УДК 531.19

Я. Г. Грода, доцент (БГТУ)

ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА НА НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ С ГАУССОВСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВЫСОТ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ *

Рассмотрена система частиц на плоской квадратной решетке с постоянной энергией решеточных узлов. Частицы могут совершать термоактивированные прыжки в ближайшие вакантные узлы, преодолевая межузельные барьеры, высота которых изменяется случайным образом в соответствии с некоторым распределением. Исследованы системы с гауссовским распределением высот межузельных барьеров. Для случая динамически неупорядоченных систем, на основе общей теории диффузии в решеточных системах, получено аналитическое выражение для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида. Рассмотрено интерполяционное выражение для кинетического коэффициента диффузии в случае статически неупорядоченных систем. Диффузионные свойства ленгмюровского решеточного газа с динамическим и статическим гауссовским распределением высот межузельных барьеров исследованы с помощью моделирования по методу Монте-Карло.

A system of particles on periodic simple square lattice with uniform site energies is considered. Particle jumps to nearest neighbor vacant sites are thermally activated with randomly distributed intersite barriers. The lattice systems with Gaussian probability distribution functions of the barriers are investigated. In the case systems with dynamic disordered the analytical expressions for jump diffusion coefficients are derive on the base of general theory of diffusion in the lattice system. The interpolation expression for the case static disordered system is considered. Diffusion properties of Langmuir lattice gases on the static and dynamic disordered lattices with Gaussian distribution of barriers are investigated by means of Monte Carlo simulation method.

Введение. Проведенный в работах [1–3] анализ диффузионных свойств решеточного флюида на неупорядоченных решетках с равномерным и экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров показал, что в случае динамически неупорядоченных систем усреднения по распределению барьеров на решетке и по распределению частиц по решеточным узлам могут быть выполнены независимо. Это позволяет легко получить аналитические выражения для оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида [2].

Последующее сопоставление результатов аналитических расчетов и моделирования показало, что предлагаемые соотношения могут с успехом применяться лишь в случае динамически неупорядоченных систем, т. е. тогда, когда высота межузельного барьера зависит и от положения межузельного барьера, и от времени.

Диффузионные процессы в статически неупорядоченных системах могут быть рассмотрены с помощью некоторого эффективного межузельного барьера U_J, величина которого зависит от температуры и размерности решетки, изменяясь от значения перколяционной энергии ε_p при низкой температуре до средней величины межузельного барьера ε_0 при высокой.

В настоящей работе сделана попытка обобщить полученные ранее результаты на случай систем с гауссовским распределением высот межузельных барьеров.

1. 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.

Для перехода из занимаемого узла j в ближайший вакантный узел i частице необходимо преодолеть энергетический барьер ε_{ij} – барьер между узлами i и j, выбираемый случайным образом в соответствии с заданным распределением $\nu(\varepsilon)$:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2\sigma^2} \right), \qquad (1)$$

где σ – дисперсионный параметр, определяемый из условия того, что барьеры с высотой $\varepsilon_{ij} < 0$ встречаются с исчезающе малой вероят-

* Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № 08М–29).

ностью. Это приводит к следующему условию для данного параметра:

$$\sigma \le 0{,}1667\varepsilon_0. \qquad (2)$$

2. Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида в мультипликативном приближении. 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 [4]:

$$D_J = \frac{zwa^2}{2d}, \quad w = c^{-1}\left\langle w_{ij} n_j (1 - n_i)\right\rangle, \qquad (3)$$

где z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; w – средняя вероятность перехода частицы; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); c – равновесное значение концентрации частиц; w_{ij} – частота перескока частицы из узла j в узел i, определяемая из уравнения

$$w_{ij} = v\exp(-\beta\varepsilon_{ij}), \qquad (4)$$

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.

В мультипликативном приближении, когда усреднения по распределению частиц и по распределению барьеров выполняются независимо друг от друга, частота перескока, определяемая соотношением (4), может быть представлена в следующем виде [1]:

$$w = c^{-1} v\left\langle \exp(-\beta\varepsilon_{ij})\right\rangle\left\langle n_j (1 - n_i)\right\rangle. \qquad (5)$$

Оба сомножителя, входящие в соотношение (5), могут быть легко вычислены. При этом второй оказывается равным

$$\left\langle n_j (1 - n_i)\right\rangle = c(1 - c), \qquad (6)$$

либо в случае решеточного флюида с дополнительным взаимодействием частиц, занимающих ближайшие соседние узлы:

$$\left\langle n_j (1 - n_i)\right\rangle = \exp(\beta\mu) P(0; 0), \qquad (7)$$

где μ – равновесное значение химического потенциала системы; $P(0; 0)$ – вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными.

Первое усреднение в (5) при распределении вида (1) также может быть легко выполнено:

$$\left\langle \exp(-\beta\varepsilon_{ij})\right\rangle = \exp(-\beta\varepsilon_0)\exp\left(\frac{\sigma^2\beta^2}{2}\right). \qquad (8)$$

Таким образом, окончательное выражение для кинетического коэффициента диффузии при гауссовской неупорядоченности высот межузельных барьеров принимает вид

$$D_J = D_0 e^{-\beta\varepsilon_0}\frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0)\exp\left(\frac{\sigma^2\beta^2}{2}\right), \qquad (9)$$

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} v.$$

Входящие в соотношение (9) равновесные значения химического потенциала и функции вероятности, как и в случае равномерно и экспоненциально неупорядоченных систем, могут быть вычислены с помощью самосогласованного диаграммного или диаграммного приближений [5, 6].

Опираясь на результаты исследования неупорядоченных систем с равномерным и экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров, можно предположить, что соотношение вида (9) может с успехом использоваться лишь в случае динамически неупорядоченных систем. В случае же статической неупорядоченности для оценки кинетического коэффициента диффузии может быть предложено соотношение

$$D_J = D_0 \exp(-\beta U_J)\frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0), \qquad (10)$$

где

$$U_J = \eta\varepsilon_p + (1 - \eta)\varepsilon_0, \quad 0 \le \eta \le 1. \qquad (11)$$

Вид зависимости параметра η от температуры был рассмотрен ранее для случая систем с экспоненциальным распределением [3].

При этом, в случае плоской квадратной решетки, для которой порог перколяции в задаче связей равен 0,5, в силу симметрии закона распределения (1) $\varepsilon_p = \varepsilon_0$, а значит, энергия активации кинетической диффузии при статической неупорядоченности при произвольной температуре оказывается равной средней высоте межузельного барьера, и выражение для кинетического коэффициента диффузии принимает следующий вид:

$$D_J = D_0 \exp(-\beta\varepsilon_0)\frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0). \qquad (12)$$

Можно отметить, что аналогичная ситуация имеет место и в случае плоской квадратной решетки с равномерным распределением высот межузельных барьеров [2].

3. Преобразование Бокса – Мюллера. Общая структура алгоритма моделирования процесса диффузии в решеточном флюиде на неупорядоченной решетке не зависит от выбора функции распределения высот межузельных барьеров и детально описана в работе [1]. Вместе с тем следует отметить, что в случае гауссовских систем

имеются определенные особенности в методе генерации случайных величин, распределенных в соответствии с соотношением (1) на основе стандартных псевдослучайных величин.

Генерация случайных величин, распределенных в соответствии (1), может быть осуществлена с помощью центральной предельной теоремы либо с помощью преобразования Бокса – Мюллера [7]. Данное преобразование является точным, однако его использование предъявляет повышенные требования к качеству генератора псевдослучайных чисел. Вместе с тем для одномерной последовательности случайных нормально распределенных чисел стандартный генератор языка Fortran 90 оказывается вполне применимым.

Преобразование Бокса – Мюллера может быть представлено в следующей форме:

$$z_0 = \cos(2\pi\varphi)\sqrt{-2\ln r},\ z_1 = \sin(2\pi\varphi)\sqrt{-2\ln r}, \quad (13)$$

где φ, r – независимые случайные величины, равномерно распределенные на интервале (0, 1].

В результате использования преобразования будут получены два независимых числа z_0 и z_1, удовлетворяющие стандартному нормальному распределению, т. е. распределению с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1. После чего можно легко перейти к величине, распределенной нормально с заданным математическим ожиданием ε_0 и стандартным отклонением σ по формуле

$$\xi = \varepsilon_0 + \sigma z. \quad (14)$$

Заключение. Верификация предложенных соотношений (9) и (10) может быть выполнена путем сопоставления полученных с их помощью результатов с данными компьютерного моделирования.

Результаты такого сопоставления представлены на рис. 1 и 2 для случая динамически и статически неупорядоченных систем соответственно.

Анализ представленных зависимостей позволяет утверждать, что оба предложенных соотношения отличаются высокой точностью, и с их помощью удается воспроизвести все основные особенности зависимости коэффициента диффузии решеточного флюида на неупорядоченной решетке от концентрации, как в случае динамически, так и статически неупорядоченных систем.

Что же касается зависимости от температуры, то, как следует из соотношения (9), для динамически неупорядоченной системы данная зависимость должна быть неарениусовской в силу наличия множителя вида (8). Однако в силу малости дисперсионного параметра σ данный множитель несущественен, и зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры является приблизительно линейной.

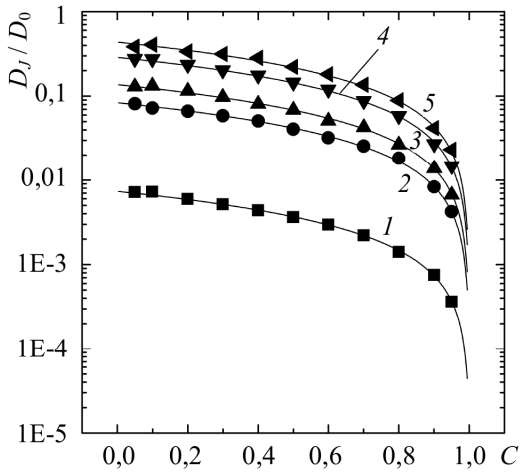

Рис. 1. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке с гауссовским распределением высот межузельных барьеров:
1 – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}20$; *2* – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}40$;
3 – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}50$; *4* – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}80$;
5 – $k_BT / \varepsilon_0 = 1{,}20$

Точками на рис. 1 показаны результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (9).

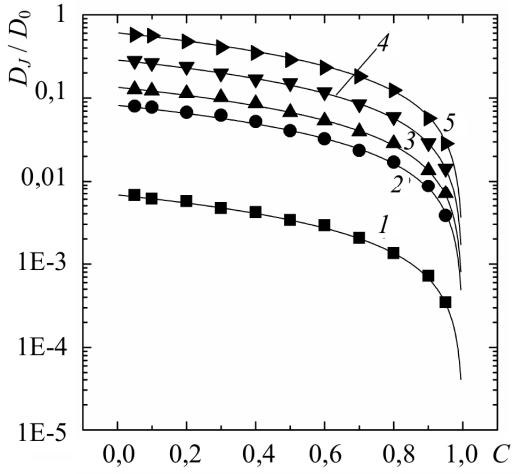

Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной статически неупорядоченной решетке с гауссовским распределением высот межузельных барьеров:
1 – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}20$; *2* – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}40$;
3 – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}50$; *4* – $k_BT / \varepsilon_0 = 0{,}80$;
5 – $k_BT / \varepsilon_0 = 2{,}00$

Точками на рис. 2 представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (12).

При статической неупорядоченности, как и следует из соотношения (12), кинетический

коэффициент диффузии, определенный в ходе моделирования, характеризуется арениусовской зависимостью от температуры. Энергия активации, установленная по данным моделирования, оказывается, как и ожидалось, равна средней энергии межузельного барьера ε_0.

Литература

1. Грода, Я. Г. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на одномерной неупорядоченной решетке / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2006. – Вып. XIV. – С. 21–25.

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

3. Грода, Я. Г. Диффузия ленгмюровского решеточного газа на статически неупорядоченной решетке с экспоненциальным распределением высот барьеров / Я. Г. Грода, Д. В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2009. – Вып. XVII. – С. 36–38.

4. 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.

5. The self-consistent diagram approximation for lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // Euro. Phys. Journ. B. – 2000. – Vol. 15, № 2. – P. 297–304.

6. 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.

7. Box, G. E. P. A note on the generation of random normal deviates / G. E. P. Box, M. E. Muller // The Annals of Mathematical Statistics. – 1958. – Vol. 29, № 2. – P. 610–611.

Поступила в редакцию 31.03.2010