermodynamics. Reading, MA: Addison-Wesley, 1960

[2] Feder J. Fractals. New York, - New York: Plenum, 1988. – P. 283.

[3] Хлюпин А.Н., Динариев О.Ю. Фрактальный анализ трехмерной микроструктуры пористых материалов //Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – №. 6

[4] Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces //Nature. – 1984. – Т. 308. – №. 5956. – С. 261-263.

[5] Edwards S. F., Anderson P. W. Theory of spin glasses //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1975. – Т. 5. – №. 5. – С. 965.

[6] Sherrington D., Kirkpatrick S. Solvable model of a spin-glass //Physical review letters. – 1975. – Т. 35. – №. 26. – С. 1792.

[7] Schneider T., Pytte E. Random-field instability of the ferromagnetic state //Physical Review B. – 1977. – Т. 15. – №. 3. – С. 1519.

[8] Itoi C., Mukaida H., Sakamoto Y. Replica method for wide correlators in Gaussian orthogonal, unitary and symplectic random matrix ensembles //Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1997. – Т. 30. – №. 16. – С. 5709.

[9] Дайсон Ф. и др. Устойчивость и фазовые переходы. –М.: Мир, 1973. – 370 с.