

3. Binder K. In: Material Science and Technology / Eds. R.W. Kohn, P. Haasen and E.J. Kramer. – Weinheim: VCH, 1991. – V. 5. – P. 405.
4. Bray A.J. // Adv. Phys. – 1994. – V. 43. – P. 357.
5. Schweizer K.S., Curro J.G. // Adv. Chem. Phys. – 1997. – V. 97. – P. 1.
6. Plapp M., Gouyet J.-F. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P. 4970.
7. Reister E., Müller M., Binder K. // Phys. Rev. – 2001. – V. 64, no.4. – Art. no. 041804.
8. Tafa K., Puri S., Kumar D. // Phys. Rev. – 2001. – V. 64, no. 5. – Art. no. 056139.
9. Bokun G.S., Groda Ya.G., Belov V.V., Uebing C., Vikhrenko V.V. // Eur. Phys. Journ. B. – 2000. – V. 15, no.2. – P. 297–304.
10. Argyrakis P., Groda Ya.G., Bokun G. S., Vikhrenko V.S. // Physical Review E. – 2001. – V 64, no. 6. – Article 066108.
11. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // Physica A. – 2001. – V. 296, no. 1/2. – P. 83.
12. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука, 1979.
13. Наркевич И.И., Бокун Г.С. Неоднородные молекулярные системы. – Гл. IX в кн. [12]. – С. 240 – 268.

УДК 531.19

Г.С. Бокун, доцент; В.С. Вихренко, профессор

ДИФФУЗИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

The quasi-equilibrium distribution is used to derive the expressions for the diffusion coefficients of a two-component lattice gas system. This approximation corresponds to neglecting the specific statistical memory effects, which are important for ordered states of lattice gases. The chemical diffusion coefficients are represented in terms of equilibrium lattice gas characteristics, such as the chemical potentials, the probabilities for two nearest neighbor lattice sites to be vacant, and the derivatives of the chemical potentials over the concentrations. The time scale of the diffusion processes is determined by the transition rates of particles at zero concentration limit.

Многокомпонентные системы по своим равновесным и неравновесным характеристикам существенно отличаются от однокомпонентных. Наличие дополнительных термодинамических степеней свободы обеспечивает им более разнообразное поведение, а исследование их свойств сопряжено с дополнительными трудностями. Представляется целесообразным рассмотреть особенности диффузионных процессов в двухкомпонентных решеточных системах, поскольку диффузия в однокомпонентных системах была исследована достаточно подробно ранее [1 – 6].

Рассмотрим двухкомпонентную систему. Каждый узел решетки из N узлов может быть занят частицей сорта a либо b или быть вакантным (сорт v). Удобно обобщить представление чисел заполнения, обозначая состояние i -го узла греческой буквой, имеющей смысл вектора состояния, принимающего значения a, b, v , т.е. $\alpha_i, \beta_i = a, b, v$. Кроме этого, используем обозначение a_i , когда необходимо отметить, что узел i занят частицей сорта a . Для удобства записи некоторых выражений сохраняем обозначение n_{α_i} для чисел заполнения, которые принимают значения $n_{a_i} = 1, n_{b_i} = 1, n_{v_i} = 0$, если

в узле i находится частица сорта a , b или вакансия, соответственно. Динамическое состояние системы определяется набором чисел n_{α_i} , заданных в каждом узле решетки.

Энергия системы в заданном состоянии может быть записана в виде

$$H_N = -\sum \mu_{\alpha_i} n_{\alpha_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \Phi_{\alpha_i \alpha_j} n_{\alpha_i} n_{\alpha_j}, \quad (1)$$

где $\Phi_{\alpha_i \alpha_j}$ – энергия взаимодействия частиц, расположенных в узлах i и j , μ_{α_i} – химический потенциал частиц сорта α в i -м узле.

Соответственно статистическая сумма такой системы записывается в форме

$$Z_N = \text{Sp} \exp(-\beta H_N) = \sum_{\alpha_1=a,b,v} \sum_{\alpha_2=a,b,v} \dots \sum_{\alpha_n=a,b,v} \exp(-\beta H_N), \quad (2)$$

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

Соотношения (1) и (2) записаны для локально-равновесного распределения, соответствующего определенному неоднородному распределению поля плотности частиц сортов a и b по объему системы. Используем это локально-равновесное распределение для определения средних плотностей потока b частиц соответствующего сорта, определяющих транспортные диффузионные характеристики. Такой подход был использован ранее [1] при рассмотрении однокомпонентной системы. Как показано в работах [5,6], такое рассмотрение приводит к пренебрежению специфическими статистическими эффектами памяти, которые становятся существенными лишь в области структурного упорядочения решеточных систем.

Выражение для динамического потока частиц сорта β в пространстве чисел заполнения через границу между i -м и j -м узлами имеет вид

$$J_{ij}^{\beta} = J_{ij}^{\beta+} - J_{ij}^{\beta-}, \quad (3)$$

где

$$J_{ij}^{\beta+} = \nu_{0\beta} \delta_{\beta\alpha_j} \delta_{\alpha_i} v e^{\beta \epsilon_{\alpha_j}}, \quad (4)$$

$$J_{ij}^{\beta-} = \nu_{0\beta} \delta_{\beta\alpha_i} \delta_{\alpha_j} v e^{\beta \epsilon_{\alpha_i}}, \quad (5)$$

$\nu_{0\beta}$ – частота колебаний частицы в узле, $\delta_{\beta\alpha}$ – символ Кронекера, ϵ_{α_i} – энергия взаимодействия частицы сорта α в i -м узле со всеми другими частицами системы, заданной компонентами векторов $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

Рассмотрим слабое отклонение от равновесного состояния, когда

$$\mu_{a_i} = \mu_a + \delta\mu_{a_i}, \quad \mu_{b_i} = \mu_b + \delta\mu_{b_i} \quad (6)$$

и применимо линейное приближение по $\delta\mu$ при разложении локально-равновесной функции распределения.

Поток частиц между ближайшими i -м и j -м узлами определяется усреднением соотношения (3) по локально-равновесному распределению (2) и после линеаризации полученного выражения в соответствии с условиями (6) представляется через равновесные характеристики среды и вариации химических потенциалов:

$$J_{ij}^{\beta} = (\delta\mu_i^{\beta} - \delta\mu_j^{\beta}) \nu_{0\beta} \exp(\beta\mu_{\beta}) \frac{Z_N^0}{Z_N} F(\nu_i, \nu_j). \quad (6)$$

Здесь $F(\nu_i, \nu_j)$ – вероятность того, что узлы i и j вакантны в равновесном состоянии, а Z_N^0 – равновесная статистическая сумма.

Теперь необходимо установить связь между изменением средней плотности и вариациями химических потенциалов. Для этого введем оператор плотности числа частиц, например, сорта a :

$$\hat{\rho}_{\alpha_i} = \delta_{\alpha_i a}. \quad (7)$$

Усредняя $\hat{\rho}_{\alpha_i}$ с помощью локально-равновесного распределения, получим в линейном по $\delta\mu$ приближении

$$\rho_{\alpha_i} = \frac{Z_N^0}{Z} \left(\rho_a + \delta\mu_i^a \rho_a + \sum_{l \neq i} \sum_{\beta=a,b} \delta\mu_l^{\beta} F(\alpha_i, \beta_l) \right). \quad (8)$$

Здесь ρ_a – равновесная средняя плотность компонента a , $F(\alpha_i, \beta_l)$ – равновесная функция распределения частиц α и β сортов, занимающих узлы i и l .

Для обращения уравнений (8), т.е. для представления отклонений химического потенциала через отклонения плотности, введем вектор смещения Δ , соединяющий i -й и j -й узлы, и осуществим переход к новым переменным

$$x_i^a = \delta\rho_i - \delta\rho_{i+\Delta}, \quad y_i^a = \frac{Z_N^0}{Z_N} (\delta\mu_i^a - \delta\mu_{i+\Delta}^a) \quad (9)$$

удовлетворяющим условиям

$$\sum_i x_i^a = 0, \quad \sum_i y_i^a = 0. \quad (10)$$

Последние позволяют использовать для обращения (8) дискретное преобразование Фурье. Для перехода к переменным (9) уравнение (8) представим в форме

$$\delta\rho_{\alpha_i} - \delta\rho_{\alpha_i+\Delta} = \frac{Z_N^0}{Z_N} \rho_0 (\delta\mu_i^a - \delta\mu_{i+\Delta}^a) + \sum_{l \neq i} \sum_{\beta=a,b} (\delta\mu_l^{\beta} - \delta\mu_{l+\Delta}^{\beta}) \frac{F(\alpha_i, \beta_l) Z_N^0}{Z_N}. \quad (11)$$

Используя (9) и (10), запишем (11) как систему уравнений

$$\begin{aligned} x_i^a &= y_i^a (1 - \rho_a) \rho_a - \rho_a \rho_b y_i^b + \sum_{l \neq i} \sum_{\beta=a,b} y_l^{\beta} g(a, \beta_l), \\ x_i^b &= y_i^b \rho_b (1 - \rho_b) - \rho_a \rho_b y_i^a + \sum_{l \neq i} \sum_{\beta=a,b} y_l^{\beta} g(a, \beta_l), \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$g(\alpha, \beta_e) = F(\alpha, \beta_e) - \rho_{\alpha} \rho_{\beta}, \quad \alpha, \beta = a, b. \quad (13)$$

В силу короткодействующего характера корреляционных функций g в (6) и (12) после преобразования Фурье получим

$$\begin{aligned}
 J_k^\beta &= v_{0\beta} \exp(\beta\mu_\beta) F(v_i, v_j) y_k^\beta, \\
 x_k^a &= y_k^a \rho_a (1 - \rho_a) - y_k^b \rho_a \rho_b + \sum_{\beta=a,b} y_k^\beta g_k(a, \beta), \\
 x_k^b &= y_k^b \rho_b (1 - \rho_b) - y_k^a \rho_a \rho_b + \sum_{\beta=a,b} y_k^\beta g_k(b, \beta).
 \end{aligned} \tag{14}$$

Из (14) находим Фурье-образы

$$\begin{aligned}
 y_k^a &= \frac{1}{G_k} (x_k^a G_{bb}^k - x_k^b G_{ab}^k), \\
 y_k^b &= \frac{1}{G_k} (x_k^b G_{aa}^k - x_k^a G_{ba}^k).
 \end{aligned} \tag{15}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 G_{ab}^k &= g_k(a, b) - \rho_a \rho_b, \\
 G_{bb}^k &= g_k(b, b) + \rho_b - \rho_b^2, \\
 G_{aa}^k &= g_k(a, a) + \rho_a - \rho_a^2, \\
 G_k &= G_{aa}^k G_{bb}^k - (G_{ab}^k)^2.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Используя (15) в уравнении для потока J_k^β и привлекая уравнение непрерывности, запишем диффузионное уравнение для сорта a в ω, k -пространстве двухкомпонентной системы:

$$i\omega \delta \rho_k^a = v_{0a} \exp(\beta\mu^a) \left(1 - e^{ik\Delta}\right) k\Delta \frac{1}{G} F(v_i, v_j) \left(\delta \rho_k^a G_{bb}^k - \delta \rho_k^b G_{ab}^k\right). \tag{17}$$

Аналогичный вид имеет уравнение и для второй компоненты.

В гидродинамическом пределе уравнения переноса представляются через коэффициенты химической диффузии:

$$\omega \delta \rho_0^a = (D_{aa} \delta \rho_0^a - D_{ab} \delta \rho_0^b) k^2. \tag{18}$$

Сопоставляя (18) и (17) при $k \rightarrow 0$, находим

$$\begin{aligned}
 D_{aa} &= D_{0a} \exp(\beta\mu^a) F(0,0) \frac{1}{G_0} G_{bb}^0, \\
 D_{ab} &= D_{0a} \exp(\beta\mu^a) F(0,0) \frac{1}{G_0} G_{ab}^0.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Аналогично для компонента b

$$D_{bb} = D_{0b} \exp(\beta\mu^b) F(0,0) \frac{1}{G_0} G_{aa}^0,$$

$$D_{ba} = D_{0b} \exp(\beta\mu^b) F(0,0) \frac{1}{G_0} G_{ba}^0. \quad (20)$$

Здесь введены коэффициенты диффузии частиц сортов a и b по решетке (плоской квадратной или простой кубической) в пределе низких концентраций:

$$D_{0a} = v_{0a} \Delta^2, \quad D_{0b} = v_{0b} \Delta^2, \quad (21)$$

которые и отражают динамические характеристики системы. Входящие в них частоты колебаний фактически определяют масштаб времени диффузионных процессов.

Полученные соотношения позволяют вычислять коэффициенты диффузии двухкомпонентной системы по известным равновесным характеристикам. При этом, как было отмечено выше, пренебрегается специфическими статистическими эффектами памяти, которые существенны в области структурно упорядоченных фаз. В системах с межчастичным притяжением такие фазы отсутствуют, и можно ожидать, что для них соотношения (19), (20) являются достаточно точными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhdanov V.P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces. New York: Plenum, – 1991. – 324 p.
2. Uebing C., Gomer R. A. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 7626 – 7652.
3. Danani A., Ferrando R., Scalas E., Torri M. Collective surface diffusion of triangular and square interacting lattice gases // Surf. Sci.– 1998. – Vol. 409, № 1.– P. 117 – 129.
4. Chumak A.A., Uebing C. Theoretical description of adatom migration in two-dimensional highly-ordered states // Eur. Phys. J. B. – 1999. – Vol. 9, № 2. – P. 323 – 333.
5. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases // Physica A. – 2000. – Vol. 296, №1/2. – P. 83–105.
6. Argyrakis P., Groda Ya G., Bokun G.S., Vikhrenko V.S. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64. – Art. №. 066108.