

ТЕРМОДИФФУЗИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОМ РЕШЕТОЧНОМ ФЛЮИДЕ

Statistical mechanical description of thermal diffusion in two-component lattice fluids is performed. Analytical expressions for thermal diffusion coefficients on square and simple cubic lattices are derived. The expressions reproduce the Monte Carlo simulation results with satisfactory accuracy that testify the theoretical principles and approximations used for their derivation.

Введение. Термодиффузия принадлежит к важному классу неравновесных процессов, который используется для разделения веществ, перераспределения компонентов смеси в пространстве, создания термоэлектродвижущей силы и т. п. Первые модельные вычисления коэффициентов термодиффузии были выполнены в середине прошлого столетия [1–4]. Обзор ранних работ по термодиффузии в твердых телах проведен в работе [5]. Термодинамические аспекты термодиффузии, ее связи с термоэлектрическими явлениями и тщательный анализ влияния электронной подсистемы твердых тел рассмотрены в работе [6]. Большое количество работ посвящено исследованию однокомпонентных систем [7–10]. Вместе с тем уже двухкомпонентные системы проявляют качественные отличия в равновесных свойствах и кинетическом поведении, присущие и произвольным многокомпонентным системам [11–13].

Целью работы является получение аналитических выражений для определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде и их сопоставление с результатами компьютерного моделирования по методу Монте-Карло [14, 15].

1. Статистико-механическое выражение для коэффициентов термодиффузии компонентов. Для статистико-механического рассмотрения термодиффузии в многокомпонентных решеточных флюидах запишем, согласно методу неравновесных ансамблей Зубарева [16], уравнения эволюции малых отклонений от состояния равновесия средних значений чисел заполнения компонентов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \delta n_i^\alpha \rangle}{\partial t} - \sum_{j=1}^N \sum_{\gamma} c_\alpha \Omega_{ij}^{\alpha\gamma} \delta(\beta_j \mu_j^\gamma) + \sum_{j=1}^N c_\alpha \Omega_{ij}^{\alpha T} \delta \beta_j + \\ + \sum_j \sum_{\gamma} \int_0^\infty \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) \delta[\beta_j \mu_j^\gamma(t-\tau)] d\tau - \\ - \sum_j \int_0^\infty \Theta_{ij}^{\alpha T}(\tau) \delta \beta_j(t-\tau) d\tau = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Omega_{ij}^{\alpha\gamma}$ и $\Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau)$ – матрицы статических корреляций и памяти соответственно, определяемые соотношениями

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = c_\gamma^{-1} \langle \delta n_i^\alpha \delta n_j^\gamma \rangle = c_\gamma^{-1} \langle \dot{n}_i^\alpha n_j^\gamma \rangle, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta \dot{n}_i^\alpha \exp(\tau Q W Q) Q \delta \dot{n}_j^\gamma \rangle = \\ &= (c_\alpha c_\gamma)^{-1/2} \langle Q \delta \dot{n}_i^\alpha(0) Q \delta \dot{n}_j^\gamma(\tau) \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

включающими оператор эволюции W [14] и оператор $Q = 1 - P$, выражаемый через оператор проектирования P на пространство базовых переменных

$$P b_i^\alpha = \langle b_i^\alpha \rangle + \sum_{\gamma, \delta} \sum_{j,l} S_{ij}^{\alpha\gamma} \langle b_j^\gamma \delta n_l^\delta \rangle \delta n_l^\delta; \quad (4)$$

$\Theta_{ij}^{\alpha T}(\tau)$ – матрица памяти термодиффузионного процесса, характеризуемая соотношением, аналогичным уравнению (3) с заменой в последнем $\delta \dot{n}_j^\gamma$ на $\delta \dot{e}_j^\gamma$.

Основное кинетическое уравнение многокомпонентного решеточного флюида записывается в виде

$$\dot{n}_i^\alpha = \sum_{j \neq i} (w_{ij}^\alpha n_j^\alpha n_i^\gamma - w_{ji}^\alpha n_i^\alpha n_j^\gamma), \quad (5)$$

где числа заполнения $n_i^\alpha = 1$, если узел i занят частицей сорта α , и $n_i^\alpha = 0$ в противоположном случае; точка над символом означает производную по времени; n_i^γ – оператор вакансии в узле i , равный 1, если узел i не занят частицей, и 0 в противоположном случае:

$$n_i^\gamma = 1 - \sum_{\gamma} n_i^\gamma. \quad (6)$$

Вероятность перехода в единицу времени частицы сорта α из узла j в узел i определяется как

$$w_{ij}^\alpha = v_0^\alpha e^{\beta u_j^\alpha}, \quad (7)$$

где v_0^α – характеристическая частота колебаний частицы сорта α вблизи узла.

Матрица статических корреляций $\Omega_{ij}^{\alpha T}$, относящаяся к процессам термодиффузии, определяется средним значением произведения скорости изменения заселенности узла i и энергии e_j частиц на узле j :

$$\Omega_{ij}^{\alpha T} = c_\alpha^{-1} \langle \dot{n}_i^\alpha e_j \rangle, \quad (8)$$

$$e_j = \sum_{\gamma} u^\gamma n_j^\gamma + \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \zeta} \sum_{k=1}^z J^{\gamma\zeta} n_j^\gamma n_k^\zeta, \quad (9)$$

где u^γ – энергия взаимодействия частиц γ -компонента с базовой системой; $J^{\gamma\zeta}$ – энергия

взаимодействия частиц компонентов γ и ζ , расположенных на ближайших узлах решетки.

Суммирование по k выполняется по ближайшим соседям узла j . Обобщение записанных соотношений на более сложные решетки с зависящими от положения узла энергиями u_j^γ и на системы с более далекими межчастичными взаимодействиями осуществляется добавлением соответствующих индексов и расширением области суммирования.

Для вычисления элементов матрицы $\Omega_{ij}^{\alpha T}$ после подстановки соотношения (5) и (9) в выражение (8) следует рассмотреть, как и в [14], две группы слагаемых.

Первая группа слагаемых определяется первым слагаемым правой части соотношения (9)

$$\sum_{\gamma} u^{\gamma} \langle \dot{n}_i^{\alpha} \dot{n}_j^{\gamma} \rangle = \sum_{\gamma} \sum_k u^{\gamma} \langle (w_{ik}^{\alpha} n_k^{\alpha} n_i^{\gamma} - w_{ki} n_i^{\alpha} n_k^{\gamma}) n_j^{\gamma} \rangle. \quad (10)$$

После учета алгебры чисел заполнения ($n_j^{\gamma} n_j^{\alpha} = n_j^{\alpha} \delta_{\alpha\gamma}$, $n_j^{\gamma} n_j^{\gamma} = 0$), а также выполнения операций, аналогичным проведенным при получении соотношения для однокомпонентных систем [14], находим

$$\sum_{\gamma} u^{\gamma} \langle \dot{n}_i^{\alpha} \dot{n}_j^{\gamma} \rangle = \frac{c_{\alpha} u^{\alpha} D_J^{\alpha\alpha}}{a^2}, \quad (11)$$

и соответствующее слагаемое в уравнении (1) примет вид

$$c_{\alpha} u^{\alpha} D_J^{\alpha} \Delta \beta. \quad (12)$$

Вторая группа слагаемых в уравнении (8) определяется вторым членом выражения (9), учитывающим межчастичные взаимодействия. Для вычисления соответствующих элементов матрицы $\Omega_{ij}^{\alpha T}$ необходимо рассмотреть те же диаграммы, которые были проанализированы в работе [14] с тем отличием, что в слагаемых, приводящих к функциям $F_1(0,0,1)$ и $F_2(0,0,1)$, должны быть учтены сорта частиц. В результате для коэффициента термодиффузии частиц сорта α на квадратной решетке получим выражение

$$D_{nT}^{\alpha} = -\frac{c_{\alpha} D_J^{\alpha}}{k_B T} \left\{ u_{\alpha} + \frac{2}{F(0,0)} \times \sum_{\gamma} J^{\alpha\gamma} [F_1(0,0,1_{\gamma}) + F_2(0,0,1_{\gamma})] \right\}, \quad (13)$$

тогда как для трехмерной системы на простой кубической решетке коэффициент перед F_2 будет равным 2. Функции $F_1(0,0,1_{\gamma})$ или $F_2(0,0,1_{\gamma})$ определяют вероятность того, что из трех соседних узлов линейной или угловой конфигурации два являются вакантными, а третий занят частицей γ -компонента.

Используя суперпозиционное приближение

$$F(0,0,1_{\gamma}) = c_{\gamma}^2 c_{\gamma} g(0,0) g(0,1_{\gamma}), \quad (14)$$

$$F(0,0) = c_{\gamma}^2 g(0,0), \quad (15)$$

$$F(0,1_{\gamma}) = c_{\gamma} c_{\gamma} g(0,1_{\gamma}), \quad (16)$$

для квадратной решетки получим

$$D_{nT}^{\alpha} = -\frac{c_{\alpha} D_J^{\alpha}}{k_B T} \left[u_{\alpha} + 4 \sum_{\gamma} c_{\gamma} J^{\alpha\gamma} g(0,1_{\gamma}) \right]. \quad (17)$$

Для простой кубической решетки коэффициент перед суммой в квадратных скобках уравнения (17) равен 6.

Таким образом, выражение в фигурных скобках соотношения (13) или в квадратных скобках формулы (17) определяет эффективную энергию переноса термодиффузии в решеточном флюиде.

2. Сопоставление аналитических выражений с результатами компьютерного моделирования по методу Монте-Карло. В работах [14, 15] была предложена методика определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде с межчастичным притяжением на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло. Для возможности сопоставления представленных там результатов моделирования со значениями, даваемыми выражением (17), необходимы значения кинетических коэффициентов диффузии и коррелятивных функций при соответствующих значениях концентраций компонентов обоих сортов.

Значения концентрации компонентов c_A и c_B брались из результатов моделирования равновесных свойств системы в большом каноническом ансамбле при заданных значениях химических потенциалов [17].

Кинетические коэффициенты диффузии D_J^{α} вычислены аналитически по методике, описанной в [18]. Значения коррелятивных функций $g(0,1_{\gamma})$ определены по (16), где вероятности $F(0,1_{\gamma})$ брались из результатов моделирования [15].

На рисунке представлены значения коэффициентов термодиффузии, найденные по аналитическим выражениям (D_{1nT}^* , D_{2nT}^*) и по результатам моделирования при постоянном химическом потенциале одного компонента ($\beta\mu_A = -3,63$) и переменном другого, значение температуры $T = 1,5T_c$.

Анализируя представленные данные, можно отметить удовлетворительное соответствие теоретических значений, полученных по (17), с результатами метода Монте-Карло. Отклонения же значений, полученных разными методами, объясняются использованными приближениями как при получении аналитического выражения в данной работе, так и при анализе результатов моделирования [14].

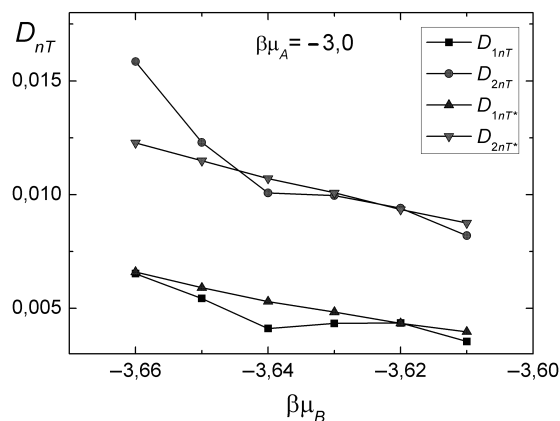


Рисунок. Зависимость коэффициентов термодиффузии от химического потенциала второго компонента

Заключение. В работе дано статистико-механическое рассмотрение термодиффузии в многокомпонентных решеточных флюидах. Получены аналитические выражения для коэффициентов термодиффузии для квадратной и кубической решеток. Аналитические выражения удовлетворительно воспроизводят данные моделирования по методу Монте-Карло, что свидетельствует об адекватности теоретических положений, лежащих в основе их вывода, и приемлемости использованных приближений. Выражение (17) позволяет определять коэффициенты термодиффузии при значительно меньших затратах компьютерных ресурсов по сравнению с моделированием по методу Монте-Карло.

Литература

1. Wirtz, K. On the kinetic theory of thermomdiffusion in crystal lattices / K. Wirtz // *Phys. Z.* – 1943. – Vol. 44. – P. 221–231.
2. Brinkman, J. A. The effect of temperature gradients on diffusion in crystals / J. A. Brinkman // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 93, № 2. – P. 345.
3. LeClaire, A. D. Some predicted effects of temperature gradients on diffusion in crystals / A. D. LeClaire // *Phys. Rev.* – 1954. – Vol. 93, № 2. – P. 344.
4. Schottky, G. A theory of thermal diffusion based on the lattice dynamics of a linear chain / G. Schottky // *Phys. Stat. Solidi.* – 1965. – Vol. 8, № 1. – P. 357–368.
5. Allnatt, A. R. Thermal Diffusion in Crystalline Solids / A. R. Allnatt, A. V. Chadwick // *Chem. Rev.* – 1967. – Vol. 67, № 6. – P. 681–705.
6. Wagner, C. The thermoelectric power of cells with ionic compounds involving ionic and electronic conduction / C. Wagner // *Prog. Solid State Chem.* – 1972. – Vol. 7. – P. 1–37.

7. Surface diffusion: atomistic and collective processes / eds.: M. C. Tringides // *NATO-ASI Series.* – New York: Plenum Press, 1997. – 736 p.

8. Collective diffusion on surfaces: correlation effects and adatom interaction / eds.: M. C. Tringides, Z. Choj // *NATO Science Series.* – Amsterdam: Kluwer, 2001. – Vol. 29. – 350 p.

9. Lattice-gas theory of collective diffusion in adsorbed layers / A. Danani [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 1997. – Vol. 11, № 19. – P. 2217–2279.

10. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // *Physica A.* – 2001. – Vol. 296. – P. 83–105.

11. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2003. – Вып. XI. – С. 63–68.

12. Гапанюк, Д. В. Моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах при различающихся энергиях связи с подложкой / Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2004. – Вып. XII. – С. 32–36.

13. Гапанюк, Д. В. Коэффициенты диффузии двухкомпонентного решеточного газа с межчастичным отталкиванием и отличающимися энергиями взаимодействия компонентов с подложкой / Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2005. – Вып. XIII. – С. 36–38.

14. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.

15. Гапанюк, Д. В. Термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели / Д. В. Гапанюк, В. С. Вихренко // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2007. – Вып. XV. – С. 48–52.

16. Зубарев, Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д. Н. Зубарев. – М.: Наука, 1971. – 416 с.

17. Грода, Я. Г. Моделирование по методу Монте-Карло двухкомпонентных решеточных систем / Я. Г. Грода, Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2003. – Вып. XI. – С. 73–78.

18. Гапанюк, Д. В. Анализ результатов моделирования диффузии в двухкомпонентных системах на основе аналитических соотношений / Д. В. Гапанюк // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 42–45.