

С. В. Дубинин, аспирант; Я. Г. Грода, канд. физ.-мат. наук; В. С. Вихренко, профессор

ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА НА СТАТИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТКАХ

Diffusion properties of noninteracting lattice gases on static disordered triangular lattice are investigated. It was shown that the kind of geometry of lattice has a material influence on the diffusion properties of the system. Was ascertain that the activation energy is exceed of highest energy along the percolation cluster, but it is smaller than the average of barrier energy.

Введение. Одним из простейших способов описания неупорядоченных систем является использование решеточных моделей, обладающих трансляционной симметрией, дополненных неупорядоченно распределенными энергетическими барьерами на путях перехода частиц между узлами решетки (на связях) [1]. Различают динамический и статический способы распределения барьеров на решетке.

В динамическом варианте величины меж-узельных барьеров случайным образом изменяются с течением времени. Диффузионные характеристики системы частиц при отсутствии латерального взаимодействия между ними (такую систему частиц называют невзаимодействующим, или лэнгмюровским, решеточным газом, хотя запрет двум частицам занимать одновременно один и тот же узел решетки означает учет сильного отталкивания между частицами на малых расстояниях) на одномерных линейных, плоских квадратных решетках в модели барьеров такого типа подробно исследованы методами компьютерного моделирования в работах [2, 3]. Диффузия частиц на одномерной и плоской квадратной статически неупорядоченных решетках изучена в работах [2, 4]. При компьютерном моделировании диффузионные характеристики определяются по зависимости среднего квадрата смещения центра масс системы частиц или отдельной частицы от времени [5, 6].

Для динамически разупорядоченных решеток результаты компьютерного моделирования хорошо описываются в приближении, когда усреднение по распределению барьеров и по перемещению частиц в ближайший свободный узел производится независимо [2–4]. Для статически разупорядоченных решеток прыжки частиц между узлами и преодоление ими дополнительных случайно распределенных барьеров сильно коррелированы и в области низких температур может быть использовано приближение перколяционного пути (ППП) [7, 8]. Коэффициент кинетической диффузии при этом характеризуется аррениусовской зависимостью от температуры с энергией активации, равной максимальному значению E_m энергий барьеров вдоль перколяционного кластера, построенного на связях с энергиями барьеров

$E \leq E_m$. Но в работе [3] показано, что для двухмерной квадратной решетки такое приближение справедливо при произвольных температурах. Представляет интерес рассмотреть другие виды решеток.

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования изучен процесс диффузии невзаимодействующего решеточного газа на плоской треугольной статически неупорядоченной решетке и дан сравнительный анализ полученных результатов в рамках развитых ранее аналитических подходов.

1. Модель и алгоритм моделирования. Особенности геометрии исследуемой модели являются наличие у каждого узла по шесть ближайших соседей, а также неортогональность направлений перехода частицы из одного узла в другой. Вероятность перехода частицы в соседний узел при условии, что он свободен, определяется выражением

$$\Gamma(i, j) = \exp(-\beta E_{ij}), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (1)$$

где E_{ij} – высота энергетического барьера; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Реализуется симметричная прыжковая модель, когда вероятность перехода частицы из узла i в узел j равна вероятности обратного перехода. Энергетические барьеры разбрасываются случайным образом между узлами решетки и остаются неизменными с течением времени. Переходы возможны только между ближайшими соседними узлами. Взаимодействие между частицами отсутствует, за исключением условия, что в одном узле может находиться не более одной частицы.

Компьютерное моделирование осуществляется с помощью стандартного алгоритма Метрополиса [5]. Применялась решетка 32×32 с периодическими граничными условиями. Усреднение выполнено по 5000 траекторий, каждая из которых состояла из 50 000 Монте-Карло шагов.

Использовалась система единиц, в которой $k_B = 1$, а энергии межузельных барьеров равномерно распределены на интервале от 0 до 1.

2. Аналитические методы. Ранее [2] было показано, что для решеточной системы, в кото-

рой возможны переходы только между ближайшими узлами, кинетический коэффициент диффузии может быть записан в виде

$$D_j = \frac{zwa^2}{2d}, \quad (2)$$

$$w = c^{-1} \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (3)$$

где z – число ближайших соседей; w – средняя вероятность перехода частицы; a – расстояние между узлами решетки; d – размерность пространства; c – решеточная концентрация частиц; w_{ij} – частота перескока частицы из узла j в узел i ; $n_i = 0$ или 1 – число заполнения узла i .

Для невзаимодействующего решеточного газа:

$$w_{ij} = v \exp(-\beta E_{ij}), \quad (4)$$

где v – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов. Далее решение сводится к определению средней величины в выражении (3). Заменяя среднее произведение произведением средних:

$$\langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle = \langle w_{ij} \rangle \langle n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (5)$$

а также используя выражения [2]:

$$\langle w_{ij} \rangle = v \exp(-\beta E_0) \frac{\text{sh}(\beta E_0)}{\beta E_0}, \quad (6)$$

$$\langle n_j (1 - n_i) \rangle = P(1; 0) = c(1 - c), \quad (7)$$

где E_0 – средняя величина межузельного барьера, $P(1; 0)$ – вероятность одному из двух ближайших узлов быть вакантным. Для кинетического коэффициента диффузии получим:

$$\frac{D_j}{D_0} = (1 - c) \beta^{-1} (1 - \exp(-\beta)), \quad (8)$$

где $D_0 = vza^2 / 2d$.

Альтернативным способом определения кинетического коэффициента диффузии является приближение перколяционного пути, согласно которому частицы движутся вдоль перколяционного кластера с минимально возможными энергиями барьеров. Для его образования необходимо, чтобы c_p связей от общего количества имели высоту барьера не больше максимального значения, где c_p – концентрации перколяционного перехода в задаче связей [9]. При принятом равномерном распределении барьеров на треугольной решетке перколяционный кластер включает барьеры не выше чем $E_m = c_p = 0,3472$. Усреднение приводит к результату

$$\langle \exp(-\beta E_{ij}) \rangle = \exp(-\beta E_m), \quad (9)$$

и выражение для кинетического коэффициента диффузии приобретает следующий вид:

$$\frac{D_j}{D_0} = (1 - c) \exp(-\beta E_m). \quad (10)$$

3. Результаты моделирования. Кинетический коэффициент диффузии D_j может быть определен из зависимости от времени среднего квадрата смещения центра масс системы.

Полученная в результате компьютерного моделирования зависимость носит явно линейный характер и может быть аппроксимирована соотношением

$$\langle R_c^2 \rangle = D_j t + b, \quad (11)$$

что позволяет определить кинетический коэффициент диффузии D_j .

На рис. 1 изображена зависимость кинетического коэффициента диффузии от температуры, полученная моделированием по методу Монте-Карло, а также используя приближение декомпозиции усреднения по соотношению (8) и ППП согласно выражению (10).

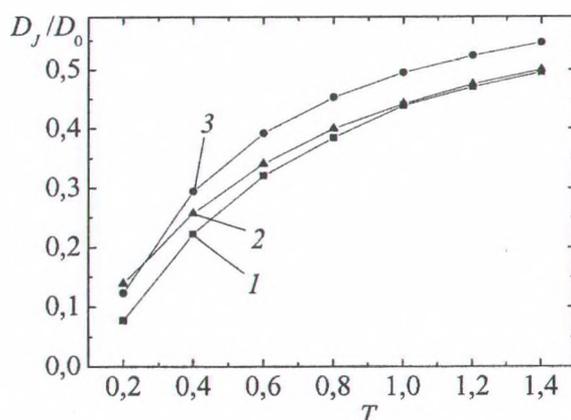


Рис. 1. Зависимость от температуры кинетического коэффициента диффузии при $c = 0,3$:

1 – компьютерное моделирование; 2 – соотношение (8); 3 – соотношение (10)

ППП дает несколько завышенные значения коэффициента диффузии, поскольку при не слишком низких температурах диффундирующие частицы, перемещаясь по решетке, используют более широкий набор связей по сравнению с учитываемым в ППП. В свою очередь, соотношение (8) оказывается также неточным, однако при повышении температуры точность этого выражения увеличивается.

На рис. 2 представлена зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры, найденная при различных концентрациях частиц.

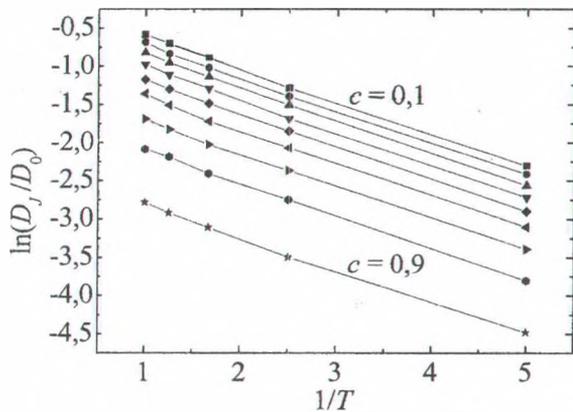


Рис. 2. Зависимость от обратной температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии при различных концентрациях. Концентрация изменяется с шагом 0,1 от 0,1 до 0,9

Аппроксимируя данную зависимость функцией вида

$$\ln \frac{D_j}{D_0} = -\frac{U_j}{k_B T} + b, \quad (12)$$

определяем величину энергии активации коллективной диффузии U_j .

На рис. 3 представлена зависимость энергии активации от концентрации частиц. Из графика видно, что значение энергии активации флуктуирует в пределах от 0,42 до 0,43.

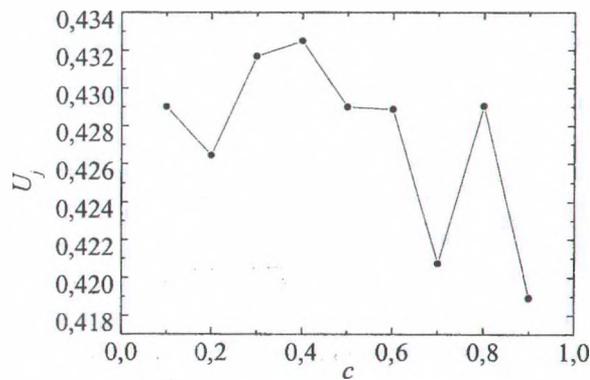


Рис. 3. Зависимость энергии активации от концентрации

Такие флуктуации, возможно, обусловлены приближенным характером процедуры моделирования, однако примечателен тот факт, что в отличие от диффузии на квадратной решетке, в рассматриваемом случае треугольной решетки значения энергии активации существенно отличаются как от значения энергии перколяционного перехода $E_p = 0,347$, так и от средней энергии межузельных барьеров $E_0 = 0,5$.

Заключение. Таким образом, анализ результатов исследования диффузии показывает, что геометрия решетки существенно влияет на диффузионные свойства системы. Так, в случае невзаимодействующего решеточного газа на плоской треугольной решетке с равномерным распределением энергии барьеров, в отличие от квадратной решетки, наблюдается расхождение результатов, полученных аналитически и посредством компьютерного моделирования.

Энергия активации превышает максимальную энергию вдоль перколяционного кластера, но меньше средней величины межузельного барьера.

Из полученных результатов следует, что для более глубокого понимания диффузионных процессов необходимы дополнительные исследования.

Литература

1. Haus J., Kher K. W. // Phys. Reps. – 1987. – Vol. 150. – P. 263.
2. 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 информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 21.
3. Аргиракис, П. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на двумерной статически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Е. Арапаки, А. Я. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 26.
4. Аргиракис, П. Влияние характера межатомного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Я. Г. Грода, С. В. Дубинин // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 33–37.
5. Tringides, M. Monte Carlo study of oxygen diffusion on the (110) plane of tungsten / M. Tringides, R. A Gomer // Surf. Sci. – 1984. – Vol. 145, № 1. – P. 121–144.
6. 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.
7. Dyre, J. C. // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – P. 12 511.
8. Dyre, J. C. Universality of ac conductivity in disordered solids / J. C Dyre, B. S. Schröder // Rev. Mod. Phys. – 2000. – Vol. 72. – P. 873.
9. Тарасевич, Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учеб. пособие / Ю. Ю. Тарасевич. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.