УДК 531.19

Я. Г. Грода

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДОВ ПРИ УЧЕТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 12а, 220006 Минск, Беларусь
groda@bstu.unibel.by

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.

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. В дальнейшем отмеченный подход был расширен для описания процессов термодиффузии, диффузии в многокомпонентных и многоуровневых системах [1], диффузии решеточного флюида на неупорядоченных решетках [3].

В то же время можно отметить, что при преодолении 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.

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

Рассматриваемая модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярных плоской квадратной, треугольной или простой кубической решеток, содержащей N узлов. Каждый узел может либо быть занятым 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 некотором узле частица может взаимодействовать с энергией J с частицами, занимающими ближайшие соседние узлы. При ее переходе в один из ближайших вакантных узлов при прохождении седловой точки она также взаимодействует с узлами, являющимися ближайшими соседями к этой седловой точке. Энергия взаимодействия в данном случае принимается равной J_Σ.

В рамках общей теории диффузионных процессов в решеточных системах и суперпозиционного приближения, при котором корреляции в заполнении решеточных узлов определяются только парными корреляциями для ближайших соседей, получены приближенные выражения для кинетических коэффициентов диффузии решеточного флюида на квадратной, треугольной и кубической (при J=J_Σ) решетках, соответственно

$$D_J / D_0 = (1-\theta g)(1+\gamma\theta g)^2 (1+\sigma\theta g) + 2\xi\theta\left(1-\theta g^2\right)(1+\sigma\theta g)\times$$

$$\times[1+\gamma^2\theta^2 g^3 + \gamma\theta g(g+1)] + \xi^2\theta^2\left(1-\theta g^3\right)\left(1+\gamma\theta g^2\right)^2(1+\sigma\theta g),$$

$$D_J / D_0 = (1-\theta g)\left[(1+\sigma\theta g)^2 + \sigma\theta g\left(1+\sigma\theta g^2\right)^2\right] + 2\gamma g\theta\left(1-\theta g^2\right)\left(1+\sigma\theta g^2\right)\times$$

$$\times\left[1+2\sigma\theta g + \sigma^2\theta^2 g^4\right] + \gamma^2\theta^2 g^2\left(1-\theta g^3\right)\left[\left(1+\sigma\theta g^2\right)^2 + \sigma\theta g\left(1+\sigma\theta g^3\right)^2\right],$$

$$D_J / D_0 = (1+\theta g\sigma)\left[(1-\theta g) + 4\theta\xi\left(1-\theta g^2\right) + 6\theta^2\xi^2\left(1-\theta g^3\right) + \right.$$

$$\left. + 4\theta^3\xi^3\left(1-\theta g^4\right) + 6\theta^4\xi^4\left(1-\theta g^5\right)\right],$$

где

$$\sigma = \exp(\beta J) - 1, \quad \gamma = \exp(\beta\Delta) - 1, \quad , \quad \xi = \exp(-\beta J_\Sigma) - 1, \quad \Delta = J - J_\Sigma,$$

D_0 – коэффициент диффузии решеточного флюида в пределе низких концентраций; $\beta = 1 / k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; θ – равновесное значение концентрации частиц; g – парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов которая может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения.

Для верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по динамическому методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [5], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

Сопоставление с результатами компьютерного моделирования по методу Монте-Карло показало, что предлагаемый подход к определению кинетического коэффициента диффузии позволяет получать адекватное качественное описание транспортных процессов в решеточном флюиде, а при не очень низких температурах приводит и к верным количественным результатам.

[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] Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.

[4] Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.

[5] Equation of state calculation dy fast computing machines / N. Metropolis [et al.] // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, № 6. – P. 1087–1092.