М Е Х А Н И К А

УДК 531.19

Г.С. Бокун, доцент

ДИФФУЗИЯ ГАЗА В ДВУХУРОВНЕВОЙ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

The microscopic expression for the kinetic diffusion coefficient of the two-bevel lattice system is derived

Рассматривается решетка, состоящая из узлов двух типов, образующих две квадратные подрешетки (рис.). Учитывается взаимодействие между ближайшими соседями, что в данном случае соответствует учету взаимодействия между частицами на разных подрешетках, ориентированными так, что частицы в каждой из подрешеток не могут быть ближайшими соседями друг друга [1–3].

«Динамическое» состояние системы задается набором чисел заполнения n_i и $n_{i'}$, принимающими значения 0 либо 1, если узел соответствующей подрешетки занят либо вакантен, $i = 1,...N, i' = 1...N', N' = 2N$; N, N' – число узлов в соответствующей подрешетке («штрих» используется для узлов второй подрешетки). Энергия системы, отвечающая избранному состоянию, задается выражением

$$H_N = -\sum_{i=1}^{N}\mu_i n_i - \sum_{i'=1}^{N'}\mu_{i'} n_{i'} + \sum_i \varphi_i n_i + \varphi'_{i'} n_{i'} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{i'(i)} n_i n_{i'} \Phi_{ii'}. \qquad (1)$$

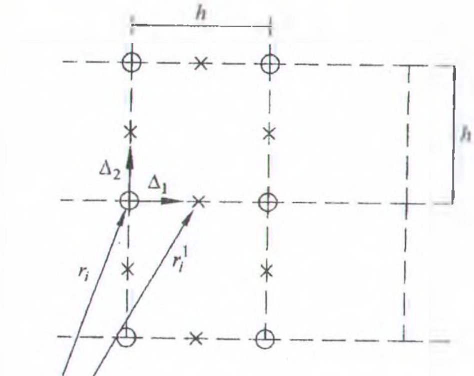

Рис. Подрешетки двухуровневой системы

Здесь $\mu_i, \mu_{i'}$ – химические потенциалы; $\varphi_i, \varphi'_{i'}$ – одноузельные потенциалы; Φ_{ij} – энергия парного взаимодействия, отличная от нуля, если i и i' ближайшие соседи; $i'(i)$ – означает учет только четырех ближайших узлов к узлу i. Выражению (1) соответствует локально-равновесная функция распределения вида

$$D_N\{...n_i...n_{i'}...\} = \frac{1}{Z_N}\exp\{-\beta H_N\}, \qquad (2)$$

где

$$Z_N = \sum_{n_1=0}^{1}...\sum_{n_i=0}^{1}...\sum_{n'_i=0}^{1}...\exp\{-\beta H_N\}, \qquad (3)$$

$\beta = 1/kT$, k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

При выборе распределения в форме соотношений (1)–(3) неравновесное состояние задается через отклонение параметров в (2) от равновесных значений. В работе рассматривается эволюция решеточной системы, вызванная изменением средней заселенности узлов решетки при изотермических условиях и отсутствии структурной деформации узлов. При выбранных условиях параметры $\beta, \Phi_{ij}, \varphi_i$ при эволюции остаются неизменными, в то время как

$$\mu_i = \overline{\mu} + \delta\mu_i, \qquad \mu_{i'} = \overline{\mu} + \delta\mu_{i'}, \qquad (4)$$

где $\delta\mu_i$ и $\delta\mu_{i'}$ характеризуют отклонение системы от равновесного состояния (в состоянии термодинамического равновесия $\mu_i = \mu'_{i'} = \mu$). Эволюция всевозможных характеристик системы, являющихся функциями чисел заполнения (динамических функций), в том числе и самих функций распределения, определяется оператором динамического потока между ближайшими узлами решетки. Негамильтонов характер динамики решеточных систем связан с вероятностным характером этого потока, определяемого выражением

$$\bar{I}_{ii'} = I_{ii'} - I_{i'i}; \qquad (5)$$

$$I_{ii'} = \nu_0 \exp\{+\beta(\varphi + \Phi_{ii'} \sum_{k'(i)} n_{k'})\} n_i (1 - n_{i'}) \ ; \quad (6)$$

$$I_{i'i} = \nu'_0 \exp\{+\beta(\varphi' + \Phi_{i'i} \sum_{k(i')} n_k)\} n_{i'} (1 - n_i), \quad (7)$$

где ν и ν'_0 – вероятности безактивационных перескоков за единицу времени из занятого узла в соответствующий вакантный.

Из требования равенства нулю всех потоков $I_{i'i}$ в состоянии термодинамического равновесия и условия представления функций распределения в этом состоянии уравнениями (1)–(3) следует $\nu_0 = \nu'_0$, что и имеется в виду в дальнейшем.

При условиях, близких к состоянию равновесия, средний поток числа частиц из i в i' узел выразим через равновесные функции распределения. Для этого используем (7) в линейном приближении. После усреднения (6) и (7) получим

$$\begin{aligned} < I_{ii'} >= \nu_0 \exp(\beta\mu)[F_2(0_i, 0_{i'}) + \\ + F(0_i, 0_{i'})(\delta\mu_i (1 - \overline{\rho}_i) - \delta\mu_{i'} \overline{\rho}_{i'}) + \\ + \sum_{S \neq i} \delta\mu_S (F_3(0_i, 0_{i'}, 1_S) - \overline{\rho}_S F_2(0_i, 0_{i'})) + \\ + \sum_{S' \neq i} \delta\mu_{S'} (F_3(0_i, 0_{i'}, 1_{S'}) - \overline{\rho}_{S'} F_2(0_i, 0_{i'}))], \end{aligned} \quad (8)$$

где <...> обозначает усреднение по неравновесным состояниям; F_2 и F_3 – бинарные и тернарные равновесные функции распределения при обозначениях 0 для вакантных и 1 для занятых узлов; $\overline{\rho}_i$ и $\overline{\rho}_{i'}$ – равновесные концентрации числа частиц в первой и второй подрешетках. Последние две суммы в правой части (8) содержат нелокальные эффекты и эффекты памяти в используемом приближении. При этом видно, что используемое в работе локально-равновесное приближение для описания неравновесных процессов передает эффекты памяти в одинаковом виде как для потоков $< I_{ii'} >$, так и $< I_{i'i} >$. В результате взаимного сокращения нелокальных вкладов для $< I_{ii'} >$ получаем локальное выражение

$$< I_{ii'} >= \nu_0 \exp(\beta\mu)(\delta\mu_i - \delta\mu_{i'}) F(0_i, 0_{i'}) \ . \quad (9)$$

Суммирование выражений (9) позволяет определить изменение средних плотностей ρ_i и $\rho_{i'}$ со временем t в i и i' узлах. В соответствии с законами сохранения

$$\frac{\partial \delta\rho_i}{\partial t} = -\sum_{i'(i)} < I_{ii'} >; \quad \frac{\partial \delta\rho_{i'}}{\partial t} = -\sum_{i(i')} < I_{i'i} > . \quad (10)$$

Для преобразования уравнений (10) к замкнутой форме уравнений диффузионного типа необходимо установить связь между значениями $\delta\mu_i$, $\delta\mu_{i'}$ и отклонениями средних плотностей $\delta\rho_i$, $\delta\rho_{i'}$ от их средних значений $\overline{\rho}_i$, $\overline{\rho}_{i'}$:

$$\delta\rho_i = \rho_i - \overline{\rho}_i ; \qquad \delta\rho_{i'} = \rho_{i'} - \overline{\rho}_{i'} . \quad (11)$$

Для этого унарную функцию, соответствующую (2), разложим в ряд по $\delta\mu_i$ и $\delta\mu_{i'}$ и, ограничиваясь линейным приближением, получим

$$\begin{aligned} \delta\rho_i = \delta\mu_i \overline{\rho}_i (1 - \overline{\rho}_i) + \sum_{S \neq i} \delta\mu_S (F_2(1_i, 1_S) - \overline{\rho}_i \overline{\rho}_S) + \\ + \sum_{S'=1}^{N} \delta\mu_{S'} \left(F_2\left(1_i, 1_{S'}\right) - \overline{\rho}_i \overline{\rho}_{S'}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогичное соотношение имеет место для вариации $\delta\rho_{i'}$.

Уравнения (9)–(12) образуют замкнутую систему уравнений, описывающую характер эволюции плотности к ее равновесному распределению. Для исключения из этой системы промежуточных функций $\delta\mu_i, \delta\mu_{i'}$ необходимо обратить уравнения (12). Для этого удобно применить решеточное преобразование Фурье, выбрав элементарную ячейку периодичности, как показано на рисунке. Эта элементарная ячейка сложной исходной решетки содержит два узла из подрешетки с одноузельными потенциалами φ и φ', $\mathbf{r}_i$ определяет положение основного атома; $\mathbf{\Delta}_1, \mathbf{\Delta}_2$ – положения примесных атомов, $\mathbf{r}_{i'} = \mathbf{r}_i + \mathbf{\Delta}_\alpha$, где $\alpha = 1, 2$. Преобразование Фурье позволяет записать

$$f(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k f_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) ; \quad (13)$$

$$f_\alpha(\mathbf{r}_{i'}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k f_{\mathbf{k}\alpha} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{i'}) . \quad (14)$$

Суммирование в (13), (14) осуществляется по квазинепрерывным значениям:

$$\mathbf{k}(k_x, k_y), k_x, k_y = \pm\frac{\pi}{h}\frac{n}{\sqrt{N}} (n = 0, 1 ..., \sqrt{N})$$

и может быть заменено интегрированием по объему первой зоны Бриллюэнна обратной решетки:

$$\sum_{\mathbf{k}} Z_{\mathbf{k}} = \frac{Nh^2}{(2\pi)^2} \int_{-a}^{a} dk_x \int_{-a}^{a} dk_y Z_{\mathbf{k}}, \qquad (15)$$

где $a = \pi / h$. Из условия ортогональности

$$\sum_i \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i\} = N\delta_{\mathbf{k}0} \qquad (16)$$

следует

$$f_{\mathbf{k}}' = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i f(\mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i); \qquad (17)$$

$$f_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i f(\mathbf{r}_{i'}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i'). \qquad (18)$$

Для доказательства (18) умножим (14) на $\exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}_{i'})$ и, учитывая, что $\mathbf{r}_{i'} = \mathbf{r}_i + \mathbf{\Delta}_\alpha$, получим после суммирования по $\mathbf{r}_{i'}$

$$\sum_i \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}_i) f_\alpha(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k f_{\mathbf{k}\alpha} \exp(\Delta_2(\mathbf{k}' - \mathbf{k}));$$

$$\sum_{i'}^{i} \exp(i\mathbf{r}_i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})). \qquad (19)$$

Условие (19) после учета (16) переходит в соотношение (18). Применив преобразование Фурье к (9), получим

$$< I_{ii'} >_{\mathbf{k}} = D_0(\delta\mu_{\mathbf{k}} - \exp(-i\mathbf{\Delta}_\alpha \mathbf{k})\delta\mu_{\mathbf{k}\alpha}'), \qquad (20)$$

где обозначено

$$D_0 = \nu_0 \exp(\beta\mu) F(0_i, 0_{i'}). \qquad (21)$$

Применив аналогичные преобразования к (10), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} &= D_0(2\delta\mu_{\mathbf{k}1}\cos(k_x h/2) + \\ &+ 2\delta\mu_{\mathbf{k}2}\cos(k_y h/2) - 4\delta\mu_{\mathbf{k}}); \end{aligned} \qquad (22)$$

$$\frac{\partial \rho_{\mathbf{k}1}}{\partial t} = D_0(2\delta\mu_{\mathbf{k}}\cos(k_x h/2) - 2\delta\mu_{\mathbf{k}1}); \qquad (23)$$

$$\frac{\partial \rho_{\mathbf{k}2}}{\partial t} = D_0(2\delta\mu_{\mathbf{k}}\cos(k_y h/2) - 2\delta\mu_{\mathbf{k}2}). \qquad (24)$$

Далее необходимо применить преобразование Фурье к уравнениям типа (12) для $\delta\rho_i$ и $\delta\rho_{i'}$. Пренебрегая корреляциями между положениями частиц и аппроксимируя двухчастичные функции произведением соответствующих концентраций, запишем

$$\delta\rho_{\mathbf{k}} = \rho(1-\rho)\delta\mu_{\mathbf{k}};$$

$$\delta\rho_{\mathbf{k}2} = \rho_2(1-\rho_2)\delta\mu_{\mathbf{k}2};$$

$$\delta\rho_{\mathbf{k}1} = \rho_1(1-\rho_1)\delta\mu_{\mathbf{k}1}, \qquad (25)$$

где $\rho_1 = \rho_2 = \overline{\rho}_{i'}$; $\rho = \overline{\rho}_i$.

Используя (25) в (22)–(24) и подстановку

$$\mu_{\mathbf{k}\alpha} = e^{-\omega t}\mu_{\mathbf{k}\alpha}^*, \qquad (26)$$

получим систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} &(-\rho(1-\rho)\omega' + 4)\delta\mu_{\mathbf{k}} - 2\delta\mu_{\mathbf{k}1}\cos(k_x h/2), \\ &-2\delta\mu_{\mathbf{k}2}\cos(k_y h/2) = 0, \\ &-2\cos(k_x h/2)\delta\mu_{\mathbf{k}} + \\ &+(-\omega'\rho_1(1-\rho_1) + 2)\delta\mu_{\mathbf{k}1} + 0 = 0, \\ &-2\cos(k_y h/2)\delta\mu_{\mathbf{k}} + 0 + \\ &+(-\omega'\rho_2(1-\rho_2) + 2)\delta\mu_{\mathbf{k}2} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

В уравнениях системы (27) $\omega' = \omega/D_0$. Разрешимость этой системы определяется условием

$$\begin{vmatrix} 4 - \rho\nu\omega' & -2\cos(k_x h) & -2\cos(k_y h) \\ -2\cos(k_x h) & (2 - \omega'\nu'\rho') & 0 \\ -2\cos(k_y h) & 0 & (2 - \omega'\rho'\nu') \end{vmatrix} = 0. \qquad (28)$$

Здесь $\nu = 1 - \rho$, $\nu' = 1 - \rho'$ и учтено условие симметрии $\rho_1 = \rho_2 = \rho'$.

Рассматривая решение (28), отвечающее гидродинамической ветви ($\omega' = \alpha k^2$ и $k << 1$), получим искомый коэффициент диффузии:

$$D = D_0\alpha. \qquad (29)$$

$$\alpha = \frac{1}{2(\rho(1-\rho) + 2\rho'(1-\rho'))}. \qquad (30)$$

В итоге

$$D = \nu_0 \exp(\beta\mu) F(0_i 0_{i'}) \times$$

$$\times \frac{1}{2(\rho(1-\rho) + 2\rho'(1-\rho')}. \qquad (31)$$

Литература

1. Chvoj Z., Conrad H., Chab V. // Surf. Sci. – 1999. – V. 376. – P. 205.

2. Tarasenko A.A., Chvoj Z., Jastrabik L., Nieto G, Uebing C. // Phys. Rev. – 2001. – V. B 63. – P. 165423.

3. Levi M.D., Wang C., Aurbach D., Chvoj Z. // J.Electro anal. Chem. 2004. – V. 187. – P. 562.