

# МЕХАНИКА

---

УДК 531.19

**П. Аргиракис<sup>1</sup>, Л. Скарпалезос<sup>1</sup>, В. С. Вихренко<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Университет имени Аристотеля, г. Салоники, Греция<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

## ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ В ЗАВИСЯЩЕМ ОТ ВРЕМЕНИ КОЭФФИЦИЕНТЕ ДИФФУЗИИ

В работе исследуются эффекты памяти в решеточных системах, проявляющиеся в зависимости от времени коэффициентов диффузии. Показано, что в этом случае средние квадраты смещения частиц определяются интегралами по времени от коэффициентов диффузии, что приводит к их нелинейной временной зависимости. Выполнено моделирование смещения частиц с притяжением ближайших соседей на квадратной решетке по динамическому методу Монте-Карло при температуре несколько выше критической. Показано, что наличие заблокированных узлов существенно влияет на величину эффектов памяти. С ростом концентрации заблокированных узлов увеличиваются интервалы времени, на которых эффекты памяти проявляются, достигая нескольких тысяч шагов алгоритма Монте-Карло. Важным обстоятельством является то, что для коллективной диффузии при отсутствии заблокированных узлов эффекты памяти практически отсутствуют, тогда как при их концентрации порядка нескольких процентов эффекты памяти становятся сопоставимыми с таковыми для диффузии индивидуальных частиц.

**Ключевые слова:** самодиффузия, коллективная диффузия, метод Монте-Карло, эффекты памяти, квадратная решетка, заблокированные узлы, межчастичное притяжение.

**P. Argyrakis<sup>1</sup>, L. Skarpalezos<sup>1</sup>, V. S. Vikhrenko<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Aristotle University of Thessaloniki, Greece<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

## THE MEMORY EFFECT IN A TIME-DEPENDENT DIFFUSION COEFFICIENT

The effects of memory in lattice systems, manifested in time dependent diffusion coefficients are investigated. It is shown that in this case the mean squares displacements of particles are determined by the time integrals of the diffusion coefficients that lead to their non-linear temporal dependences. Monte Carlo modeling of particle displacements for particles with the attraction of the nearest neighbors on a square lattice at a temperature slightly above critical shows that the presence of blocked sites significantly affects the amount of memory effects. With increasing concentration of blocked sites the time intervals in which the memory effects are manifested are increasing as well achieving several thousand Monte Carlo steps. An important fact is that in the absence of blocked sites the memory effects for collective diffusion are virtually absent, whereas the memory effects become comparable with those for the diffusion of the individual particles when the blocked sites concentration is of the order of several percent.

**Key words:** self-diffusion, collective diffusion, Monte Carlo method, memory effects, square lattice, blocked sites, interparticle attraction.

**Введение.** Статистико-механическое рассмотрение кинетических процессов в сплошных средах приводит к выводу, что на определенных временных масштабах проявляются эффекты памяти, приводящие к интегро-дифференциальному виду уравнений переноса. Естественно, эти же эффекты свойственны и решеточным моделям сплошных сред, причем в таких моделях причины возникновения эффектов памяти более наглядны и интуитивно понятны.

В частности, при перемещении частиц по решетке особую роль играют так называемые специальные вакансии [1, 2] – свободные узлы, возникающие вследствие перемещения из них частиц в соседние узлы. Для только что переместившейся частицы ее специальная вакансия нарушает трансляционную однородность среды, так как возвращение частицы обратно в специальную вакансию является более предпочтительным по сравнению с перемещением

в любой другой ближайший узел решетки, который может быть занят уже находящейся там частицей (многократное заполнение узлов в данной модели среды запрещено).

С течением времени исходное состояние с существующей специальной вакансией забывается, однако шлейф специальных вакансий сопровождает движущуюся частицу, и процесс забывания начального состояния может длиться достаточно долго. Наиболее отчетливо эффекты памяти должны проявляться в процессе самодиффузии, т. е. в процессе случайных блужданий индивидуальных частиц системы и, соответственно, в зависимости от времени коэффициента самодиффузии [3].

Обычно предполагается, что среднеквадратичное смещение частицы пропорционально времени и коэффициент пропорциональности кратен коэффициенту диффузии. Это справедливо лишь при отсутствии эффектов памяти. Наличие памяти приводит к нелинейной зависимости среднего квадрата смещения частицы от времени, и этот эффект сильно выражен при движении частиц по перколяционным или близким к ним структурам [4].

В настоящей работе устанавливается взаимосвязь между зависящим от времени коэффициентом диффузии и средним квадратом смещения частицы. Это соотношение используется для оценки значимости эффектов памяти в результатах моделирования решеточных систем по динамическому методу Монте-Карло.

**Средний квадрат смещения частицы.** Для исследования эффектов памяти удобно использовать одночастичную пространственно-временную функцию ван Хова  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , описывающую некогерентное рассеяние излучения средой:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle, \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор смещения частицы;  $t$  – время;  $n$  – число частиц;  $\delta$  –  $\delta$ -функция Дирака.

Функция ван Хова определяет плотность вероятности нахождения некоторой частицы в пространстве в заданный момент времени при условии, что в начальный момент частица была фиксирована в определенном положении. Кинетика этой функции описывается уравнением неразрывности:

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

в котором поток плотности вероятности подчиняется обобщенному закону Фика:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\int_V \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \cdot \frac{\partial G_s(\mathbf{r}', t)}{\partial \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}', \quad (3)$$

где интегрирование производится по объему  $V$  системы, а тензор коэффициентов самодиффузии  $\widehat{\mathbf{D}}_s$  зависит от расстояния и времени. Как отмечено выше, для решеточного флюида эти зависимости очевидны, так как предпочтительным является перескок частицы назад в прежнее положение (в специальную вакансию), благодаря которому создается особое пространственное распределение вакантных мест, зависящее от времени после начала движения частицы.

Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени удобно выразить через функцию ван Хова:

$$\langle [\mathbf{r}(t)]^2 \rangle = \int_V \mathbf{r}^2 G_s(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r}. \quad (4)$$

Дифференцируя это выражение по времени и учитывая уравнение неразрывности, приходим к интегральному соотношению

$$\begin{aligned} \frac{d \langle [\mathbf{r}(t)]^2 \rangle}{dt} &= \int_V \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \int_V \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \times \\ &\times \frac{\partial G_s(\mathbf{r}', t)}{\partial \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}. \end{aligned}$$

Интегрируя его по частям и используя теорему Гаусса – Остроградского с учетом равенства нулю коэффициента диффузии на границах большого объема, получим:

$$\begin{aligned} \frac{d \langle [\mathbf{r}(t)]^2 \rangle}{dt} &= \\ &= -\int_V 2\mathbf{r} \cdot \int_V \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \cdot \frac{\partial G_s(\mathbf{r}', t)}{\partial \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} = \\ &= -\int_V 2(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{r}') \cdot \int_V \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \cdot \frac{\partial G_s(\mathbf{r}', t)}{\partial \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}. \end{aligned}$$

Разбивая последний интеграл на два, один из которых

$$-\int_V 2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \int_V \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) \cdot \frac{\partial G_s(\mathbf{r}', t)}{\partial \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}$$

допускает изменение порядка интегрирования и после интегрирования по  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  обращается в нуль ввиду симметрии коэффициента диффузии по отношению к инверсии пространства. Второй интеграл после интегрирования по частям, использования теоремы Гаусса – Остроградского и выражения  $(d/d\mathbf{r}')\mathbf{r}' = \mathbf{E}$ , где  $\mathbf{E}$  – единичный тензор, приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \frac{d \langle [\mathbf{r}(t)]^2 \rangle}{dt} &= \\ &= 2 \int_V \text{Sp} \widehat{\mathbf{D}}_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) d^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 2nD_s(t). \quad (5) \end{aligned}$$

Таким образом, зависящий от времени коэффициент диффузии определяется интегралом по пространству от следа тензора коэффициентов диффузии, учитывающего пространственную и временную дисперсию диффузионного процесса. Для изотропных сред или сред с кубической симметрией, для которых тензор второго ранга является шаровым, в качестве коэффициента диффузии выступает диагональный элемент  $D_s$  соответствующего тензора.

Интегрируя соотношение (5), находим средний квадрат смещения частицы в виде интеграла по времени от коэффициента диффузии:

$$\langle [r(t)]^2 \rangle = 2n \int_0^t D_s(t') dt'. \quad (6)$$

При достаточно больших временах коэффициент диффузии становится не зависящим от времени, и тогда выражение (6) можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$\langle [r(t)]^2 \rangle = b + 2nD_s t, \quad (7)$$

причем параметр  $b$  является одной из характеристик величины эффектов памяти.

#### Результаты моделирования и их анализ.

Моделировалась система частиц на плоской квадратной решетке размером  $100 \times 100$  узлов, каждый из которых мог быть вакантным, занятым частицей, или заблокированным. Заблокированные узлы выбирались случайным образом при заданной их концентрации  $c_b$ . Затем случайным образом по доступным узлам распределялись подвижные частицы. В процессе моделирования использовались периодические граничные условия. Частицы, расположенные на ближайших узлах, притягивались. Более далекие взаимодействия не учитывались. После эквilibризации системы на протяжении 10 000 МКШ (шагов алгоритма Монте-Карло, каждый из которых включал количество попыток переместить одну из частиц системы в ближайший свободный узел, равное числу подвижных частиц) проводилось моделирование диффузионного процесса в течение 10 000 МКШ. Моделирование выполнялось для температуры, равной 1,2 ее критического значения. Как известно, решеточная система с притяжением ближайших соседей характеризуется фазовым переходом первого рода. Более подробно процедура моделирования описана в работе [5].

На рис. 1 и 2 представлены соответственно результаты моделирования среднего квадрата смещения индивидуальных частиц ( $R_{2tr}$ ) и коллективного смещения ( $R_{2j}$ ), определяемого движением центра масс всех частиц, в зависимости от концентрации  $c_b$  заблокированных узлов, характеризуемой отношением числа заблокированных узлов к общему их числу ( $100^2$ ) при концен-

трации  $c = 0,5$  подвижных частиц по отношению к свободным узлам. Для каждого значения концентрации  $c_b$  симулировалось  $10^5$  траекторий, по которым выполнялось моделирование. Случайное распределение заблокированных узлов генерировалось для каждой траектории отдельно.

Как и следовало ожидать, среднеквадратичное смещение индивидуальных частиц меньше коллективного, поскольку специальная вакансия в последнем случае однородно окружена движущимися частицами и утрачивает свою индивидуальность [1]. Следовательно, и эффекты памяти при нулевой концентрации заблокированных узлов не проявляются в коллективной диффузии, и соответствующая линия на рис. 2 является практически прямой.

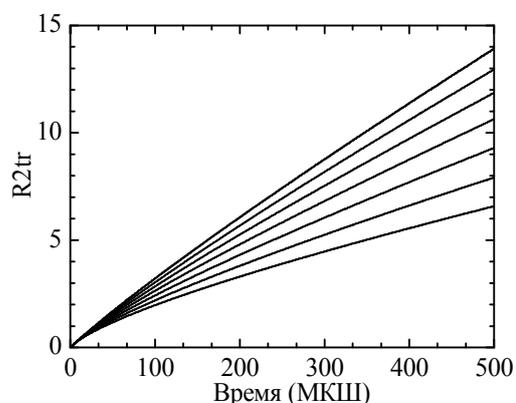


Рис. 1. Средний квадрат смещения индивидуальных частиц в зависимости от концентрации заблокированных узлов. Графики сверху вниз для концентраций  $c_b = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$

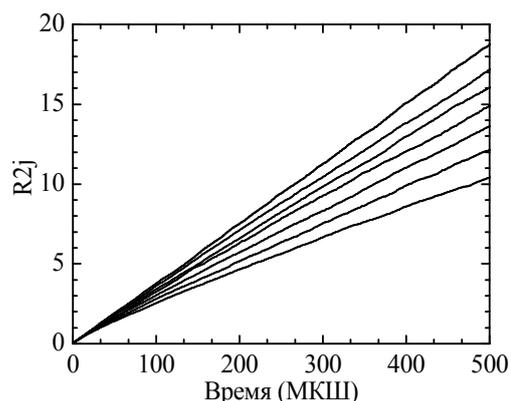


Рис. 2. Средний квадрат коллективного смещения частиц в зависимости от концентрации заблокированных узлов. Графики сверху вниз для концентраций  $c_b = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$

В то же время криволинейность остальных линий на рис. 1 и 2 очевидна, и об эффектах памяти можно судить по отклонению этих линий от прямолинейности. На рис. 3 в качестве

примера показаны средние квадраты смещений частиц при  $c_b = 0,3$  и  $c = 0,5$ .

Как следует из представленного рисунка, память в системе сохраняется на протяжении длительного времени и составляет несколько тысяч МКШ, увеличиваясь с повышением концентрации заблокированных узлов. Ранее было показано [6], что при отсутствии заблокированных узлов зависимость коэффициента самодиффузии от времени характеризуется несколькими временами релаксации, большее из которых достигает почти 1000 МКШ.

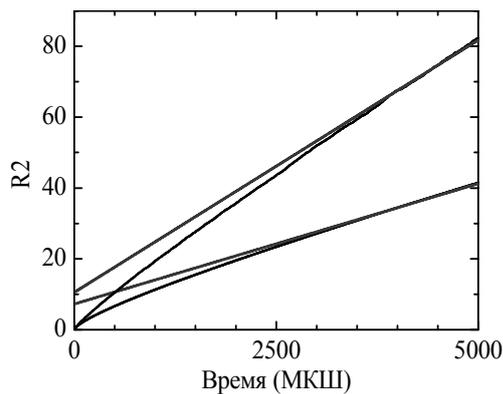


Рис. 3. Зависимость среднего квадрата смещения индивидуальных частиц  $R2tr$  (нижняя кривая) и коллективного смещения  $R2j$  (верхняя кривая) от времени. Прямые линии – линейные аппроксимации, найденные на интервале времени от 3000 до 10 000 МКШ (цветной в онлайн)

Отметим, что статистика по смещению индивидуальных частиц намного лучше таковой для коллективной диффузии. В первом случае усреднение выполняется по всем траекториям и по всем частицам, а во втором – только по траекториям. Поэтому кривые, описывающие смещение индивидуальных частиц, являются более гладкими.

Как отмечено выше, параметр  $b$  – одна из характеристик величины эффектов памяти. На рис. 4 и 5 представлены результаты линейной аппроксимации результатов моделирования в соответствии с уравнением (8) на интервале времени от 3000 до 10 000 МКШ.

Коэффициенты диффузии монотонно уменьшаются с увеличением концентрации частиц, поскольку сокращается количество свободных вакансий, доступных для движущихся частиц. Отношение  $D_{tr} / D_j$  незначительно изменяется в пределах 0,5–0,6 и представляет собой отношение Хавена, поскольку  $D_{tr}$  может быть определен по движению радиоактивных изотопов, тогда как  $D_j$  пропорционален коэффициенту электропроводности [7], и для ионных кристаллов примерно такое отношение обычно наблюдается экспериментально.

Параметр  $b$  слабо изменяется для индивидуальных частиц, однако минимум при  $c_b = 0,2$  предвещает его значительный рост при увеличении концентрации заблокированных узлов. Напротив, этот параметр с точностью до ошибки моделирования равен нулю при отсутствии заблокированных узлов, но уже при их небольшой концентрации становится сопоставимым с таковым для индивидуальных частиц и быстро увеличивается с ростом концентрации заблокированных узлов. Этот эффект может иметь важное значение для электропроводности ионных керамик на высоких частотах.

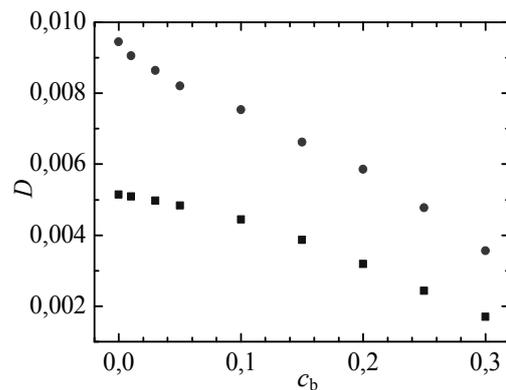


Рис. 4. Коэффициенты диффузии  $D_{tr}$  (нижние точки – прямоугольники) и  $D_j$  (верхние точки – кружки) (цветной в онлайн)

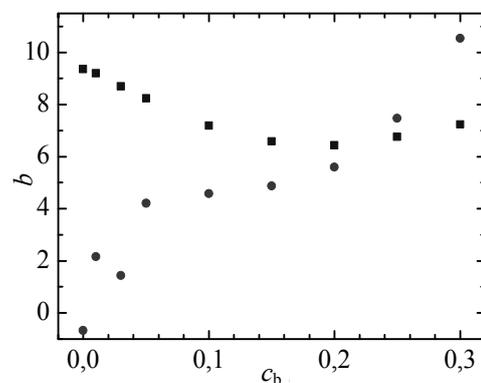


Рис. 5. Параметр  $b$  для среднего квадрата смещения индивидуальных частиц (квадраты) и коллективного смещения (кружки) (цветной в онлайн)

**Заключение.** Установлено, что при зависящем от времени коэффициенте диффузии средний квадрат смещения частиц определяется интегралом по времени от коэффициента диффузии. Отклонение среднего квадрата смещения от линейной зависимости характеризует эффекты памяти. Моделирование смещения частиц с притяжением ближайших соседей на квадратной решетке по динамическому методу Монте-Карло при температуре несколько выше критической и при наличии заблокированных узлов показало, что

последние существенно влияют на величину эффектов памяти. С повышением концентрации заблокированных узлов увеличиваются интервалы времени, на которых эффекты памяти проявляются, достигая нескольких тысяч шагов алгоритма Монте-Карло. Важным обстоятельством явля-

ется то, что для коллективной диффузии при отсутствии заблокированных узлов эффекты памяти практически отсутствуют, тогда как при их концентрации порядка нескольких процентов эффекты памяти становятся сопоставимыми с таковыми для диффузии индивидуальных частиц.

### Литература

1. Kehr K. W., Kutner R., Binder K. Diffusion in concentrated lattice gases. Self-diffusion of non-interacting particles in three dimensional lattices // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 23, no. 10. P. 4931–4945.
2. Kutner R., Kehr K. W. Diffusion in concentrated lattice gases: Intermediate incoherent dynamical scattering function for tagged particles on a square lattice // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. P. 2784–2792.
3. Skarpalezos L., Argyrakis P., Vikhrenko V. S. Self-intermediate scattering function of strongly interacting three-dimensional lattice gases: Time- and wave-vector-dependent tracer diffusion coefficient // *Phys. Rev. E*. 2014. Vol. 89, no. 5. Art. #053318.
4. Hörner A., Milchev A., Argyrakis P. Role of percolation in diffusion on random lattices // *Phys. Rev. E*. 1995. Vol. 52, no. 4. P. 3570–3576.
5. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice / P. Argyrakis [et al.] // *Phys. Rev. E*. 2001. Vol. 64, no. 6. Art. #066108.
6. Memory effects in strongly interacting lattice gases: Self-intermediate scattering function studies / L. Skarpalezos [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, no. 7. Art. #075476.
7. Correlation effects in the diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas / G. S. Bokun [et al.] // *Technical Physics*. 2000. Vol. 45, no. 11. P. 1375–1382.

### References

1. Kehr K. W., Kutner R., Binder K. Diffusion in concentrated lattice gases. Self-diffusion of non-interacting particles in three dimensional lattices. *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 23, no. 10, pp. 4931–4945.
2. Kutner R., Kehr K. W. Diffusion in concentrated lattice gases: Intermediate incoherent dynamical scattering function for tagged particles on a square lattice. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, pp. 2784–2792.
3. Skarpalezos L., Argyrakis P., Vikhrenko V. S. Self-intermediate scattering function of strongly interacting three-dimensional lattice gases: Time- and wave-vector-dependent tracer diffusion coefficient. *Phys. Rev. E*, 2014, vol. 89, no. 5, art. #053318.
4. Hörner A., Milchev A., Argyrakis P. Role of percolation in diffusion on random lattices. *Phys. Rev. E*, 1995, vol. 52, no. 4, pp. 3570–3576.
5. Argyrakis P., Groda Y. G., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice. *Phys. Rev. E*, 2001, vol. 64, no. 6, art. #066108.
6. Skarpalezos L., Tsakiris N., Argyrakis P., Vikhrenko V. S. Memory effects in strongly interacting lattice gases: Self-intermediate scattering function studies. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, no. 7, art. #075476.
7. Bokun G. S., Groda Y. G., Uebing C., Vikhrenko V. S. Correlation effects in the diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas. *Technical Physics*, 2000, vol. 45, no. 11, pp. 1375–1382.

### Информация об авторах

**Аргиракис Панос** – доктор философии по физике, профессор, профессор отделения физики. Университет имени Аристотеля (54124, г. Салоники, Греция). E-mail: panos@auth.gr

**Скарпалезос Лукас** – доктор философии по физике, научный сотрудник отделения физики. Университет имени Аристотеля (54124, г. Салоники, Греция). E-mail: lskar@physics.auth.gr

**Вихренко Вячеслав Степанович** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vvikhre@belstu.by

### Information about the authors

**Argyris Panos** – Ph. D. (Physics), Professor, Professor, the Department of Physics. Aristotle University of Thessaloniki (AUTH, 54124 Thessaloniki, Greece). E-mail: panos@auth.gr

**Skarpalezos Loukas** – Ph. D. (Physics), scientist, the Department of Physics. Aristotle University of Thessaloniki (AUTH, 54124 Thessaloniki, Greece). E-mail: lskar@physics.auth.gr

**Vikhrenko Vyacheslav Stepanovich** – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvikhre@belstu.by

Поступила 22.03.2015