

Я. Г. Грода, доцент; Д. В. Гапанюк, ассистент

ДИФФУЗИЯ ЛЕНГМЮРОВСКОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА НА СТАТИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВЫСОТ БАРЬЕРОВ^{*}

A system of particles on periodic plate triangular and simple cubic lattices with uniform site energies is considered. Particle jumps to nearest neighbor vacant sites are thermally activated with randomly distributed intersite barriers. The lattice systems with exponential probability distribution functions of the barriers are investigated. In the case systems with static disordered the analytical expressions for jump diffusion coefficients in area low and high temperatures was proposed and investigated early. The interpolation expression for the case intermediate temperature is considered. Diffusion properties of Langmuir lattice gases on the static disordered lattice with exponential distribution of barriers are investigated by means of Monte Carlo simulation method. The temperature dependence of jump activation energy is study. The analytical expressions for calculating the temperature dependence of jump activation energy are proposed.

Введение. Проведенный в работах [1, 2] анализ диффузионных свойств решеточного флюида на статически неупорядоченных решетках показал, что и при равномерном, и при экспоненциальном распределении высот межузельных барьеров кинетический коэффициент диффузии может быть определен с помощью соотношения

$$D_J = D_0 \frac{\exp(\beta\mu)}{c} \frac{P(0; 0)}{\exp(\beta U_J)}, \quad D_0 = \frac{za^2}{2d} v, \quad (1)$$

где z – число ближайших соседей; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства; v – характеристическая частота.

Энергия активации находится на основе интерполяционного выражения [1, 2]

$$U_J = \eta(T)\varepsilon_p + (1 - \eta(T))\varepsilon_0, \quad 0 \leq \eta(T) \leq 1, \quad (2)$$

где ε_0 – среднее значение величины межузельного барьера, а переколяционная энергия ε_p определяется из следующего уравнения [3, 4]:

$$\int_0^{\varepsilon_p} v(\varepsilon) d\varepsilon = p_c, \quad (3)$$

где $v(\varepsilon)$ – функция распределения высот межузельных барьеров, принимаемая равной

$$v(\varepsilon) = \varepsilon_0^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right); \quad (4)$$

p_c – порог переколяции для рассматриваемого типа решетки в задаче связей [5].

На входящую в соотношение (2) функцию $\eta(T)$ наложены следующие граничные условия:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \eta(T) = 1, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \eta(T) = 0. \quad (5)$$

При этом предлагаемая зависимость энергии активации от температуры имеет весьма наглядную физическую интерпретацию. В низкотем-

правление прыжка таким образом, чтобы преодолевать минимально возможный межузельный барьер. Если рассортировать межузельные барьеры по возрастанию их высоты, то барьеры с высотой, меньшей либо равной ε_p , образуют так называемый переколяционный кластер, внутри которого возможно движение частицы по всей решетке. Можно также отметить, что переколяционный кластер представляет собой фрактал с фрактальной размерностью 1,9 и 2,5 для двух- и трехмерных решеток соответственно.

Что же касается высокотемпературного предела, то в данном случае из-за достаточно большой энергии мигрирующих частиц они в состоянии преодолеть практически любой межузельный барьер, что позволяет рассматривать решетку как упорядоченную с высотой межузельных барьеров, равной средней высоте ε_0 .

В настоящей работе более детально изучается зависимость энергии активации кинетической диффузии от температуры при экспоненциальном распределении высот межузельных барьеров. Для этих целей используется компьютерное моделирование неупорядоченной решеточной системы по методу Монте-Карло. Алгоритм такого моделирования детально описан в работах [1, 2] и представляет собой фактически незначительно модифицированный алгоритм Метрополиса [6] в сочетании с периодическими граничными условиями для минимизации влияния размера моделируемой системы на результаты моделирования.

1. Энергия активации кинетической диффузии. Рассмотрим в качестве примера решеточной системы решеточный газ Ленгмюра на простой кубической статически неупорядоченной решетке с экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров. Моделирование диффузионного процесса в данной системе позволяет определить, в частности, кине-

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

смость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры представлена на рис. 1.

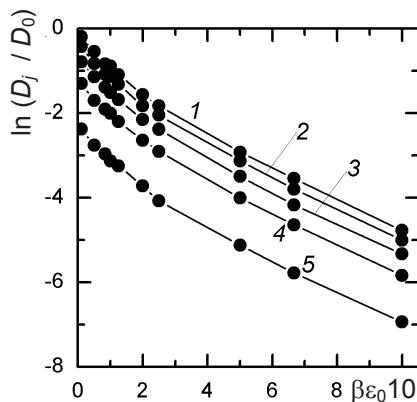


Рис. 1. Зависимость от обратной температуры кинетического коэффициента диффузии ленгмюровского решеточного газа на простой кубической решетке с экспоненциальным распределением высот ежузельных барьеров:
1 – $c = 0,1$; 2 – $c = 0,3$; 3 – $c = 0,50$;
4 – $c = 0,70$; 5 – $c = 0,90$

Из представленной зависимости видно, что она заметно отличается от линейной. Более того, уже из самого вида графика можно утверждать, что энергия активации растет с увеличением температуры.

Рассмотрим более детально различные участки зависимости логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры, вычисляя среднюю энергию активации для каждой такой области. Полученная таким образом зависимость энергии активации от температуры представлена на рис. 2.

Данная зависимость находится в полном соответствии с предположениями, высказанными выше. А именно, как и ожидалось, энергия активации растет нелинейным образом от значений, достаточно близких к переколяционной энергии ε_p , стремясь с увеличением температуры к величине ε_0 , отвечающей средней высоте барьера.

Характер приведенной зависимости позволяет предположить возможность ее аналитической аппроксимации функцией вида

$$\frac{U_J}{\varepsilon_0} = \alpha - \gamma \exp\left(-\frac{k_B T}{\varepsilon_J}\right), \quad (6)$$

где параметры α , γ и ε_J могут быть определены по методу наименьших квадратов и оказываются равными $\alpha = 0,93527$, $\gamma = 0,64185$ и $\varepsilon_J = 1,13716\varepsilon_0$.

Предложенная аналитическая зависимость представлена на рис. 2 кривой 2. Рассмотрение высоко- и низкотемпературных пределов данной зависимости приводит к следующим результатам:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{U_J}{\varepsilon_0} = \alpha, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{U_J}{\varepsilon_0} = \alpha - \gamma. \quad (7)$$

При этом можно отметить, что полученное численное значение высокотемпературного предела отклоняется от теоретически предсказанного на 6,5%, а расхождение в низкотемпературном пределе равно 2,5%. В свете того, что численные значения параметров α и γ найдены в результате достаточно грубого анализа изначально приближенных данных компьютерного моделирования, указанные расхождения могут считаться малыми, а значит, число варьируемых параметров в аппроксимирующей функции может быть сокращено

$$\frac{U_J}{\varepsilon_0} = 1 - \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}\right) \exp\left(-\frac{k_B T}{\varepsilon_J}\right). \quad (8)$$

Определенный по методу наименьших квадратов параметр ε_J оказывается равным $1,30595\varepsilon_0$. Зависимость (8) отражена на рис. 2 в виде кривой 3.

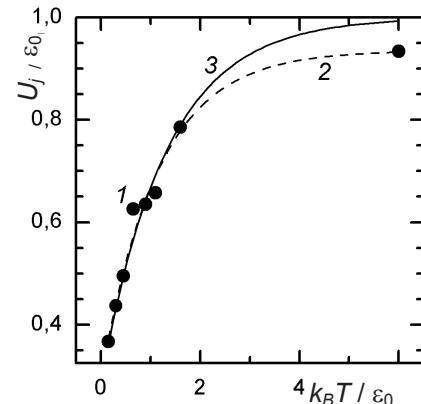


Рис. 2. Зависимость от температуры энергии активации кинетической диффузии, полученная в ходе компьютерного моделирования (точки 1) и аналитических аппроксимаций данной зависимости функциями вида (6) (кривая 2) и (8) (кривая 3)

Сравнение результатов применения аппроксимирующих функций (6) и (8) показывает, что обе предложенные зависимости очень хорошо воспроизводят результаты моделирования при низких температурах. В то же время при высокой температуре расхождение между соотношением вида (8) и данными моделирования становится весьма заметным.

В этой связи можно отметить, что энергии активации, определенные по результатам моделирования и представленные на рис. 2 в виде точек, являются результатом усреднения энергий, вычисленных при различных концентрациях. Причем с увеличением температуры величины случайных отклонений энергии активации от своего среднего значения растут. Этот факт наглядно проиллюстрирован на рис. 3, где представлены зависимости энергий активации от концентрации при температурах $k_B T / \varepsilon_0 = 0,15$ и $k_B T / \varepsilon_0 = 6$ и показаны соответствующие средние значения.

Это позволяет утверждать, что разница между энергиями активации, определенными согласно соотношению (8) и в результате анализа данных моделирования, может считаться относительно малой.

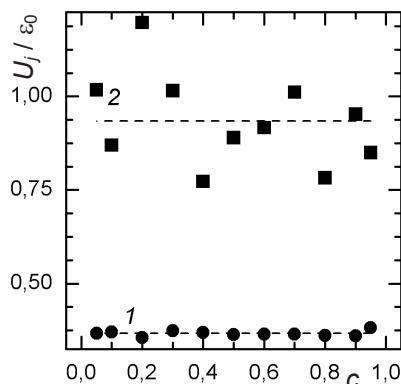


Рис. 3. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации при температурах $k_B T / \varepsilon_0 = 0,15$ (точки 1) и $k_B T / \varepsilon_0 = 6$ (точки 2).

Пунктирной линией представлены соответствующие средние значения энергии активации

Сопоставление соотношений (2) и (8) позволяет сделать вывод, что

$$\eta(T) = \exp\left(-\frac{k_B T}{\varepsilon_J}\right). \quad (9)$$

Аналогичные исследования могут быть проведены для решеток произвольной размерности и геометрии, при этом они дают идентичные результаты. В качестве примера на рис. 4 приведены результаты для случая плоской треугольной решетки.

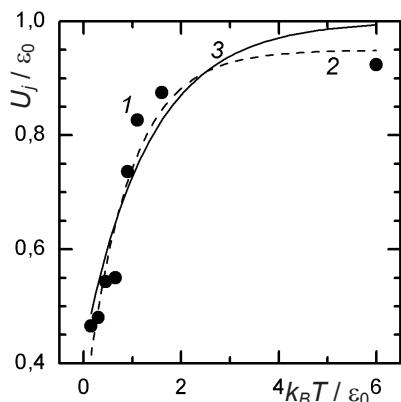


Рис. 4. Зависимость от температуры энергии активации кинетической диффузии ленгмюровского решеточного газа на экспоненциально неупорядоченной плоской треугольной решетке, полученная в ходе компьютерного моделирования (точки 1) и аналитических аппроксимаций данной зависимости функциями вида (6) (кривая 2) и (8) (кривая 3)

В то же время использование предложенной методики к анализу энергии активации мечены атомов оказывается затруднительным из-за ее сильной зависимости от концентрации диффундирующих частиц. Последний факт объясняется тем, что данный коэффициент диффузии является одночастичным, т. е. характеризует подвижность отдельной частицы. С ростом числа частиц число доступных узлов, очевидно, уменьшается, а значит, падает и подвижность частиц, что и проявляется в снижении соответствующего коэффициента диффузии.

Заключение. Подводя итог, можно сделать вывод, что в отличие от динамически неупорядоченных систем, для вычисления коэффициента кинетической диффузии которых оказывается применимым следующее соотношение [1]

$$D_J = D_0 \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0) \frac{1}{1 + \beta \varepsilon_0} \quad (10)$$

в сочетании с диаграммным приближением, коэффициент диффузии статически неупорядоченных систем может быть оценен с помощью соотношения (1). При этом энергия активации U_J оказывается зависящей от температуры, согласно формуле (8).

Входящий в соотношение (8) параметр ε_J нуждается в дальнейшей теоретической оценке и уточнении.

Литература

- Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.
- Аргиракис, П. Диффузия ленгмюровского решеточного газа на неупорядоченной решетке при экспоненциальном распределении высот барьеров / П. Аргиракис, Я. Г. Гродо // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 25–29.
- Hörner, A. Role percolation in diffusion on random lattice / A. Hörner, A. Milchev, P. Argyrakis // Phys. Rev. E. – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 3570–3576.
- Dyre, J. C. Studies of ac hopping conduction at low temperature / J. C. Dyre // Phys. Rev. E. – 1994. – Vol. 49, № 17. – P. 11709–11720.
- Тарасевич, Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
- Uebing, C. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. Gomer // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 7626–7652.