

Воспользовавшись соотношениями (4) — (7) и (14) запишем выражения для химических потенциалов системы.

$$\mu_a = \Theta \left(\ln \frac{c_a}{c_0} - \ln \frac{Q_a}{Q_0} \right), \quad \mu_b = \Theta \left(\ln \frac{c_b}{c_0} - \ln \frac{Q_b}{Q_0} \right). \quad (16)$$

Из (10), (11), (14) и (16) следует

$$P = \Theta \ln \frac{Q_0}{c_0}. \quad (17)$$

Концентрации в сосуществующих фазах в квазихимическом приближении определяются из решения системы уравнений

$$\ln \frac{c_a}{c_0} - \ln \frac{Q_a}{Q_0} = \ln \frac{c_a^*}{c_0^*} - \ln \frac{Q_a^*}{Q_0^*}, \quad \ln \frac{c_b}{c_0} - \ln \frac{Q_b}{Q_0} = \ln \frac{c_b^*}{c_0^*} - \ln \frac{Q_b^*}{Q_0^*}, \quad \ln \frac{Q_0}{c_0} = \ln \frac{Q_0^*}{c_0^*} \quad (18)$$

Данные уравнения позволяют исследовать параметры сосуществующих фаз и изучать фазовые переходы в бинарных решеточных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumela Tafa, Sanjay Puri and Deepak Kumar // Phys. Rev. E. — 2001. — V.64. — P.056139.
2. Sluchanko N.E., Glushkov V.V., Demishev S.V., Kondrin M.V., Ischenko T.V., Gust W., Brazhkin V.V., Straumal B.B., Moshchalkov V.V. // Phys. Rev. B. — 2001. — V.61. №9. — P.6020.
3. Marko J.F., Barketa G.T. // Phys. Rev. E. — 1995. — V.52. — P.2522.
4. C. Uebing and R. Gomer // J. Chem. Phys. — 1991. — V.95. — P.7626.
5. M.C. Trigides and R. Gomer // Surf. Sci. — 1992. — V.265. — P.283.
6. G.S. Bokun, Ya.G. Groda, V.V. Belov, C. Uebing and V.S. Vikhrenko // Eur. Phys. J. B. — 2000. — V.15. — P.297.
7. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
8. Грода Я.Г. // Труды БГТУ. — 1999. — Вып. 7. — Сер. IV. — С.41.

УДК 531.19

В.С. Вихренко, профессор; Д.В. Гапанюк, студент

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И НА ИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

The method for investigating the thermal diffusion of lattice gases based on the stationary nonuniform concentration distribution in a temperature nonuniform field is considered. The ratio of the thermal diffusion and the chemical diffusion coefficients is extracted from the Monte Carlo simulation results. It is shown that for systems with attractive interactions in the critical region the thermal diffusion is the main mass transport mechanisms.

Термодиффузия принадлежит к важному классу неравновесных процессов и используется для разделения веществ, перераспределения компонентов смеси в пространстве, создания термоэлектродвижущей силы и т.п. Как теоретическое, так и экспери-

ментальное изучение этого процесса затруднено его перекрестным характером. Дополнительные трудности при исследовании твердых тел обусловлены сильно различающимися характерными масштабами времени оседлой жизни частицы вблизи узла решетки и ее колебаний относительно этого узла.

Решеточные модели позволяют исключить наиболее высокочастотные микроскопические процессы, формирующие условия для проявления макроскопически значимых перераспределений массы в конденсированных системах. Описание этих высокочастотных процессов представляет самостоятельную задачу, связанную с исследованием весьма сложного строения фазового пространства многочастичных систем, зачастую с учетом существенного влияния квантово-механических эффектов. Поэтому решеточные модели, позволяющие выявить основные закономерности реальных транспортных процессов на временах, превосходящих время оседлой жизни частиц, оказываются весьма полезными и широко используемыми.

Рассмотрению процессов переноса массы и заряда, и в особенности диффузионных процессов в решеточных системах в изотермических условиях, посвящено значительное количество работ (см., напр., [1-3]), однако при неизотермических условиях возникают существенные трудности [4] и практически отсутствуют методы их описания. В настоящей работе воспользуемся тем, что диффузионные характеристики решеточных систем были подробно исследованы ранее [5, 6], и найдем связь между коэффициентами диффузии и термодиффузии.

Поток вещества при наличии градиентов плотности ρ и температуры T определяется соотношением [7]

$$J_{\rho} = -D_{ch} \nabla \rho - D_{nT} \nabla T, \quad (1)$$

где ∇ – оператор градиента, D_{ch} и D_{nT} – коэффициенты химической диффузии и термодиффузии соответственно. Первое слагаемое правой части уравнения (1) выражает закон Фика, а второе – эффект Соре.

Определение коэффициента термодиффузии возможно при создании условий, когда суммарный поток вещества отсутствует. Такие условия приводят к рассмотрению стационарного состояния системы в неоднородном температурном поле. При этом коэффициент термодиффузии может быть выражен через коэффициент химической диффузии, который предполагается известным:

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

Для моделирования стационарных состояний в неоднородном температурном поле рассмотрим решеточный газ с учетом взаимодействия между ближайшими соседями. Энергия системы записывается в виде

$$U = (J_1/2) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z n_i n_j + U_0 \sum_{i=1}^N n_i, \quad \sum_{i=1}^N n_i = n, \quad (3)$$

где J_1 – энергия взаимодействия частиц, расположенных на ближайших узлах; U_0 – потенциал постоянного внешнего (кристаллического) поля; $n_i=0$ или 1 – число заполнения i -го узла решетки; z , N и n – число ближайших узлов (координационное число решетки), число узлов и частиц на решетке соответственно. Обычно $U_0 < 0$, что обеспечивает устойчивые положения частиц в узлах. Притяжению между частицами соответствует

отрицательная энергия взаимодействия $J_1 = -J$, $J > 0$, а отталкиванию – положительная $J_1 > 0$.

При моделировании в каноническом ансамбле, когда задается средняя по системе концентрация частиц и неоднородное температурное поле, нет необходимости вводить химический потенциал, а распределение частиц в неоднородном температурном поле устанавливается в соответствии с уравнениями динамики системы. При этом соблюдается условие постоянства числа частиц.

Зададим каноническое распределение в неоднородном температурном поле в виде

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ - \sum_{ij} \Phi_{ij} \beta_{ij} n_i n_j - \sum_{i=1}^N \beta_i n_i U_i \right\}, \quad (4)$$

где суммирование по ij выполняется по всем парам узлов системы; β_i и U_i – обратная температура и потенциал внешнего поля в i -м узле решетки соответственно; $\beta_{ji} = (\beta_j + \beta_i)/2$ – средняя обратная температура в точке между узлами i и j ; Z_N – статистическая сумма, нормирующая распределение (4) на единицу.

Ниже исследуется система частиц на плоской квадратной решетке, которая может рассматриваться как модель адсорбированных на подложке (например, на поверхности кристалла) частиц. Если температура изменяется в зависимости от положения узла (например, подложка неравномерно нагрета), используем квазиравновесное распределение вида

$$\tilde{D}_N = \tilde{Z}_N^{-1} \exp \left\{ \frac{J}{Z} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z \beta_{ij} n_i n_j \right\}, \quad (5)$$

следующее из соотношений (3), (4) при рассмотрении системы частиц с притяжением между ближайшими соседями. Как показано в [8], такое распределение соответствует вероятности перехода частицы из узла j в узел i , определяемой соотношением

$$W_{ij} = \nu_0 \exp \left\{ -J \sum_{k \neq i, j} \beta_{jk} n_j n_k \right\} n_j (1 - n_i), \quad (6)$$

где ν_0 – частота колебаний частицы вблизи узла. Здесь и ниже рассматривается наиболее сложная часть функции распределения, связанная с межчастичным взаимодействием. Часть, связанная с кристаллическим потенциалом, может быть рассмотрена аналитически.

Моделирование распределения частиц в системе производилось по методу Монте-Карло [9]. Алгоритм моделирования модифицирован к особенностям исследования неоднородных систем следующим образом. Рассматривалась прямоугольная решетка размером $N_1 \times N_2$ узлов ($N_1 N_2 = N$) с периодическими граничными условиями, которые позволяют существенно уменьшить влияние конечных размеров моделируемой системы на результаты моделирования. Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами (α, β) ($1 \leq \alpha \leq N_1$, $1 \leq \beta \leq N_2$, $N_1 N_2 = N$), где α и β – целые числа. Если узел не занят частицей, вычислялась энергия взаимодействия добавляемой частицы с ближайшими к ней частицами, уже расположенными на решетке:

$$U_{\alpha,\beta} = J(n_{\alpha,\beta+1} + n_{\alpha,\beta-1} + n_{\alpha+1,\beta} + n_{\alpha-1,\beta}), \quad (7)$$

и определялась величина $P_{\alpha,\beta} = \exp\{[U_{\alpha,\beta} - 4J]/k_B T\}$, которая имеет смысл вероятности заполнения узла, поскольку определена на интервале $(0;1]$ и учитывает тот факт, что чем больше соседних узлов уже заполнено частицами, тем выше вероятность заполнения данного узла, что характерно для систем с межчастичным притяжением. Эта вероятность сопоставлялась со случайной величиной $0 \leq P \leq 1$, разыгрываемой с помощью генератора случайных чисел. Если $P_{\alpha,\beta} \geq P$, частица помещалась в узел (α,β) , значение числа заполнения этого узла изменялось с нуля на единицу, и осуществлялся переход к выбору следующего узла решетки. Процесс продолжался, пока общее число частиц на решетке не достигало $n = [cN]$, где c – заданная концентрация частиц, а квадратные скобки означают целую часть числа. Таким образом, уже исходное взаимное расположение частиц создается с учетом требований распределения (5), что в последующем позволяет уменьшить длительность термализации системы.

Дальнейшее моделирование состояний системы в соответствии с распределением (5) осуществлялось в рамках канонического ансамбля. Для этого случайным образом выбирался узел (α,β) . При $n_{\alpha,\beta} = 1$ (0) в случайном порядке просматривались другие узлы до тех пор, пока не обнаруживался узел с $n_{\gamma,\delta} = 0$ (1). Затем вычислялась разность энергий, перенормированная на обратную температуру.

$$\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta} = J \left[\sum_{z_{\alpha',\beta'}} n_{\alpha',\beta'} \cdot \beta_{\alpha',\beta'} - \sum_{z_{\gamma',\delta'}} n_{\gamma',\delta'} \cdot \beta_{\gamma',\delta'} \right] (-1)^{n_{\alpha,\beta}}, \quad (8)$$

где суммирование выполняется по ближайшим соседям узла (α,β) или (γ,δ) , $\beta_{\alpha',\beta'}$ – средняя обратная температура на середине между соответствующими узлами. Для узла с координатами (α,β) это означает, что если занят соседний узел решетки слева, то $\beta_{\alpha',\beta'} = (\beta_{\alpha,\beta} + \beta_{\alpha-1,\beta})/2$; справа – $\beta_{\alpha',\beta'} = (\beta_{\alpha,\beta} + \beta_{\alpha+1,\beta})/2$; сверху и снизу – $\beta_{\alpha',\beta'} = \beta_{\alpha,\beta}$. Аналогичные соотношения справедливы и для узла (γ,δ) . Если узлы (α,β) и (γ,δ) оказываются ближайшими соседями, то число ближайших соседей узла, в который осуществляется перескок частицы, уменьшалось на единицу ввиду перескока частицы.

При $\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta} < 0$ переход частицы из узла (α,β) в узел (γ,δ) (или наоборот) принимался с соответствующим изменением чисел заполнения этих узлов. В противоположном случае вычислялась величина $\exp\{-\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta}\}$ и сопоставлялась с разыгранной с помощью датчика случайных чисел величиной $0 \leq P \leq 1$. При $\exp\{-\Delta U_{\alpha,\beta;\gamma,\delta}\} \geq P$ переход частицы принимался, в противном случае состояния узлов оставались прежними, и осуществлялся переход к анализу следующих узлов. Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перестановки частиц, равного числу частиц в системе. Процесс термализации состоял из 10^4 МКШ. Последующее усреднение выполнялось в течение 10^6 МКШ.

Для реализации алгоритма была разработана программа вычислений на языке Фортран-90. Эта программа была апробирована путем вычисления известных равновесных характеристик решеточного газа при однородной по системе температуре.

Распределение частиц определялось в температурном поле, задаваемом синусоидальной зависимостью.

$$T_{\alpha,\beta} = T[1 + a_t \sin(2\pi\alpha / N_1)], \quad (9)$$

где $t = k_B T / J$ есть средняя безразмерная температура системы, a_t – относительная амплитуда изменения температуры. Температура изменялась вдоль горизонтальной оси и была постоянной вдоль вертикальной оси. С целью обеспечения более плавного изменения температуры размер системы в горизонтальном направлении ($N_1=128$) выбирался в четыре раза больше ее вертикального размера ($N_2=32$). При представлении результатов моделирования на рисунках номера горизонтальных слоев умножались на 4, обеспечивая тем самым одинаковую шкалу пространственных размеров системы в горизонтальном и вертикальном направлениях.

На рис. 1 – 3 приведены результаты моделирования распределения концентрации в соответствии с распределением (5). Из приведенных рисунков следует, что распределение концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью.

$$c_j = c\{1 - a_c \sin[2\pi(j-1) / N_1]\}, \quad (10)$$

где c_j определяет решеточную концентрацию в вертикальном слое j . Следовательно, в соответствии с уравнением (2) отношение коэффициентов термо- и химической диффузии равно отношению относительных амплитуд изменения концентрации частиц и температуры:

$$\frac{D_{nT}}{D_{ch}} = \frac{a_c}{a_t}. \quad (11)$$

Как следует из рис. 1, при температуре, близкой к критической ($T=1,05T_c$), очень малые вариации температуры (сотые доли процента) приводят к существенным вариациям в распределении плотности (порядка десяти процентов). Это обусловлено интенсивными флуктуациями плотности в окрестности критической точки. При этом профиль распределения плотности лишь грубо соответствует синусоидальной зависимости, а в направлении, перпендикулярном градиенту температуры, также наблюдаются значительные отклонения от средней концентрации.

Увеличение амплитуды колебаний температуры стабилизирует профиль распределения концентрации, но его амплитуда становится сопоставимой с абсолютными значениями концентрации и нелинейные эффекты могут существенно изменить соотношение между амплитудами изменения температуры и плотности. С другой стороны, в околоскритической области увеличивается радиус корреляций флуктуаций плотности, что требует увеличения размера ячейки метода Монте-Карло. Это приводит к сложностям определения отношения указанных амплитуд.

Рис. 2 демонстрирует, что при $T=1,05T_c$ и $c=0,5$ пятикратное увеличение амплитуды колебаний температуры стабилизирует распределение плотности, и оно становится близким к синусоидальному. При повышении температуры восприимчивость системы резко уменьшается, и уже при $T = 1,2T_c$ профиль концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью, а амплитуду изменения температуры удастся подобрать так, чтобы вариации концентрации были более чем на порядок величины меньше их абсолютных значений.

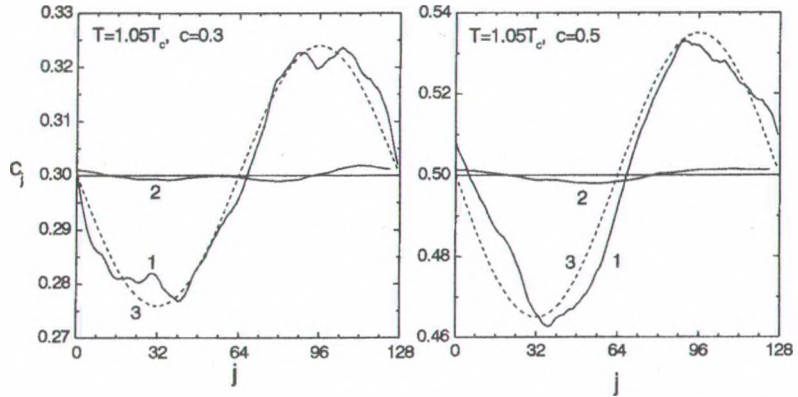


Рис. 1. Распределение концентрации при $T=1,05T_c$, $c=0,3$ ($a_t=0,0004$, $a_c=0,08$) и $c=0,5$ ($a_t=0,0002$, $a_c=0,07$). 1 – распределение концентрации по слоям j в направлении изменения температуры, 2 – в перпендикулярном направлении, 3 – синусоидальная зависимость

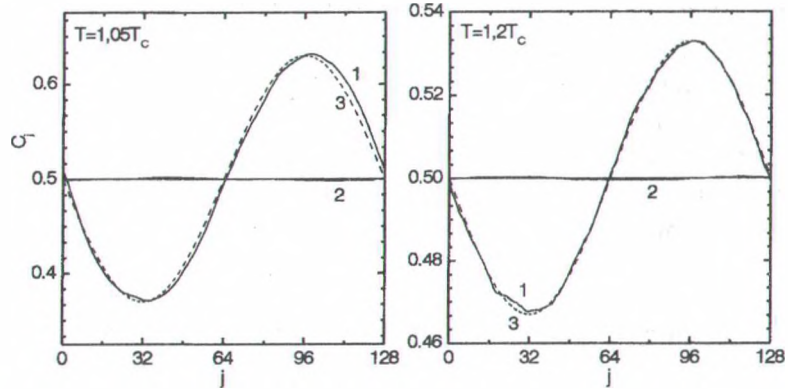


Рис. 2. Распределение концентрации при средней концентрации $c=0,5$; $T=1,05T_c$ ($a_t=0,001$, $a_c=0,26$) и $T=1,20T_c$ ($a_t=0,002$, $a_c=0,066$). Обозначения кривых такие же, как на рис. 1

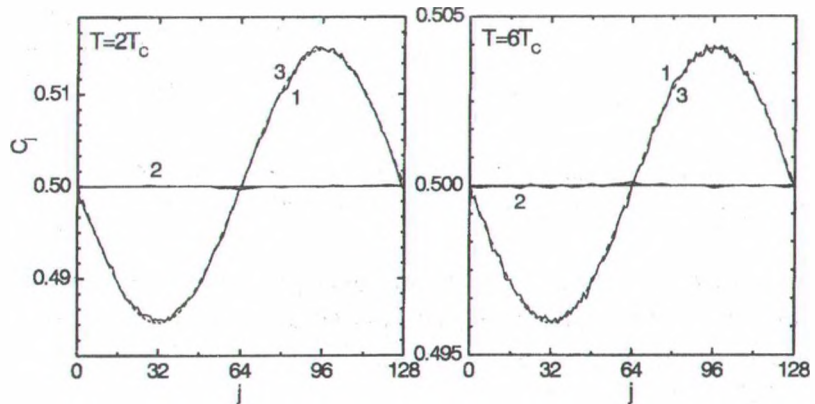


Рис. 3. Распределение концентрации при $T=2,0T_c$ ($a_t=0,01$, $a_c=0,0296$) и $T=6,0T_c$ ($a_t=0,02$, $a_c=0,0081$), $c=0,5$. Обозначения кривых такие же, как на рис. 1

С увеличением температуры отношение амплитуд вариаций концентрации и температуры быстро уменьшается, что и демонстрирует рис. 3. Значения отношения амплитуд изменения концентрации и температуры, полученные в результате моделирования для ряда средних температур и концентраций, приведены в таблице.

Таблица

Отношения амплитуд изменения концентрации и температуры

T/T_c	c		
	0.3	0.5	0.7
1.05	180/200	260/350	80/90
1.2	26	33	14.5
2.0	2.60	2.96	1.86
4.0	0.640	0.735	0.542
6.0	0.355	0.405	0.313

В таблице отражены различия в отношениях амплитуд изменения плотности и температуры вдоль околочритической изотермы $T=1,05T_c$, связанные с обсуждавшейся выше зависимостью от уровня неоднородности. Значения отношений при малых амплитудах изменения температуры приведены в знаменателях, а при больших – в числителях. При критической концентрации $c=0,5$ это различие почти полуторакратное.

Приведенные данные наглядно демонстрируют значимость термодиффузии как механизма массопереноса при приближении к критической точке. Как известно, диффузия замедляется в окрестности критической точки. Выполненное моделирование показывает, что термодиффузия такому замедлению не подвержена, и может рассматриваться как основной механизм массопереноса в этих условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces // Rep. Progr. Phys. – 1990. – V. 53. – P. 917.
2. Allnatt A.R., Lidiard A.B. Atomic transport in crystals. – Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
3. Philibert J. Atom movements: diffusion and mass transport in solids. – Les Ulis: Editions de Physique, 1991.
4. Allnatt A.R., Okamura Y. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – V.17. – P.5137.
5. Uebing C., Gomer R. A // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 7626.
6. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // Physica A. – 2000. – Vol. 296, №1/2. – P. 83.
7. 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. – P. 066108-1.
8. Де Гроот С. Р. и Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974.
9. Бокун Г.С., Гапанюк Д.В., Вихренко В.С. Компьютерное моделирование неоднородных решеточных систем // Труды БГТУ. Сер. VI. – Физ.-мат. науки и информ. – Вып. IX. – 2001. – С. 27 – 31.
10. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. – М.: Мир, 1982.