

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

Computer simulations are used for investigating equilibrium and diffusion characteristics of two-component systems of attractively interacting particles on a square lattice. The Monte-Carlo simulation algorithms are adjusted for peculiarities of the systems considered. The equations connecting the component kinetic diffusion coefficients and equilibrium lattice fluid characteristics are derived. The analytical calculations and Monte-Carlo simulation results are in a satisfactory agreement.

Введение. Исследованию равновесных характеристик и неравновесных процессов в однокомпонентных решеточных системах посвящена обширная литература (см. [1–4] и имеющиеся там ссылки). Более сложные двухкомпонентные системы изучены 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 некоторых особенностей многокомпонентных систем [6–8]. Согласно феноменологической теории необратимых процессов [9], потоки компонентов пропорциональны градиентам соответствующих химических потенциалов с коэффициентами пропорциональности, называемыми 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.

Целью данной работы является сопоставление результатов моделирования коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного флюида по методу Монте-Карло с аналитическими соотношениями.

1. Моделирование равновесных свойств двухкомпонентных систем. Как и в случае однокомпонентного решеточного флюида, моделирование двухкомпонентного флюида по методу Монте-Карло может быть проведено в каноническом и в большом каноническом ансамблях. При изучении равновесных свойств системы с целью экономии машинного времени более предпочтительным оказывается моделирование в большом каноническом ансамбле, поскольку в этом случае выход на равновесное состояние происходит по экспоненциальному закону [10], в то время как в каноническом ансамбле – по степенному [11]. Независимыми параметрами, определяющими свойства модели, являются температура и химический потенциал каждого из компонентов, а число частиц на решетке изменяется в процессе эволюции системы из

некоторого произвольного состояния в равновесное гиббсовское состояние.

Исходным состоянием может служить любое распределение частиц по решеточным узлам. Выбрав случайным образом i -й узел решетки, находящийся в одном из трех состояний (вакансия либо частица сорта A или B), необходимо изменить его состояние и определить соответствующее изменение энергии системы δH . В отличие от однокомпонентного флюида, где переход между различными состояниями решеточного узла мог быть осуществлен единственным способом (вакансия (частица) \rightarrow частица (вакансия)), в двухкомпонентном флюиде он может быть реализован двумя различными способами.

Перед изменением состояния решеточного узла необходимо произвести выбор направления этого перехода. В предлагаемом алгоритме выбор направления перехода производится случайным образом – состояние решеточного узла изменяется на одно из оставшихся двух возможных с вероятностью $1/2$, т. е. в вакантный узел помещается частица одного из сортов, а в узел, уже занятый частицей, либо помещается частица другого сорта, либо извлекается находившаяся в нем. Если изменение состояния решеточного узла приводит к понижению энергии системы, то оно принимается, если же энергия возрастает, то оно принимается с вероятностью $\exp(-\beta\delta H)$, где $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура. Повторение указанной процедуры n раз, где n – суммарное число частиц в системе, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

После эквilibризации системы посредством выполнения заданного количества МКШ ($\sim 10^4$) искомая макроскопическая характеристика находится усреднением соответствующей микроскопической величины по реализациям системы в процессе моделирования. При этом начальное число МКШ, отводимое на процесс эквilibризации системы, не учитывается при усреднении.

Для верификации предложенного алгоритма было проведено моделирование двухкомпонентного не взаимодействующего решеточного флюида, результаты которого представлены на рис. 1.

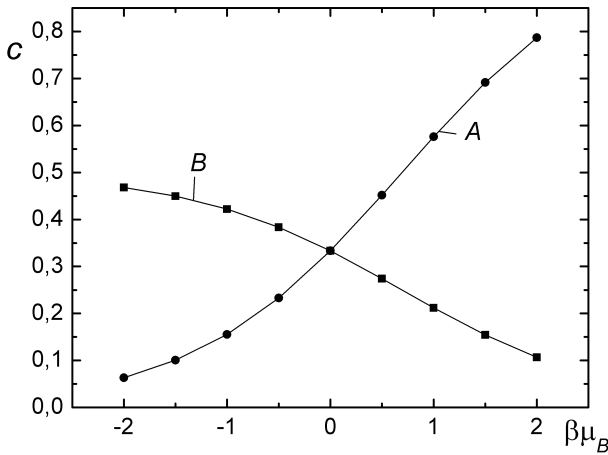


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов не взаимодействующего бинарного решеточного флюида от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = 0$. Точки – результаты моделирования; линии – теоретические значения, согласно уравнениям (1) и (2)

Рисунок демонстрирует, что значения равновесных концентраций, полученные в результате моделирования (отображены символами), полностью соответствуют теоретическим значениям (сплошные линии), определяемым уравнениями через химические потенциалы частиц соответствующего сорта $\mu_{A(B)}$

$$c_A = \frac{\exp(\beta\mu_A)}{1 + \exp(\beta\mu_A) + \exp(\beta\mu_B)}, \quad (1)$$

$$c_B = \frac{\exp(\beta\mu_B)}{1 + \exp(\beta\mu_A) + \exp(\beta\mu_B)}, \quad (2)$$

что подтверждает работоспособность предложенного алгоритма.

2. Диффузионные характеристики двухкомпонентных систем. В работах [12, 13] рассмотрена диффузия в двухкомпонентных системах на основе квазиравновесного распределения. Более полный статистико-механический анализ этого явления при произвольном числе компонентов может быть выполнен на основе метода неравновесных статистических ансамблей [14, 15].

Аналитические выражения для кинетических коэффициентов диффузии бинарного решеточного флюида, состоящего из частиц сортов A и B , имеют вид

$$D_{JA} = D_{0A} c_A^{-1} \exp(\beta\mu_A) F(0, 0), \quad (3)$$

$$D_{JB} = D_{0B} c_B^{-1} \exp(\beta\mu_B) F(0, 0), \quad (4)$$

где $D_{0A(B)}$ – коэффициент диффузии не взаимодействующего решеточного газа; $c_{A(B)}$ – концентрация; $\mu_{A(B)}$ – химический потенциал частиц соответствующего сорта; $F(0, 0)$ – вероятность двум соседним узлам решетки быть ва-

кантными.

Для определения концентраций компонентов и вероятностей двум соседним узлам быть вакантными, входящих в выражения (3) и (4), было проведено моделирование равновесных свойств по методу Монте-Карло, алгоритм которого описан выше.

Рассматривалась система частиц сортов A и B на периодической двумерной решетке размером $L \times L$ ($L = 32$) узлов при заданных температуре $T = 2T_c$ и химических потенциалах. Потенциалы взаимодействия между частицами соответствующих сортов, являющихся ближайшими соседями, определялись величинами $J_{AA} = -J$, $J_{BB} = I_B J_{AA}$, $J_{AB} = I_{AB} J_{AA}$. Для частиц сорта B , характеризующихся более интенсивным межчастичным взаимодействием, $I_{AB} > 1$, $I_B > 1$ (при межчастичном притяжении энергии взаимодействия отрицательны, но здесь указаны их значения в единицах $J > 0$).

На рис. 2 представлены результаты моделирования зависимости концентраций компонентов от химического потенциала компонента B при постоянном значении химического потенциала компонента A .

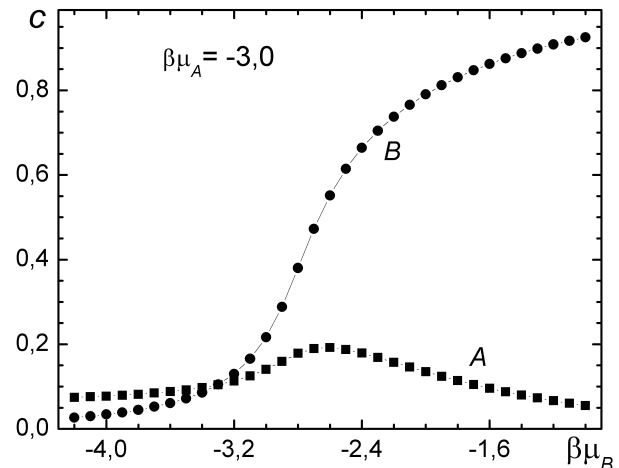


Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов бинарного решеточного флюида от химического потенциала второго компонента при $t = 2$

Для найденных концентраций компонентов выполнено моделирование диффузии (при условии $D_{0A} = D_{0B} = D_0$) и найдены кинетические коэффициенты диффузии (рис. 3) [13].

Для оценки вклада эффектов памяти в коэффициент диффузии были сопоставлены значения, даваемые выражениями (3) и (4), с результатами моделирования. Как и следовало ожидать, вклад эффектов памяти оказался значительным, и данные выражения обеспечивают лишь полуколичественное соответствие с данными моделирования.

Как известно, коэффициенты диффузии меченых частиц в однокомпонентных системах отличаются от кинетических коэффици-

ентов диффузии корреляционным фактором. При вычислении коэффициента диффузии меченых частиц в однокомпонентной системе последнюю можно рассматривать как бесконечно разбавленную двухкомпонентную с одинаковыми потенциалами взаимодействия частиц обоих сортов. Тогда кинетический коэффициент диффузии частиц разбавленного компонента будет равным коэффициенту диффузии меченой частицы исходной системы, т. е. кинетическому коэффициенту диффузии, умноженному на корреляционный фактор. Следовательно, для реальной двухкомпонентной системы также следует учесть соответствующим корреляционным фактором взаимное влияние компонентов, обусловленное наличием корреляций в движении частиц разных сортов, не учитываемым соотношениями (3) и (4).

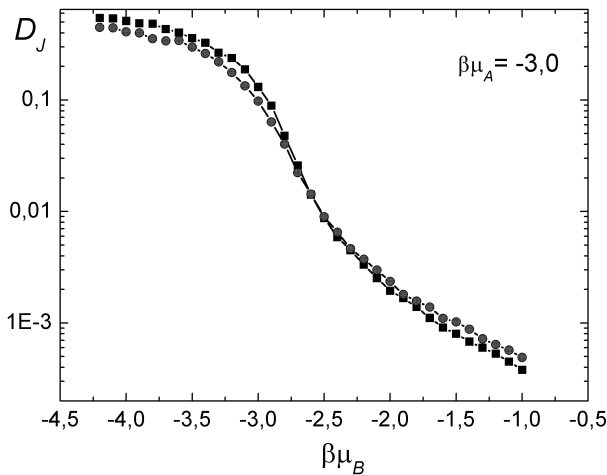


Рис. 3. Зависимость кинетических коэффициентов диффузии компонента B от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = -3,0$: \blacksquare – D_{JA} ; \bullet – D_{JB} (Линии, соединяющие точки, проведены для наглядности.)

Для невзаимодействующих частиц корреляционный фактор как функция концентрации определяется выражением [4]

$$f_i(c) = 1 - \frac{2c}{6 - c - \xi(2 - c)}, \quad (5)$$

где $\xi \cong 1,1056$.

В многокомпонентной системе в качестве концентрации в корреляционном факторе следует принять сумму концентраций всех компонентов за исключением рассматриваемого в ближайшем окружении частицы этого компонента. В результате для бинарной системы корреляционные факторы следует записать в виде

$$f_{A(B)} = 1 - \frac{2F_{AB}/c_{A(B)}}{6 - F_{AB}/c_{A(B)} - \xi(2 - F_{AB}/c_{A(B)})}. \quad (6)$$

Помимо этого, из представленных на рис. 3 результатов моделирования следует, что менее

подвижные частицы компонента B существенно затрудняют движение частиц более подвижного компонента A . Влияние замедления может быть учтено дополнительным множителем

$$f_{sl} = \exp\left[\frac{-2\beta F_{AB}F_{BB}(J_{BB} - J_{AA})}{c_A c_B}\right] \times \exp\left[\frac{-2\beta F_{AB}F_{BA}(J_{AB} - J_{AA})}{c_A c_B}\right], \quad (7)$$

который определяется отношением подвижностей частиц компонента B в окружении таких же частиц и частиц компонента A . При конструировании этого выражения вычислены в суперпозиционном приближении трехузловые функции F_{ABB} и F_{ABA} и определены вероятности того, что при условии нахождения частицы сорта B вблизи рассматриваемой частицы сорта A еще один ближайший узел к частице B занят частицей сорта A или B соответственно.

В результате соотношения для кинетических коэффициентов диффузии приобретают вид

$$D_{JA} = D_{0A} f_A f_{sl} \frac{e^{\beta\mu_A}}{c_A} F(0, 0), \quad (8)$$

$$D_{JB} = D_{0B} f_B \frac{e^{\beta\mu_B}}{c_B} F(0, 0). \quad (9)$$

Сопоставление значений, полученных по аналитическим соотношениям (8) и (9), и результатов моделирования представлено на рис. 4 и 5. Можно отметить хорошее соответствие для кинетического коэффициента диффузии менее подвижного компонента B и вполне удовлетворительные результаты для компонента A (рис. 4, кривая 3).

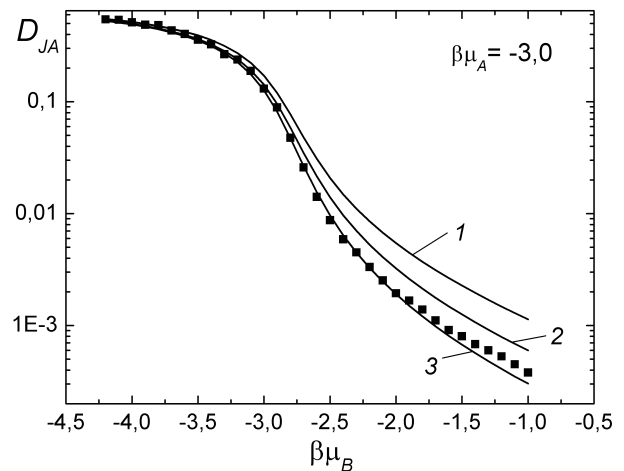


Рис. 4. Зависимость кинетического коэффициента диффузии компонента A от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = -3,0$. Результаты моделирования: \blacksquare – D_{JA} ; теоретические значения: 1 – по выражению (3); 2 – по выражению (8) (без учета дополнительного множителя f_{sl}); 3 – с учетом f_{sl}

Анализируя данные, представленные на рис. 5, можно также сделать вывод, что более

легкий компонент сорта A не оказывает существенного влияния (за исключением влияния через корреляционный фактор) на значения кинетических коэффициентов диффузии более тяжелого компонента сорта B , который, в свою очередь, и определяет динамику рассматриваемой системы.

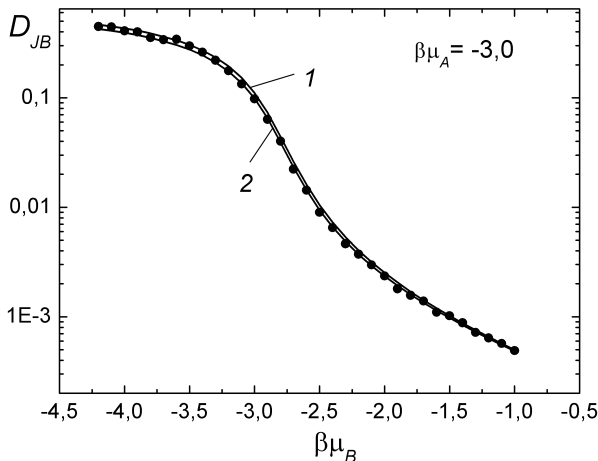


Рис. 5. Зависимость кинетического коэффициента диффузии компонента B от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = -3,0$. Результаты моделирования: \bullet – D_{JB} ; теоретические значения: 1 – по выражению (4); 2 – по выражению (9)

Заключение. В работе описана методика моделирования равновесных свойств двухкомпонентной решеточной системы, результаты которого дают возможность определения кинетических коэффициентов диффузии по аналитическим соотношениям (3) и (4). Введены корреляционные факторы, учитывающие взаимное воздействие частиц разных сортов, а также дополнительный множитель, учитывающий влияние замедления менее подвижного компонента на диффузию более подвижного. Проведено моделирование диффузии по методу Монте-Карло, в результате которого определены кинетические коэффициенты диффузии. Результаты вычислений по аналитическим выражениям (8) и (9) находятся в удовлетворительном соответствии с данными метода Монте-Карло.

Литература

1. Surface diffusion: a tomistic and collective processes / eds.: M. C. Tringides. – NATO-ASI Series. – New York: Plenum Press, 1997. – 736 p.
2. Collective diffusion on surfaces: correlation effects and a datum interaction / eds.: M. C. Trin-

gides, Z. Choj // NATO Science Series. – 2001. – Vol. 29. – 350 p.

3. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // Physica A. – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83–105.

4. 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.

5. Tafa, K. Kinetics of phase separation in ternary mixtures / K. Tafa, S. Puri, D. Kumar // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64. – P. 056139.

6. 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.

7. Kehr, K. W. Mobility, interdiffusion and tracer diffusion in lattice-gas models of two-component alloys / K. W. Kehr, K. Binder, S. M. Reulein // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – P. 4891.

8. Monte Carlo simulation of diffusion in a B2-ordered model alloy / R. Weinkamer [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 58. – P. 3082.

9. Гроот, С. Р. Неравновесная термодинамика / С. Р. де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 456 с.

10. Time evolution of quenched binary alloy – computer simulation of a 2-dimensional model system / A. B. Bortz [et al.] // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 10, № 2. – P. 535–541.

11. Binder, K. Multicritical phenomena at surface / K. Binder, D. P. Landau // Surf. Sci. – 1976. – Vol. 61, № 2. – P. 577–602.

12. Statistical mechanical description and Monte Carlo simulation of diffusion in two-component lattice systems / G. S. Bokun [et al.] // Electrochimica Acta. – 2005 – Vol. 50, № 8. – P. 1725–1731.

13. 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.

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

15. Zubarev, D. Statistical mechanics of nonequilibrium processes: in 2 vol. / D. Zubarev, V. Morozov, G. Repeke. – Berlin: Academic Verlag, 1997. – Vol. 2. – 375 p.