

УДК 531.19

Я. Г. Грода, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ)

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ: СУПЕРПОЗИЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Рассмотрен процесс диффузии на плоской квадратной решетке решеточного флюида с дополнительным взаимодействием в седловой точке. При исследовании термоактивированных прыжков частиц получено выражение для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида. В рамках суперпозиционного приближения получено аналитическое выражение для оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида. Определен кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида с притяжением 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. Установлены границы применимости предложенных аналитических соотношений и пути построения приближений следующих порядков.

The diffusion process of the lattice fluid with additional interaction in the saddle point on a square lattice is considered. The expression for the jump diffusion coefficient in the case of thermally activated particle jumps is derived. A simple analytical expression for the jump diffusion coefficient is deduced within the superposition approximation. The jump diffusion coefficient of the system with nearest neighbor attractive interaction and interaction in the saddle point of the same energy is calculated. The analytical results are compared with the Monte Carlo simulation data. The boundaries of applicability of the jump diffusion coefficient expression are discussed. The ways to construct more sophisticated approximations are discussed.

Введение. Модель решеточного флюида является одной из стандартных моделей физики конденсированного состояния и широко используется для описания физико-химических процессов в объеме и на поверхностях твердых тел [1]. В частности, она оказывается очень полезной при изучении диффузионных процессов в данных системах.

Ранее была предложена общая теория диффузии в решеточных системах и дан строгий статистико-механический вывод выражения для кинетического коэффициента диффузии в пренебрежении влиянием эффектов памяти [2]. В рамках построенной теории были исследованы диффузионные свойства решеточных флюидов с взаимодействием ближайших соседей на решетках различных типов [2, 3]. В дальнейшем отмеченный подход был расширен для описания процессов термодиффузии [4], диффузии в многокомпонентных [5] и многоуровневых [6] системах, диффузии решеточного флюида на неупорядоченных решетках [7, 8].

В то же время можно отметить, что при одолении частицей межузлового барьера частица попадает в так называемую седловую точку, расположенную в вершине этого барьера. При этом может быть рассмотрено взаимодействие частицы с частицами, являющимися ближайшими соседями по отношению к данной седловой точке. Учет такого дополнительного взаимодействия приводит к изменению эффективного межузлового барьера и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы [9].

В настоящей работе сделана попытка учета такого дополнительного взаимодействия между частицами и проводится оценка его влияния на диффузионные свойства решеточного флюида.

Модель. Рассматриваемая в работе модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярной плоской квадратной решетки, содержащей N узлов. Каждый узел может быть либо 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.

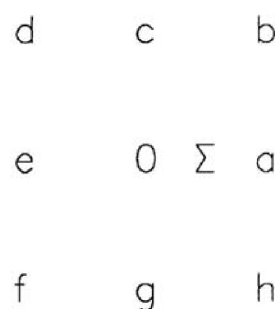


Рис. 1. Плоская квадратная решетка.
Узлы a, c, e и g – ближайшие соседи узла 0 .
Узлы c, b, h и g – ближайшие соседи седловой точки Σ

Находящаяся в узле 0 частица может взаимодействовать с энергией J с частицами, занимающими ближайшие соседние узлы, т. е. узлы a, c, e и g (см. рис. 1). При ее последующем

переходе в узел **a** при прохождении седловой точки Σ она также взаимодействует с узлами **c**, **b**, **h** и **g**. Энергия взаимодействия в данном случае принимается равной J_Σ и в общем случае $J \neq J_\Sigma$.

Таким образом, для перехода из узла **0** в ближайший вакантный узел **a** частице необходимо преодолеть активационный барьер E_a , величина которого может быть определена как

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

где $E(0)$ – начальная энергия частицы, равная

$$E(0) = J(n_c + n_e + n_g); \quad (2)$$

$E(\Sigma)$ – энергия частицы в седловой точке, вычисляемая по формуле

$$E(\Sigma) = E_0 + J_\Sigma(n_b + n_c + n_g + n_h), \quad (3)$$

здесь E_0 – исходная высота межузельного барьера.

Следовательно, активационный барьер может быть записан в следующем виде:

$$E_a = E_0 - Jn_e - \Delta(n_c + n_g) + J_\Sigma(n_b + n_h), \quad (4)$$

где $\Delta = J - J_\Sigma$.

Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида. В случае произвольной решеточной системы, в которой возможны переходы только между ближайшими узлами, пренебрегая влиянием эффектов памяти и пространственной дисперсии, для коэффициента кинетической диффузии может быть записано следующее соотношение [2]:

$$D_J = \frac{zwa^2}{2d}, \quad w = c^{-1} \langle w_{a0} n_0 (1 - n_a) \rangle, \quad (5)$$

где z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; w – средняя вероятность перехода частицы; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства; c – равновесное значение концентрации частиц; w_{a0} – частота перескока частицы из узла **0** в узел **a**, рассчитываемая по формуле

$$w_{a0} = v \exp(-\beta E_a), \quad (6)$$

здесь v – 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.

С учетом алгебры чисел заполнения

$$n_a(1 - n_a) = 0, \quad n_a^2 = n_a, \quad (7)$$

для частоты перескока w_{a0} получаем

$$w_{a0} = v e^{-\beta E_0} (1 + n_e \sigma)(1 + n_c \gamma)(1 + n_g \gamma) \times (1 + n_b \xi)(1 + n_h \xi), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &= \exp(\beta J) - 1, \quad \gamma = \exp(\beta \Delta) - 1, \\ \xi &= \exp(-\beta J_\Sigma) - 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, для кинетического коэффициента диффузии можем записать следующее выражение:

$$D_J = \frac{D_0}{c} \langle n_0 (1 - n_a) (1 + n_e \sigma) (1 + n_c \gamma) (1 + n_g \gamma) \times (1 + n_b \xi) (1 + n_h \xi) \rangle, \quad (10)$$

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} v e^{-\beta E_0}. \quad (11)$$

Определяя корреляционные функции для заполнения решеточных узлов соотношением вида

$$\langle n_{l_1} n_{l_2} n_{l_3} \dots n_{l_n} \rangle = c^n g_n(l_1, l_2, l_3, \dots, l_n), \quad (12)$$

окончательно для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{D_J}{D_0} &= 1 - cg_2(0, a) + \sigma c(g_2(0, e) - cg_3(0, a, e)) + \\ &+ 2\gamma c(g_2(0, c) - cg_3(0, a, c)) + \\ &+ \gamma^2 c^2(g_3(0, c, g) - cg_4(0, a, c, g)) + \\ &+ 2\sigma\gamma c^2(g_3(0, c, e) - cg_4(0, a, c, e)) + \\ &+ \sigma\gamma^2 c^3(g_4(0, c, e, g) - cg_5(0, a, c, e, g)) + \\ &+ 2\xi c(g_2(0, b) - cg_3(0, a, b)) + \\ &+ 2\sigma\xi c^2(g_3(0, b, e) - cg_4(0, a, b, e)) + \\ &+ 2\gamma\xi c^2(g_3(0, b, c) + g_3(0, b, g) - \\ &- cg_4(0, a, b, c) - cg_4(0, a, b, g)) + \\ &+ 2\gamma^2\xi c^3(g_4(0, b, c, g) - cg_5(0, a, b, c, g)) + \\ &+ 2\sigma\gamma\xi c^3(g_4(0, b, e, c) + g_4(0, b, e, g) - \\ &- cg_5(0, a, b, e, c) - cg_5(0, a, b, e, g)) + \\ &+ 2\sigma\gamma^2\xi c^4(g_5(0, b, e, c, g) - cg_6(0, a, b, e, c, g)) + \\ &+ 2\gamma\xi^2 c^3(g_4(0, b, c, h) - cg_5(0, a, b, c, h)) + \\ &+ \sigma\xi^2 c^3(g_4(0, b, e, h) - cg_5(0, a, b, e, h)) + \\ &+ \xi^2 c^2(g_3(0, b, h) - cg_4(0, a, b, h)) + \\ &+ \gamma^2\xi^2 c^4(g_5(0, b, c, g, h) - cg_6(0, a, b, c, g, h)) + \\ &+ 2\sigma\gamma\xi^2 c^4(g_5(0, b, c, e, h) - cg_6(0, a, b, c, e, h)) + \\ &+ \sigma\gamma^2\xi^2 c^5(g_6(0, b, c, e, g, h) - \\ &- cg_7(0, a, b, c, e, g, h)). \end{aligned} \quad (13)$$

Можно также отметить, что при рассмотрении решеточного флюида без учета взаимодействия в седловой точке ($\gamma = \sigma$, $\xi = 0$) полученное выражение (13) переходит в известное выражение для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида [10].

Суперпозиционное приближение. Из полученного соотношения видно, что для вычисления кинетического коэффициента диффузии необходим учет корреляций в заполнении до семи решеточных узлов. Наиболее подходящим методом для определения подобного рода корреляционных функций является метод вариации кластеров Кикучи [11]. Однако в силу того, что необходимо учитывать корреляции в заполнении достаточно большого числа узлов, его применение сопряжено со значительными вычислительными трудностями.

Поэтому в качестве первого приближения можно рассмотреть суперпозиционное приближение, в котором непосредственно учитываются лишь парные корреляции в заполнении ближайших соседних узлов, а корреляционные функции более высоких порядков определяются посредством парных корреляций.

В рамках данного подхода корреляционная функция $g_3(0, a, c)$ может быть представлена как

$$g_3(0, a, c) = g_2(0, a)g_2(0, c)g_2(a, c) = g^2, \quad (14)$$

где g – парная корреляционная функция заполнения двух ближайших узлов частицами:

$$g_2(0, a) = g_2(0, c) = g, \quad g_2(a, c) = 1, \quad (15)$$

так как узлы 0–a и 0–c являются ближайшими соседями, а a–c – соседями второго порядка, корреляциями в заполнении которых мы пренебрегаем. Аналогичным образом можно показать, что

$$g_3(0, b, h) = c^3, \quad g_6(0, b, c, e, g, h) = g^5. \quad (16)$$

В рамках предлагаемого подхода на основе соотношения (13) может быть получено следующее выражение для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида:

$$\begin{aligned} \frac{D_J}{D_0} = & (1 - \theta g)(1 + \gamma \theta g)^2 (1 + \sigma \theta g) + \\ & + 2\xi \theta (1 - \theta g^2)(1 + \sigma \theta g) \times \\ & \times [1 + \gamma^2 \theta^2 g^3 + \gamma \theta g (g + 1)] + \\ & + \xi^2 \theta^2 (1 - \theta g^3)(1 + \gamma \theta g^2)^2 (1 + \sigma \theta g). \end{aligned} \quad (17)$$

Дополнительно можно отметить, что если предположить отсутствие любых корреляций в заполнении решеточных узлов, т. е. положить $g = 1$, то соотношение (17) принимает вид

$$\frac{D_J}{D_0} = (1 - \theta)(1 + \sigma \theta)(1 + \gamma \theta)^2 (1 + \xi \theta)^2. \quad (18)$$

Данное выражение может быть получено непосредственно из соотношения (10) в рамках мультипликативного приближения, эквивалентного условию отсутствия корреляций в заполнении решеточных узлов.

Входящая в соотношение (17) парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов g может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [12].

Результаты моделирования. Для верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [13], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

На рис. 2 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке и проводится сопоставление результатов моделирования с данными, полученными на основании соотношения (17).

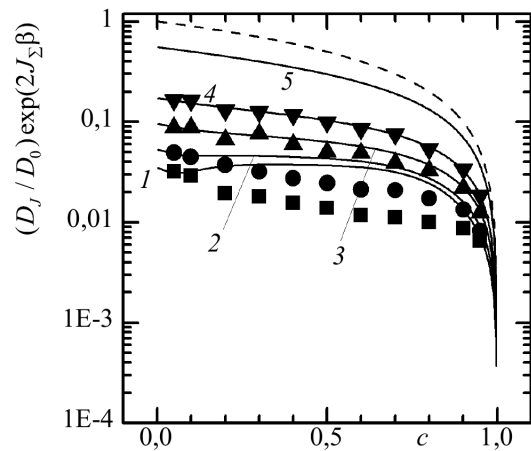


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на плоской квадратной решетке: 1 – $T / T_c = 1,05$; 2 – $T / T_c = 1,20$; 3 – $T / T_c = 1,50$; 4 – $T / T_c = 2,00$; 5 – $T / T_c = 6,00$. Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (17). Пунктирной линией показаны результаты для решеточного газа Ленгмюра ($J = J_S = 0$)

Данное сопоставление ясно показывает, что предлагаемое суперпозиционное приближение

может с успехом использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии при температурах $T \geq 1,50T_c$. Ниже указанной температуры имеет место заметное расхождение между результатами аналитических расчетов и данными моделирования.

Также можно отметить, что и при низких температурах аналитические результаты совпадают с результатами моделирования при низкой ($c < 0,10$) и предельно высокой ($c > 0,95$) концентрациях частиц.

Такое соответствие результатов двух различных подходов может быть объяснено тем, что соотношение (17) получено путем выражения многочастичных корреляционных функций через парные функции для ближайших соседних узлов, что, безусловно, является достаточно грубым приближением. В то же время вследствие термоактивированности переходов частиц с ростом температуры корреляции в заполнении узлов ослабевают, что и отражается в практически полном совпадении результатов обоих методов. В области низких концентраций влияние корреляционных эффектов мало просто в силу малости частиц, а при высоких концентрациях определяющим корреляционным эффектом является эффект блокировки, который может описываться концентрацией частиц на решетке.

Также можно отметить, что при определении кинетического коэффициента диффузии в соответствии с соотношением (17) при температуре $1,05T_c$ в области низких концентраций имеет место немонотонная зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Сопоставление с результатами моделирования на данный момент не подтверждает наличие такого эффекта. Однако следует признать необходимым осуществление более детального компьютерного моделирования диффузионных процессов в указанном диапазоне температур и концентраций.

Сравнение коэффициента диффузии исследуемой системы с аналогичным коэффициентом для системы без взаимодействия в седловой точке показало, что, хотя характер зависимости кинетического коэффициента диффузии от концентрации в целом сохраняется, включение в рассмотрение взаимодействия в седловой точке резко ослабляет эту зависимость.

Заключение. Подводя итог, можно сделать вывод о том, что использованное суперпозиционное приближение может служить отправной точкой для построения более точных соотношений для оценки диффузионных свойств системы. Основным подходом к построению приближений следующих порядков является более детальный учет корреляций в заполнении решеточных узлов.

Литература

1. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.
2. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // *Physica A*. – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83–105.
3. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction / Ya. G. Groda [et al.] // *The European Physical Journal B*. – 2003. – Vol. 32. – P. 527–535.
4. Thermal diffusion and structural relaxation of interacting three-dimensional lattice gases / V. S. Vikhrenko [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 157. – P. 221–226.
5. Statistical mechanical description and Monte Carlo simulation of diffusion in two-component lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50, № 8. – P. 1725–1731.
6. Groda, Ya. G. Equilibrium and diffusional properties of two-level lattice systems: quasi-chemical and diagram approximation versus Monte Carlo simulation results / Ya. G. Groda, R. N. Lasovsky, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 1675–1680.
7. Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.
8. Грода, Я. Г. Диффузионные свойства лэнгмюровского решеточного газа на неупорядоченной решетке с гауссовским распределением высот межузельных барьеров / Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика*. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 44–47.
9. Collective surface diffusion on triangular and square interacting lattice gases / A. Danani [et al.] // *Surf. Science*. – 1998. – Vol. 409. – P. 117–129.
10. Lattice-gas theory of collective diffusion in adsorbed layers / A. Danani [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B*. – 1997. – Vol. 11, № 19. – P. 2217–2279.
11. Kikuchi, R. A theory of cooperative phenomena / R. Kikuchi // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 81, № 6. – P. 988–1003.
12. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // *Phys. Lett. A*. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.
13. Uebing, C. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. A. Gomer // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 7626–7652.

Поступила 28.02.2011