

УДК 531.19+539.219.3

Д. В. Гапанюк, ассистент (БГТУ); В. С. Вихренко, профессор (БГТУ)

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ
В РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДАХ
В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ**

Проведено исследование эффекта Соре (термодиффузии), связанного с возникновением потока вещества в неоднородном температурном поле. Получены значения коэффициента Соре на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло процесса термодиффузии в однокомпонентных решеточных флюидах в температурных полях, задаваемых линейной зависимостью. Дано сопоставление полученных результатов с проведенными ранее исследованиями распределения частиц в синусоидальных температурных полях.

Thermal diffusion in an inhomogeneous temperature field is considered. Sore coefficients are calculated on the basis of Monte-Carlo computer modeling of thermal diffusion in a one-component lattice fluid in temperature fields represented by a linear spatial dependence. The results are in a fairly well correspondents with those received earlier in sinusoidal temperature fields.

Введение. Термодиффузия принадлежит к важному классу неравновесных процессов, который используется для разделения веществ, перераспределения компонентов смеси в пространстве, создания термоэлектродвижущей силы и т. п.

Целью работы является определение коэффициента Соре на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло процесса термодиффузии в однокомпонентных решеточных флюидах в температурных полях, задаваемых линейной зависимостью, и сопоставление полученных результатов с проведенными ранее исследованиями распределения частиц в синусоидальных температурных полях.

Решеточный флюид [1] представляет собой систему взаимодействующих частиц, которые термоактивированно перемещаются по узлам пространственно периодической решетки, причем концентрация частиц может изменяться от низких (решеточный газ) до предельно высоких (решеточная жидкость) значений.

Решеточные флюиды являются моделями многих технологически важных материалов, таких как суперионные проводники, интерколяционные соединения (твердотельные электрохимические аккумуляторы энергии), сверхвысокоемкие конденсаторы, мономолекулярные слои на поверхностях твердых тел и т. д.

1. Термодиффузия в однокомпонентных решеточных флюидах. При наличии градиентов плотности $\rho = c/v$ и температуры T поток вещества определяется соотношением [2]

$$\mathbf{J}_n = -\frac{1}{v} D_{ch} \nabla c - \frac{c}{vT} D_{nT} \nabla T, \quad (1)$$

где v – объем системы, приходящийся на одну частицу; D_{ch} – химический коэффициент диффузии; $c = n/N$ – решеточная концентрация; n и N – число частиц и узлов в системе соот-

ветственно; T – абсолютная температура; D_{nT} – коэффициент термодиффузии.

Первое слагаемое правой части уравнения (1) выражает первый закон Фика, а второе – эффект Соре.

В закрытой системе при наличии градиента температуры устанавливается градиент концентрации. Пологая в уравнении (1) $\mathbf{J}_n = 0$, можно получить отношение стационарных значений градиентов концентрации и температуры, которое определяет коэффициент Соре s_T , умноженный на температуру

$$Ts_T = \frac{\nabla c/c}{\nabla T/T} = -\frac{D_{nT}}{D_{ch}}. \quad (2)$$

Учитывая соотношение между градиентами T и $\beta = 1/k_B T$

$$\nabla \beta = \frac{-\beta \nabla T}{T}, \quad (3)$$

можно получить выражение для определения коэффициента Соре через относительные амплитуды изменения концентрации (a_c) и обратной температуры (a_β):

$$Ts_T = \frac{\nabla c/c}{\nabla \beta/\beta} = \frac{a_c}{a_\beta}. \quad (4)$$

Термодиффузия в решеточных флюидах рассмотрена в рамках метода неравновесных статистических ансамблей Зубарева. В пренебрежении статистическими эффектами памяти получено выражение для коэффициента термодиффузии решеточного флюида на квадратной и простой кубической решетках [3]:

$$D_{nT} = -\left[u + 2J_1 \frac{F_1(0,0,1) + \xi F_2(0,0,1)}{F(0,0)} \right] \frac{D_J}{k_B T}, \quad (5)$$

где u – потенциал кристаллического поля (отрицательный); J_1 – потенциал межчастичного

взаимодействия ближайших соседей (отрицательный для систем с межчастичным притяжением); F_1 и F_2 – вероятности состояний трех соседних узлов решетки (вакантному состоянию соответствует 0, занятому частицей – 1) для их линейной и угловой конфигураций соответственно; $\xi = 1$ или $\xi = 2$ для квадратной или простой кубической решеток соответственно; $F(0, 0)$ – вероятность двум соседним узлам быть вакантными; D_J – кинетический коэффициент диффузии; k_B – постоянная Больцмана.

Выражение в квадратных скобках в соотношении (5), взятое со знаком минус, определяет теплоту переноса q^* , являющуюся одной из основных экспериментально определяемых характеристик. Оценки показывают, что теплота переноса близка к энергии активации диффузии, что соответствует результатам экспериментальных работ, в частности, по исследованию термодиффузии в суперионных материалах [4].

Используя суперпозиционное приближение

$$\begin{aligned} F(0, 0, 1) &= c(1-c)^2 g(0, 0)g(0, 1), \\ F(0, 0) &= (1-c)^2 g(0, 0), \end{aligned} \quad (6)$$

на основании (5) получим простые выражения для коэффициента термодиффузии

$$\begin{aligned} D_{nT}^{(2d)} &= -4 \frac{J_1 c g(0, 1)}{k_B T} D_J, \\ D_{nT}^{(3d)} &= -6 \frac{J_1 c g(0, 1)}{k_B T} D_J. \end{aligned} \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет оценить коэффициент термодиффузии на основании выражений для кинетического коэффициента диффузии и равновесной вероятности $F(0, 1)$ нахождения частицы и вакансии на двух соседних узлах решетки.

2. Моделирование по методу Монте-Карло. Ранее [1] была разработана процедура моделирования коэффициента термодиффузии по методу Монте-Карло, основанная на рассмотрении стационарного состояния системы в неоднородном температурном поле, при котором суммарный поток частиц равен нулю.

При моделировании рассматривалась квадратная решетка размером $N_1 \times N_2$ узлов, что обеспечивало условия, близкие к гидродинамическому пределу, когда характерный масштаб изменения температуры существенно превышает параметр решетки.

2.1. Исследование распределения частиц в температурном поле, задаваемом синусоидальной зависимостью. Для обеспечения равенства нулю потока частиц задавалось синусоидальное распределение температуры с периодом, равным линейному размеру модели-

руемой системы, что обеспечивало выполнение периодических граничных условий:

$$t_i = t \left[1 + a_i \sin \left(\frac{2\pi i}{N_1} \right) \right], \quad (8)$$

где $t = k_B T / J$ – средняя безразмерная температура; a_i – относительная амплитуда изменения температуры.

На рис. 1 приведены результаты моделирования непосредственно процесса эволюции системы при различных термодинамических условиях. Как следует из приведенных графиков, распределение концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью, что свидетельствует, в частности, о хорошем удовлетворении условий гидродинамического предела.

С использованием статистико-механического выражения (7) и соотношения между кинетическим и химическим коэффициентами диффузии ($D_{ch} = \chi_T D_J$, где χ_T – термодинамический фактор) для коэффициента термодиффузии получено соотношение

$$\frac{D_{nT}}{\chi_T D_J} = \frac{7,055}{\chi_T T / T_c} c g(0, 1) = \frac{a_c}{a_i}, \quad (9)$$

где a_c и a_i – относительные амплитуды профилей наложенного температурного и найденного в результате моделирования концентрационного полей.

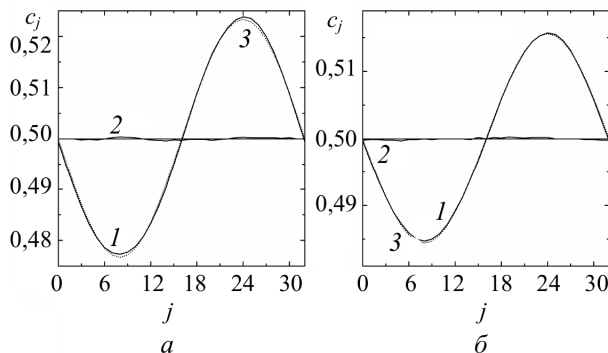


Рис. 1. Распределение концентрации ($c = 0,5$):

a – при $T = 2T_c$ ($a_i = 0,002$, $a_c = 0,0466$);

б – при $T = 6T_c$ ($a_i = 0,1$, $a_c = 0,0312$);

1 – в направлении изменения температуры;

2 – в перпендикулярном направлении;

3 – синусоидальная зависимость

Сопоставление данных компьютерного моделирования по основному кинетическому уравнению (по методу Монте-Карло) и вычислений по статистико-механическому выражению (правая и центральная части соотношения (9) соответственно) показало, что соответствие между ними можно признать удовлетворительным с учетом сделанных приближений (пренебрежение статистическими эффектами памяти, суперпозиционная аппроксимация) и сложности процесса термодиффузии как такового.

2.2. Исследование распределения частиц в температурном поле, задаваемом линейной зависимостью. Для обеспечения равенства нулю потока частиц распределение обратной температуры задавалось двумя линейными участками, равными половине линейного размера моделируемой системы, что обеспечивало выполнение периодических граничных условий:

$$\beta_i = \beta[1 + a_\beta(i - 1)] \text{ при } i = 1 - \frac{N_1}{2},$$

$$\beta_i = \beta[1 + a_\beta(N_1 - i)] \text{ при } i = \left(\frac{N_1}{2} + 1\right) - N_1, \tag{10}$$

где β – средняя безразмерная обратная температура; a_β – относительная амплитуда изменения обратной температуры.

Результаты моделирования термодиффузии по методу Монте-Карло при различных термодинамических условиях представлены на рис. 2 и 3.

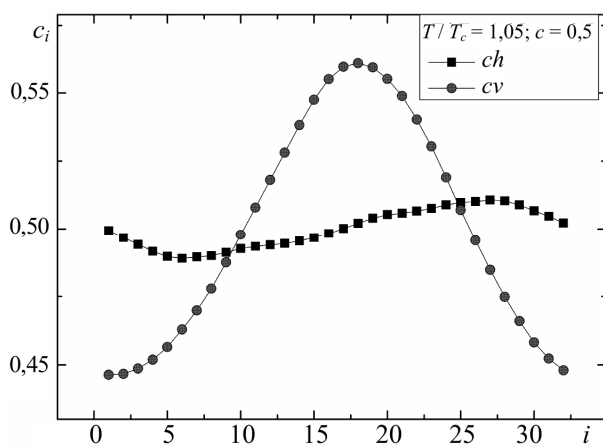


Рис. 2. Распределение концентрации при $T = 1,05T_c$, $c = 0,5$ ($a_\beta = 0,0003$, $a_c = 0,01976$): cv – в направлении изменения температуры; ch – в перпендикулярном направлении

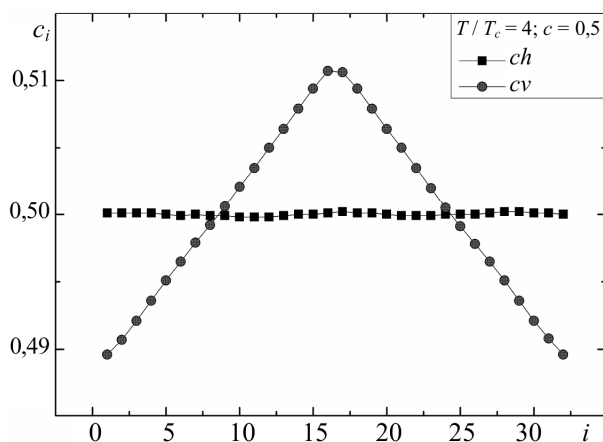


Рис. 3. Распределение концентрации при $T = 4T_c$, $c = 0,5$ ($a_\beta = 0,005$, $a_c = 0,00282$): cv – в направлении изменения температуры; ch – в перпендикулярном направлении

В отличие от случая с синусоидальным распределением температуры при линейном распределении имеют место граничные эффекты, вызванные «переломами» заданных зависимостей температуры в местах сшивки уравнений (10). В связи с этим для нахождения относительной амплитуды изменения концентрации необходимо рассмотреть только линейные участки левой и правой частей полученных зависимостей, аппроксимировав их уравнением вида

$$c_i = c(1 \pm a_c i). \tag{11}$$

Таким образом, зная относительные амплитуды изменения концентрации и обратной температуры и используя выражение (4), можно вычислить значение коэффициента Соре (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициент Соре Ts_T , найденный при моделировании основного кинетического уравнения при исследовании распределения частиц в температурном поле с линейным изменением обратной температуры

T / T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	64,278	65,867	33,167
1,2	21,433	27,02	12
2,0	2,417	2,61	1,596
4,0	0,533	0,564	0,419
6,0	0,292	0,32	0,241

Сопоставление полученных результатов с проведенными ранее исследованиями распределения частиц в синусоидальных температурных полях приведены в табл. 2.

Таблица 2

Отношение значений коэффициента Соре Ts_T , найденных двумя способами (значения из табл. 1, деленные на значения при синусоидальной зависимости)

T / T_c	c		
	0,3	0,5	0,7
1,05	1,037	0,844	1,106
1,2	1,261	1,175	1,263
2,0	1,151	1,120	1,124
4,0	1,084	0,989	1,026
6,0	1,052	1,026	1,020

Анализируя данные из табл. 2, можно отметить удовлетворительное соответствие между двумя рассмотренными способами.

Закключение. В работе проведено исследование эффекта Соре (термодиффузии), связанного с возникновением потока вещества

в неоднородном температурном поле. Получены значения коэффициента S_{ore} на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло процесса термодиффузии в однокомпонентных решеточных флюидах в температурных полях, задаваемых линейной зависимостью. Дано сопоставление полученных результатов с проведенными ранее исследованиями распределения частиц в синусоидальных температурных полях.

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. Де Грот, С. Р. Неравновесная термодинамика / С. Р. де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
3. Гапанюк, Д. В. Процессы диффузии и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных системах: статистико-механический подход: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.02 / Д. В. Гапанюк. – Минск, 2009. – 129 л.
4. Балапанов, М. Х. Эффект S_{ore} и теплота переноса атомов серебра в суперионных твердых растворах $Ag_{(2-x)+\delta}Cu_xSe$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$) / М. Х. Балапанов, Р. Х. Ишембетов, Р. А. Якшибаев // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 42, № 7. – С. 281–283.

Поступила в редакцию 31.03.2010