

УДК 531.19

Г. С. Бокун, доцент; В. С. Вихренко, профессор; Д. В. Гапанюк, ассистент

СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Statistical mechanical expressions for kinetic diffusion coefficients of a two-component lattice system are derived. Monte Carlo simulations for the system of particles with attractive interactions are carried out. It is shown that memory effects in two-component diffusion are more pronounced as compared to one-component lattice systems.

Исследованию равновесных характеристик и неравновесных процессов в однокомпонентных решеточных системах посвящена обширная литература (см. [1–4] и имеющиеся там ссылки). Более сложные двухкомпонентные системы исследованы мало. Можно отметить работу [5], в которой рассмотрена диффузия по вакансионному механизму при малых (до 0,05) концентрациях вакансий, а также ряд работ по исследованию равновесных характеристик двухкомпонентных систем [6,7]. Согласно феноменологической теории необратимых процессов [8], потоки компонентов пропорциональны градиентам соответствующих химических потенциалов, а коэффициенты пропорциональности называют кинетическими коэффициентами диффузии. С другой стороны, согласно закону Фика, потоки компонентов пропорциональны градиентам концентрации, и в эти выражения входят коэффициенты химической диффузии. Перерасчет коэффициентов диффузии осуществляется с помощью производных химических потенциалов по концентрациям компонентов.

1. Статистико-механическое рассмотрение диффузии

В работе [9] дано рассмотрение диффузии в двухкомпонентных системах на основе квазиравновесного распределения. Здесь выполнен более полный статистико-механический анализ этого явления при произвольном числе компонентов.

Основное кинетическое уравнение решеточного газа записывается в виде [3,4]:

$$\dot{\hat{n}}_i^\alpha = \sum_j \left(w_{ij}^\alpha \hat{n}_j^\alpha - w_{ji}^\alpha \hat{n}_i^\alpha \right), \quad (1)$$

где числа заполнения $\hat{n}_i^\alpha = 1$, если узел i занят частицей и $\hat{n}_i^\alpha = 0$ в противоположном случае; точка над символом означает производную по времени, а вероятность перехода частицы сорта α из узла j в узел i определяется как

$$w_{ij}^\alpha = v_0^\alpha e^{\beta \varepsilon_j^\alpha} \hat{n}_j^\alpha \hat{n}_i^\nu, \quad \hat{n}_i^\nu = 1 - \sum_\alpha \hat{n}_i^\alpha. \quad (2)$$

Здесь \hat{n}_i^ν – оператор вакансии в узле i , равный 1, если узел i не занят частицей, и 0 в противоположном случае; v_0^α – частота колебаний частицы сорта α вблизи узла. Энергия ε_j^α частицы сорта α , расположенной в узле j , включает энергию ε^α ее взаимодействия с подложкой и энергию взаимодействия с другими частицами системы

$$\varepsilon_j^\alpha = \varepsilon^\alpha + \sum_\gamma \sum_j \Phi_{ij}^{\alpha\gamma} \hat{n}_j^\gamma. \quad (3)$$

Используя числа заполнения n_i^α как базовые переменные, запишем квазиравновесное распределение [10]:

$$P_\alpha(t) = \exp \left\{ -\beta \left[\Phi + H - \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \hat{n}_i^\alpha \right] \right\}, \quad (4)$$

где Φ – нормировочная постоянная и μ_i^α – химический потенциал частицы сорта α в узле i , являющийся термодинамическим параметром, сопряженным с n_i^α .

Отклонения химических потенциалов $\delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_\alpha$ и чисел заполнения $\delta\hat{n}_i^\alpha = \hat{n}_i^\alpha - c_\alpha$ от их равновесных значений μ_α и c_α подчиняются термодинамическим соотношениям

$$\delta(\beta\mu_i^\alpha) = \sum_j \sum_\gamma \chi_{ij}^{\alpha\gamma} \delta n_j^\gamma, \quad (5)$$

причем в правую часть последнего соотношения входят средние по квазиравновесному распределению

$$\delta n_j^\gamma = \langle \delta \hat{n}_j^\gamma \rangle_r = \langle \hat{n}_j^\gamma \rangle_r - c_\gamma, \quad (6)$$

$$c_\gamma = \langle \hat{n}_j^\gamma \rangle, \quad (7)$$

а угловые скобки $\langle \dots \rangle$ и $\langle \dots \rangle_r$ означают усреднение по равновесному и квазиравновесному распределениям соответственно.

Матрица, обратная по отношению к матрице χ , определяется среднеквадратичными флуктуациями чисел частиц

$$(\chi_{ij}^{\alpha\gamma})^{-1} = \langle \delta \hat{n}_i^\alpha \delta \hat{n}_j^\gamma \rangle = S_{ij}^{\alpha\gamma}. \quad (8)$$

Матрица S может быть представлена через вероятность заполнения узлов решетки

$$S_{ij}^{\alpha\gamma} \langle (\hat{n}_i^\alpha - c_\alpha)(\hat{n}_j^\gamma - c_\gamma) \rangle = \langle (\hat{n}_i^\alpha - c_\alpha)(\hat{n}_j^\gamma - c_\gamma) \rangle (1 - \delta_{ij}) + \\ + \langle (\hat{n}_i^\alpha - c_\alpha)^2 \rangle \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} = [F(\alpha_i, \gamma_j) - c_\alpha c_\gamma] (1 - \delta_{ij}) + c_\alpha (1 - c_\alpha) \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma}, \quad (9)$$

где $\delta_{ij}, \delta_{\alpha\gamma}$ – символы Кроненера, а величины

$$F(\alpha_i, \gamma_j) = \langle \hat{n}_i^\alpha \hat{n}_j^\gamma \rangle \quad (10)$$

являются вероятностями заполнения узлов i и j частицами сортов α и γ соответственно.

Вводя корреляционные функции

$$g(\alpha_i, \gamma_j) = F(\alpha_i, \gamma_j) / c_\alpha c_\gamma, \quad (11)$$

матрицу $S_{ij}^{\alpha\gamma}$ можно представлять как

$$S_{ij}^{\alpha\gamma} = c_\alpha c_\gamma [g(\alpha_i, \gamma_j) - 1] [1 - \delta_{ij}] + c_\alpha (1 - c_\alpha) \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma}. \quad (12)$$

Для состояний, не слишком близких к критическим, корреляционные функции $g(\alpha_i, \gamma_j)$, а вместе с ними и матрица $S_{ij}^{\alpha\gamma}$, отличны от нуля лишь при малых расстояниях между узлами i и j .

Для формулировки уравнений эволюции флуктуаций чисел заполнения используем метод неравновесных статистических ансамблей Д.Н. Зубарева [10]:

$$\frac{d\delta n_i^\alpha(t)}{dt} - \beta \sum_j \sum_\gamma \Omega_{ij}^{\alpha\gamma} \delta \mu_j^\gamma + \beta \sum_j \sum_\gamma \int_0^\infty \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) \delta \mu_j^\gamma(t - \tau) d\tau = 0. \quad (13)$$

Здесь введены статическая корреляционная матрица

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = \langle \delta \hat{n}_i^\alpha \delta \hat{n}_j^\gamma \rangle = \langle \hat{n}_i^\alpha \hat{n}_j^\gamma \rangle \quad (14)$$

и матрица памяти

$$\begin{aligned} \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta \hat{n}_i^\alpha \exp(\tau Q W Q) Q \delta \hat{n}_j^\gamma \rangle = \\ &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta \hat{n}_i^\alpha(0) Q \delta \hat{n}_j^\gamma(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

включающие оператор $Q=1-P$, выражаемый через оператор проектирования P на пространство базовых переменных

$$P \hat{b}_i^\alpha = \langle \hat{b}_i^\alpha \rangle + \sum_{\gamma, \delta, j, l} S_{ij}^{\alpha\gamma} \langle \hat{b}_j^\gamma \delta n_l^\delta \rangle \delta n_l^\delta. \quad (16)$$

Как и в случае однокомпонентной системы [4,11], ввиду необратимости основного кинетического уравнения матрица Ω отлична от нуля и вычисление ее элементов позволяет записать уравнение эволюции (13) в виде

$$\frac{d\delta n_i^\alpha(t)}{dt} = \beta v_{0\alpha} \exp(\beta \mu_\alpha) \sum_{j \neq i} (\delta \mu_j^\alpha - \delta \mu_i^\alpha) F(v_i, v_j). \quad (17)$$

Здесь и в дальнейшем эффектами памяти (матрицей Θ) пренебрегаем.

Для решения уравнения (17) выполним дискретное Фурье-преобразование

$$\delta n_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha e^{-i\mathbf{k}r_i}, \quad (18)$$

$$\delta \mu_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \delta \mu_{\mathbf{k}}^\alpha e^{-i\mathbf{k}r_i}, \quad (19)$$

где \mathbf{k} – волновое число. Используя (18) и (19) в (17), получим

$$\frac{d}{dt} \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha = \beta v_{0\alpha} \exp(\beta \mu_\alpha) F(v_i, v_j) \cdot k^2 \cdot P(k) \delta \mu_{\mathbf{k}}^\alpha, \quad (20)$$

где

$$k^2 P(k) = \sum_{j \neq i} (e^{-i\mathbf{k}(r_j - r_i)} - 1) \quad (21)$$

определяется структурой рассматриваемой решетки.

Сравнивая (20), (21) с Фурье-представлением закона Фика

$$\frac{d}{dt} \delta n_k^\alpha = k^2 D^\alpha(\mathbf{k}) \delta \mu_k^\alpha, \quad (22)$$

находим выражение для кинетических коэффициентов диффузии:

$$D^\alpha(k) = \beta v_{0\alpha} \exp(\beta \mu_\alpha) F(0,0) P(k) \quad (23)$$

Это выражение является обобщением соотношения Жданова [10] на многокомпонентные системы. Переход к коэффициентам химической диффузии осуществляется с помощью производных химических потенциалов по концентрациям частиц.

2. Моделирование диффузии по методу Монте-Карло и анализ результатов

Моделирование динамики частиц в системе производилось по методу Монте-Карло. Алгоритм моделирования [12,13] модифицирован к особенностям исследования двухкомпонентных систем следующим образом.

Рассматривалась система частиц сортов A и B на периодической d -мерной решетке. Исходными условиями моделирования являлись температура T , концентрация компонентов c_A и c_B , потенциал взаимодействия между ближайшими соседями $J_{AA}=J$, $J_{BB}=J_B J$ и $J_{AB}=J_{AB} J$, заданные на квадратной решетке размером $L \times L$ ($L=32$) узлов 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) ($1 \leq \alpha \leq L$, $1 \leq \beta \leq L$), где α и β – целые числа, в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось до числа частиц $N = L \times L(c_A + c_B)$.

Моделирование динамики частиц осуществлялось случайным выбором узла (α, β) решетки, занятого частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из четырех ближайших узлов, также выбираемых случайным образом. Если узел не был занят, то вычислялась вероятность перехода частицы:

$$\text{если в узле } (\alpha, \beta) \text{ частица сорта } A, \text{ то } P_1 = \exp \left[-\frac{J}{k_B T} (S_A + J_{AB} S_B) \right],$$

$$\text{если в узле } (\alpha, \beta) \text{ частица сорта } B, \text{ то } P_1 = \exp \left[-\frac{J}{k_B T} (J_{AB} S_A + J_B S_B) \right],$$

где S_A, S_B – числа соседних с узлом (α, β) частиц сортов A, B соответственно.

Эта вероятность сопоставлялась со случайной величиной $0 \leq P \leq 1$. При $P \leq P_1$ переход частицы принимался, в противном случае состояния узлов оставались прежними, и осуществлялся переход к анализу следующего узла.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перемещения частиц, равного числу частиц в системе. Типичная длина траектории составила 50000 МКШ, и усреднение производилось по 10^3 траекторий. Как и следовало ожидать, зависимость среднего квадрата перемещения частиц от времени близка к линейной:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{2d}{z} D^* t, \quad (24)$$

где d – размерность решетки ($d=2$); z – количество соседних узлов ($z=4$); t – время, пропорциональное числу МКШ. Аппроксимировав полученные кривые линейными зависимостями, находим соответствующие кинетические коэффициенты диффузии.

Моделирование было выполнено в области изменения концентраций компонентов от 0 до 0,95 при двух значениях приведенной температуры $T/T_c=1,5$ и 2,0, выраженной в единицах критической температуры компонента A ($k_B T_c=0,567J$). Параметры взаимодействия приняты равными $J_B=1,44$, $J_{AB}=1,2$ ($J_{AB} = \sqrt{J_B}$).

На рисунке приведены результаты моделирования при $T/T_c=1,5$. Межчастичное притяжение увеличивает высоту барьера, который частицы преодолевают при перемещении. С этой точки зрения кинетический коэффициент диффузии частиц сорта A , характеризующихся менее интенсивным взаимодействием, должен превышать коэффициент диффузии частиц сорта B . Результаты моделирования в целом подтверждают этот вывод, но по мере уменьшения концентрации компонента A и увеличения концентрации компонента B различие между коэффициентами диффузии уменьшается или исчезает вовсе. Такое поведение объясняется корреляциями в распределении частиц. При концентрации компонента B около 0,5 и выше его частицы образуют перколяционный кластер и частицы сорта A способны перемещаться лишь вследствие перемещений частиц сорта B , что и приводит к выравниванию их коэффициентов диффузии.

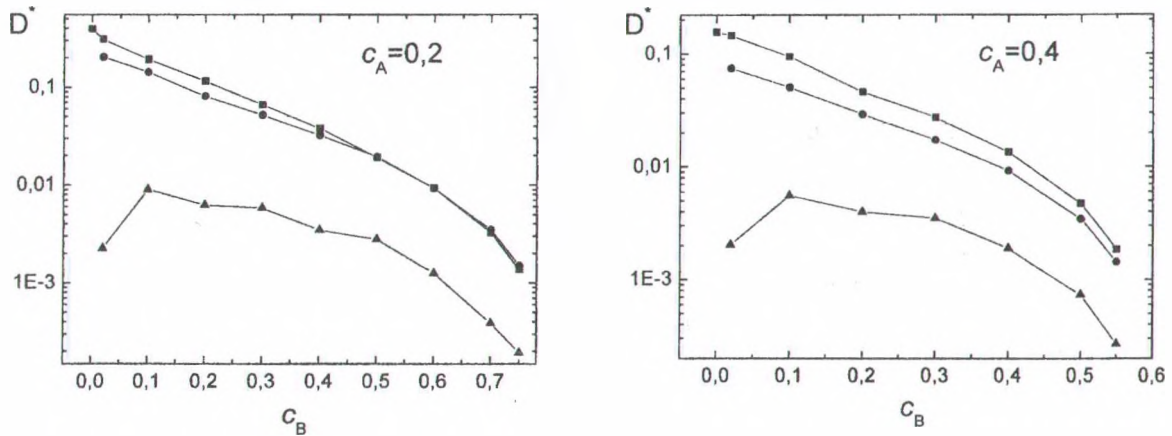


Рис. Кинетические коэффициенты диффузии ($\blacksquare - D_A^*$; $\bullet - D_B^*$; $\blacktriangle - D_{AB}^*$)

Для оценки вклада эффектов памяти в коэффициент диффузии сопоставим результаты моделирования с выражением (23). В гидродинамическом пределе ($k \rightarrow 0$)

$$D_{AA}^* = \frac{e^{\beta\mu_A}}{c_A} F(0,0), \quad D_{BB}^* = \frac{e^{\beta\mu_B}}{c_B} F(0,0), \quad D_{AB}^* = 0 \quad (25)$$

В свою очередь, химические потенциалы и вероятности двух соседних узлов быть вакантными были также определены моделированием по методу Монте-Карло, как изложено в работе [14]. Как и в случае однокомпонентной системы, соотношения (25) несколько завышают значения коэффициентов диффузии, причем это завышение в двухкомпонентной системе более сильно выражено. Тем не менее на фоне изменения коэффициентов диффузии на 2–3 порядка ошибки в их определении порядка 30 %, даваемые соотношениями (25), следует рассматривать как не очень существенные. Отметим

также, что перекрестный коэффициент диффузии составляет несколько процентов от значений коэффициентов диффузии компонентов и лишь при очень низких концентрациях вакансий (порядка $5 \div 10$ %) достигает величины порядка 10 %. Во многих случаях перекрестным коэффициентом диффузии можно пренебречь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Surface diffusion. Atomic and Collective Processes // Ed. M.C. Tringides. – New York: Plenum, 1997.
2. Collective Diffusion on Surfaces: Correlation Effects and Adatom Interactions // Eds. M.C. Tringides and Z. Chvoj. – Amsterdam: Kluwer, 2001.
3. Danani A., Ferrando R., Scalas E. and Torry M. // Internat. Journ. Modern Phys. B – 1997. – V. 11. – P. 2217.
4. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // Physica A. – 2001. – V. 296. – P. 83.
5. Kehr K.W., Binder K., Reulein S.M. // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 4891.
6. Weinkamer R., Fratzl P., Sepiol B., Vogl G. // Phys. Rev.B.– 2002.– V.58.– P. 3082.
7. Tafa K., Puri S., Kumar D. // Phys. Rev. 2002. Vol. 64. Art. no. 056139.
8. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974.
9. Бокун Г.С. и Вихренко В.С. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2002. С. 31
10. Zubarev D., Morozov V. and Repke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. – Berlin: Akademie Verlag, 1996.
11. Argyrakis P., Groda Ya.G., Bokun G. S., Vikhrenko V.S. // Physical Review E. – 2001. – V 64. – Art. no. 066108.
12. Tringides M.C. and Gomer R. // Surf. Sci. – 1984. – V. 145. – P. 121.
13. Uebing C. and Gomer R. // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – P. 7626.
14. Грода Я.Г., Гапанюк Д.В. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2003.

УДК 531.19

Я.Г. Грода, ассистент

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ШЕСТИУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Thermodynamically and structural properties of the lattice gas with attractive nearest neighbor interaction on the honeycomb lattice are studied on the basis of the diagram approximation.

Введение

Исследование твердых электролитов, твердых растворов, магнитных материалов, поверхностных явлений – лишь некоторые примеры использования решеточных моделей. Однако до настоящего времени не существует простых методов расчета их равновесных свойств, которые могли бы широко применяться для прикладных исследований термодинамических характеристик, фазовых переходов, а также кинетических коэффициентов.