

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА В ДИНАМИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТКАХ С ГАУССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ БАРЬЕРОВ

П. Аргиракис¹, Я.Г. Грода²

¹ Университет имени Аристотеля г. Салоники, 54006 Салоники, Греция;

² Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 22050 Минск, Беларусь.

Одной из базовых моделей, широко используемой для описания большого числа технологически важных физико-химических процессов, протекающих на поверхности и в объеме твердого тела, является модель решеточного флюида. Для описания в рамках данного подхода процессов переноса в неупорядоченных средах может использоваться т.н. модель барьеров. В ней, в отличие от стандартной модели решеточного газа, высоты межузельных барьеров зависят от положения барьера на решетке, а в случае динамической неупорядоченности и от времени. Можно также отметить, что при учете дополнительного взаимодействия между примесными частицами на решетке в рассматриваемой модели будут отличаться и эффективные энергетические глубины решеточных узлов. Очевидно, что описанный подход существенно ближе к реальной ситуации по сравнению с моделями, в которых глубины узлов и высоты барьеров являются фиксированными и одинаковыми по всей решетке.

Рассматриваемая система представляет собой периодическую одно-, двух- либо трехмерную решетку с постоянной энергией решеточных узлов. При термоактивированном переходе из узла j в узел i частица преодолевает некоторый межузельный барьер

$$u_{ij} = \varepsilon_{ij} - J \sum_{k(j)} n_k, \quad (1)$$

где суммирование выполняется по узлам k , являющимся ближайшими соседями узла j ; ε_{ij} – барьер между узлами i и j , выбираемый случайным образом в соответствии с заданным распределением $P(\varepsilon)$.

Ранее в работах [1-5] нами были рассмотрены статически и динамически неупорядоченные системы с равномерным и экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров. В настоящей же работе будет проведено рассмотрение системы с гауссовой неупорядоченностью

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

где ε_0 – средняя высота межузельного барьера, а σ – дисперсионный параметр, определяемый из условия того, что барьеры с высотой $\varepsilon_{ij} < 0$ встречаются с исчезающе малой вероятностью. Это приводит к следующему условию для данного параметра

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \leq 0.1667. \quad (3)$$

В мультипликативном приближении, когда усреднения по распределению частиц и по распределению барьеров выполняются независимо друг от друга, для кинетического коэффициента диффузии может быть предложено аналитическое выражение следующего вида

$$D_J = D_0 \frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0;0) \langle \exp(-\beta\varepsilon_{ij}) \rangle_0, \quad D_0 = \frac{za^2}{2d} v, \quad (4)$$

где z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства; v – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; c , μ и $P(0;0)$ – равновесные значения концентрации частиц, химического потенциала системы и вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными, соответственно; $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Последний множитель, входящий в соотношение (4), может быть легко вычислен по заданному распределению (2) и равен

$$\langle \exp(-\beta\varepsilon_{ij}) \rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta\varepsilon) \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{2\sigma^2}\right) d\varepsilon = \exp(-\beta\varepsilon_0) \exp\left(-\frac{\sigma^2\beta^2}{2}\right). \quad (5)$$

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

$$D_J = D_0 \exp(-\beta\varepsilon_0) \frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0;0) \exp\left(-\frac{\sigma^2\beta^2}{2}\right), \quad D_0 = \frac{za^2}{2d} v, \quad (6)$$

и может рассматриваться как обобщение соотношения Жданова для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида на упорядоченной решетке на случай гауссово неупорядоченной системы и отличается от него наличием множителей вида (5).

Входящие в соотношение (6) равновесные значения химического потенциала и функции вероятности в случае решеточного флюида с дополнительным межчастичным взаимодействием могут быть вычислены с помощью самосогласованного диаграммного или диаграммного приближений [6, 7].

Для решеточного газа Ленгмюра ($J=0$) указанные параметры определяются как

$$\beta\mu = \ln \frac{c}{1-c}, \quad P(0;0) = (1-c)^2, \quad (7)$$

что позволяет записать выражение для кинетического коэффициента диффузии данной системы в следующем виде

$$D_J = D_0 \exp(-\beta\varepsilon_0) (1-c) \exp\left(-\frac{\sigma^2\beta^2}{2}\right), \quad D_0 = \frac{za^2}{2d} v. \quad (8)$$

Как и ранее, для проверки предложенного соотношения может быть проведено моделирование диффузионных процессов на рассматриваемой неупорядоченной решетке по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [7], модифицированного с целью учета неупорядоченности системы [4].

Проведенное сопоставление показало, что предложенное соотношение оказывается вполне применимым в случае статически неупорядоченных систем. Фактически различия между данными аналитических расчетов и моделирования отсутствуют даже при достаточно низкой температуре $k_B T = 0,2\varepsilon_0$.

В то же время при низких температурах имеет место заметное расхождение между результатами применения соотношения (8) и МКМ-данными в случае динамически неупорядоченных систем. Как и следовало ожидать, с ростом температуры эти расхождения

быстро уменьшаются и становятся пренебрежимо малыми уже при температуре $k_B T = 0,5\epsilon_0$. Это может быть объяснено тем, что при достаточно высокой температуре диффузионные свойства и статически, и динамически неупорядоченной системы будут определяться средней высотой межузельного барьера, которая одинакова для обеих систем.

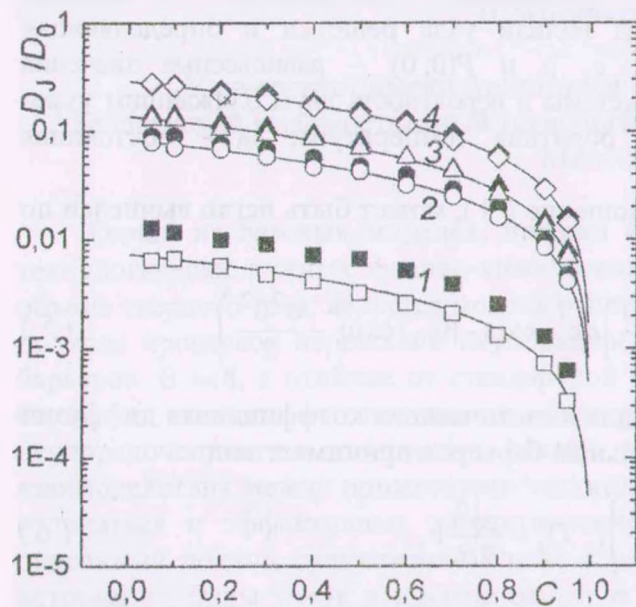


Рис. 1. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации. Темными точками представлены результаты МКМ в случае динамической неупорядоченности, светлыми – статической неупорядоченности, линиями – результаты аналитических расчетов. 1 – $k_B T/\epsilon_0 = 0,2$; 2 – $k_B T/\epsilon_0 = 0,4$; 3 – $k_B T/\epsilon_0 = 0,5$; 4 – $k_B T/\epsilon_0 = 0,8$.

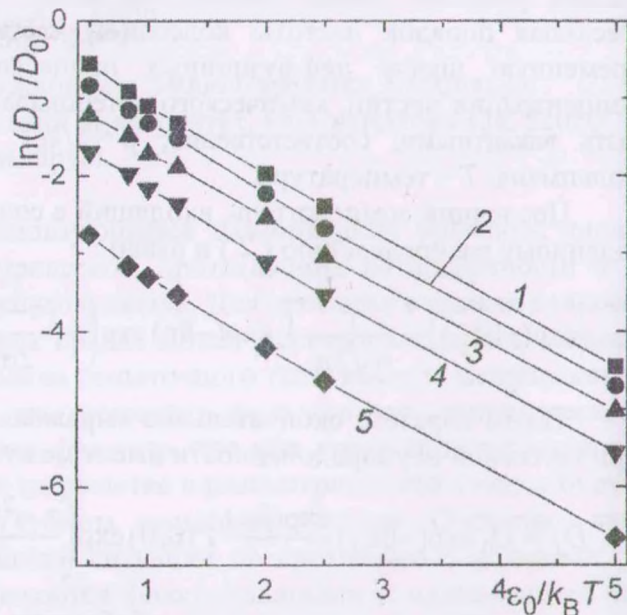


Рис. 2. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от температуры. 1 – $c = 0,1$; 2 – $c = 0,3$; 3 – $c = 0,5$; 4 – $c = 0,7$; 5 – $c = 0,9$.

Вместе с тем необходимо отметить, что полученные результаты резко отличаются от аналогичных для систем с равномерной и экспоненциальной неупорядоченностью. Для этих систем ранее было показано, что полученное в мультипликативном приближении выражение для кинетического коэффициента диффузии хорошо работает при динамической неупорядоченности и значительно хуже при статической, особенно при низких температурах.

Что же касается представленной на рис. 2 температурной зависимости кинетического коэффициента диффузии, то данная зависимость может с высокой степенью считаться арениусовской. Определенная по ней средняя энергия активации оказывается равной $U_J = 0,859\epsilon_0$.

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

- [1] В.С. Вихренко, Я.Г. Грода, Г.С. Бокун Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Мн.: БГТУ, 2008, 326 с.
- [2] P. Argyrakis et al. *Solid State Ionics*. **179**, 143 (2008).
- [3] П. Аргиракис, Я.Г. Грода. Труды БГТУ. Сер. VI. **XVI**, 25 (2008).
- [4] П. Аргиракис, В. С. Вихренко, Я.Г. Грода. Труды БГТУ. Сер. VI. **XVI**, 21 (2008).
- [5] Я.Г. Грода, Д.В. Галанюк. Труды БГТУ. Сер. VI. **XVII**, (2009) в печати.
- [6] G.S. Bokun et al. *Eur. Phys. J.* **B32**, 297 (2000).
- [7] V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun. *Phys. Let. A* **286**, 127 (2001).
- [8] C. Uebing, R. Gomer. *J. Chem. Phys.* **95** 7626 (1991).