

УДК 531.19

**Я. Г. Грода**, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ НА ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦИОННОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ**

Рассмотрен процесс диффузии решеточного флюида с дополнительным взаимодействием в седловой точке на объемноцентрированной кубической решетке. Предложена методика получения аналитического выражения для оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида. Определен кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида с притяжением (отталкиванием) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке. Результаты аналитических расчетов сопоставлены с данными компьютерного моделирования диффузионного процесса в исследуемой системе по методу Монте-Карло.

The diffusion process of the lattice fluid with additional interaction in the saddle point on a body-centered cubic lattice is considered. The technique of obtaining an analytic expression for the jump diffusion coefficient of the lattice fluid is proposed. The jump diffusion coefficient of the system with nearest neighbor attractive (repulsive) interaction and interaction in the saddle point of the same energy is calculated. The analytical results are compared with Monte Carlo simulation data.

**Введение.** Как было показано ранее, для решеточных флюидов на плоских квадратной [1] и треугольной [2] и простой кубической [3] решетках при исследовании процесса диффузии решеточного флюида может быть рассмотрена модель, в которой наряду с взаимодействием частиц, занимающих ближайшие соседние узлы, может быть учтено взаимодействие частиц, находящихся в так называемой седловой точке, которая совпадает с вершиной межузлового барьера, с их ближайшими соседями. Учет этого дополнительного взаимодействия вызывает изменение эффективного межузлового барьера и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы [4].

Для оценки коэффициентов диффузии решеточных флюидов на всех указанных выше решетках в работе [1] было предложено так называемое суперпозиционное приближение, суть которого состоит в непосредственном учете лишь парных (бинарных) корреляций в заполнении ближайших соседних узлов. Все корреляционные функции более высоких порядков определяются посредством произведения соответствующих парных.

В настоящей работе приводятся результаты применения указанного подхода к случаю диффузии решеточного флюида на объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетке.

**Модель.** Модель представляет собой систему из  $n$  частиц, расположенных в узлах регулярной ОЦК-решетки, содержащей  $N$  узлов. Каждый узел может либо быть занят частицей, либо быть вакантным. Состояние узла  $i$  определяется числом заполнения  $n_i = 1$  или  $n_i = 0$  в зависимости от того, занят узел частицей или вакантен. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено.

Находящаяся в узле  $O$  частица может взаимодействовать с энергией  $J$  с частицами, занимающими ближайшие соседние узлы, т. е. узлы

$a, b, c, d, e, f, g$  и  $h$  (рис. 1). При ее последующем переходе в узел  $a$  при прохождении седловой точки  $\Sigma$  которая расположена в середине связи  $Oa$  она также взаимодействует с энергией  $J_\Sigma$  с узлами  $b, d, e, \alpha, \beta$  и  $\gamma$ .

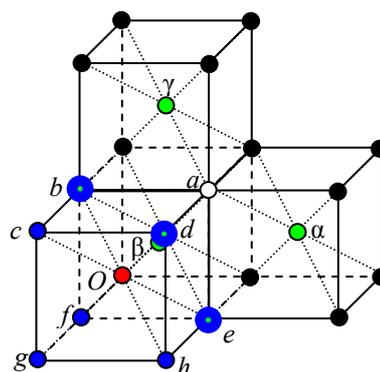


Рис. 1. Простая кубическая решетка:  
узлы  $a, b, c, d, e, f, g$  и  $h$  –  
ближайшие соседи узла  $O$ ;  
узлы  $b, d, e, \alpha, \beta$  и  $\gamma$  –  
ближайшие соседи седловой точки

Таким образом, преодолеваемый частицей активационный барьер

$$E_a = E(\Sigma) - E(0), \quad (1)$$

где  $E(\Sigma)$  – энергия частицы в седловой точке,

$$E(\Sigma) = E_0 + J_\Sigma(n_b + n_d + n_e + n_\alpha + n_\beta + n_\gamma),$$

здесь  $E_0$  – исходная высота межузельного барьера;  $E(0)$  – начальная энергия частицы, вычисляемая по формуле

$$E(0) = J(n_b + n_c + n_d + n_e + n_f + n_g + n_h).$$

Это позволяет представить активационный барьер в следующем виде:

$$E_a = E_0 - J(n_c + n_f + n_g + n_h) +$$

$$+J_{\Sigma}(n_{\alpha} + n_{\beta} + n_{\gamma}) - \Delta(n_b + n_d + n_e), \quad (2)$$

где  $\Delta = J - J_{\Sigma}$ .

**Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида в суперпозиционном приближении.** В дальнейшем, как и в случае решеточного флюида на простой кубической решетке [3], в работе будет рассматриваться система с  $J = J_{\Sigma}$  и  $\Delta = 0$ . Для рассматриваемой модели в рамках общей теории диффузионных процессов в решеточных системах [5] и с учетом предложенного ранее суперпозиционного приближения [1] может быть предложено следующее выражение для оценки кинетического коэффициента диффузии

$$\begin{aligned} \frac{D_J}{D_0} = & (1 - cg)(1 + \sigma cg)^4 + \\ & + 3c\xi(1 - cg^2)(1 + \sigma cg)^3(1 + \sigma cg^2) + \\ & + 3c^2\xi^2(1 - cg^3)(1 + \sigma cg^2)^2(1 + \sigma cg)^2 + \\ & + c^3\xi^3(1 - cg^4)(1 + \sigma cg^2)^3(1 + \sigma cg), \quad (3) \end{aligned}$$

где

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} \nu e^{-\beta E_0};$$

$$\sigma = \exp(\beta J) - 1; \quad \xi = \exp(-\beta J_{\Sigma}) - 1;$$

$c$  – равновесное значение концентрации частиц;  $g$  – парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов;  $z$  – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа;  $a$  – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы);  $d$  – размерность пространства;  $\nu$  – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов;  $\beta = 1 / k_B T$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

**Диаграммное приближение.** Входящая в соотношение (3) парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов  $g$  может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [6, 7], согласно которому

$$g = \frac{(1-c)}{Y(Y-c)} \sigma - \frac{2mq\lambda d^m \sigma}{zc^2(2Y-1)(\sigma-1)}, \quad (4)$$

где

$$\lambda = \frac{(z-2)\sqrt{W_c} - z}{4qmd^m};$$

$$Y = 0,5 \left( 1 + \sqrt{1 + 4c(1-c)(W-1)} \right);$$

$$d_c = \frac{\sqrt{W_c} - 1}{\sqrt{W_c} + 1}; \quad d = \frac{c(1-c)(W-1)}{Y^2};$$

$$W = \exp(-\beta J); \quad W_c = \exp(-\beta_c J);$$

$m$  и  $q$  – число вершин в простейшей кольцевой диаграмме и ее вес соответственно. Коэффициент  $\lambda$  может быть определен из условия равенства критической температуры системы ее точному значению либо его наилучшей оценке. В рассматриваемом примере решеточного флюида на плоской квадратной решетке указанные параметры принимают следующие значения  $m = 4$ ,  $q = 9$ ,  $z = 8$  и  $|\beta_c J| = 0,630$ ,  $\lambda = 2,571$ .

**Алгоритм моделирования.** С целью верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [8], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

В рамках этого алгоритма случайным образом выбирается узел  $i$ , занятый частицей. После этого также случайно определяется направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов  $j$ . Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него, очевидно, невозможен. Тем не менее попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него осуществляется с вероятностью

$$P_{a0} = P_0^{-1} \exp\{-\beta[J_{\Sigma} s_{\Sigma} - J_s]\}, \quad (5)$$

где  $P_0$  – нормировочный коэффициент, равный  $\exp(-3\beta J)$  для системы с притяжением ближайших соседей и  $\exp(4\beta J)$  для системы с отталкиванием, его физический смысл состоит в том, чтобы наиболее энергетически выгодный переход частицы осуществлялся с вероятностью, равной 1;  $s_{\Sigma}$  – число ближайших соседей частицы, находящейся в седловой точке;  $s$  – число ближайших соседей частицы, находящейся в исходном узле  $O$ . Например, при перескоке частицы из узла  $O$  в узел  $a$

$$s = n_b + n_c + n_d + n_e + n_f + n_g + n_h; \quad (6)$$

$$s_{\Sigma} = n_b + n_d + n_e + n_{\alpha} + n_{\beta} + n_{\gamma}.$$

Если  $P_r > P_{a0}$ , где  $P_r$  – случайное число из диапазона  $[0; 1]$ , то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры  $n$  раз, где  $n$  – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка с периодическими граничными условиями, содержащая  $12^3 = 1728$  решеточных узлов. Процедура моделирования состояла из 50 000 МКШ. Дополнительно первые 10 000 МКШ отводились на эквиприлизацию системы и не учитывались в дальнейшем.

Последующее усреднение по 1000 траекторий позволяло изучить зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ, и определить соответственно коэффициент кинетической диффузии  $D_J$  и коэффициент диффузии меченых атомов  $D_T$ .

Для снижения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты использовались периодические граничные условия.

**Результаты моделирования.** На рис. 2 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке и проведено сопоставление результатов моделирования с данными, полученными на основании соотношения (3).

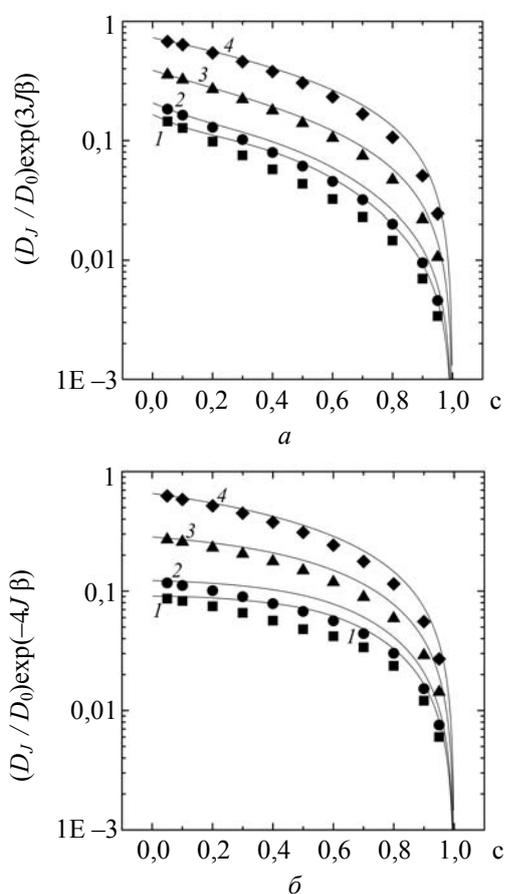


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на ОЦК-решетке:  
 1 –  $T/T_c = 1,05$ ; 2 –  $T/T_c = 1,20$ ;  
 3 –  $T/T_c = 2,00$ ; 4 –  $T/T_c = 6,00$ .

Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (3)

Данное сопоставление ясно показывает, что в случае решеточного флюида на ОЦК-решетке развиваемый приближенный подход может с успехом использоваться для определения коэффициентов диффузии при не очень низких температурах ( $T \geq 1,50T_c$ ).

Также можно отметить, что в области низких концентраций ( $c \leq 0,20$ ) соответствие результатов аналитических расчетов и данных моделирования является весьма хорошим даже при низких температурах. Такое совпадение результатов может быть объяснено тем, что при низких концентрациях корреляции в заполнении решеточных узлов проявляются слабо ввиду малого количества примесных частиц.

### Литература

1. Грода Я. Г. Коэффициент диффузии решеточного флюида с взаимодействием в седловой точке: суперпозиционное приближение // Труды БГТУ. 2011. № 6 (144): Физ.-мат. науки и информатика. С. 27–30.
2. Грода Я. Г. Диффузия решеточного флюида на плоской треугольной решетке с учетом взаимодействия в седловой точке // Труды БГТУ. 2012. № 6 (153): Физ.-мат. науки и информатика. С. 51–53.
3. Грода Я. Г. Коэффициент диффузии решеточного флюида с взаимодействием в седловой точке на простой кубической решетке: результаты моделирования и суперпозиционного приближения // Труды БГТУ. 2013. № 6 (162): Физ.-мат. науки и информатика. С. 27–30.
4. Collective surface diffusion on triangular and square interacting lattice gases / A. Danani [et al.] // Surf. Science. 1998. Vol. 409. P. 117–129.
5. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // Physica A. 2000. Vol. 296, No. 1/2. P. 83–105.
6. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск: БГТУ, 2008. 326 с.
7. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. The diagram approximation for lattice systems // Phys. Let. A. 2001. Vol. 286, No. 2/3. P. 127–133.
8. Uebing C., Gomer R. A. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95, No. 10. P. 7626–7652.

Поступила 20.03.2014