

П. Аргиракис, профессор (Университет имени Аристотеля, г. Салоники, Греция);
Я. Г. Грома, доцент

ДИФФУЗИЯ ЛЕНГМЮРОВСКОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА НА НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ ПРИ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЫСОТ БАРЬЕРОВ

Diffusion properties of Langmuir lattice gases on the simple square disordered lattice with exponential distribution of barriers are investigated. The analytical expressions for calculating the jump diffusion coefficient of particles on the dynamically and statically disordered lattices are proposed. Monte Carlo simulations are performed as well. The average activation energy of jump diffusion coefficient is determined. Results of the analytical calculations of the kinetic diffusion coefficient coincide within a few per cent with Monte-Carlo simulation data.

Введение. Для моделирования свойств неупорядоченных сред, наряду с равномерным распределением высот межузельных барьеров [1–7], широко используются решеточные модели, в которых высоты барьеров задаются согласно экспоненциальному распределению [8]:

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

где $\varepsilon, \varepsilon_0$ – величина межузельного барьера и ее среднее значение соответственно. При заданном распределении высоты межузельных барьеров изменяются от 0 до ∞ , но вероятности появления энергий барьеров значительно больших среднего значения ε_0 экспоненциально малы. Ранее [3–7] были исследованы диффузионные характеристики систем с равномерно распределенными барьерами. Настоящая работа посвящена изучению диффузии в системах с барьерами, распределенными в соответствии с законом (1).

1. Аналитическое выражение для коэффициента диффузии. Для произвольной решеточной системы вычисление кинетического коэффициента диффузии D_J сводится к определению средней интенсивности w перехода частицы в один из соседних узлов решетки [9]:

$$w = c^{-1} \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (2)$$

где w_{ij} – частота перескока частицы из узла j в узел i ; n_i – число заполнения i -го узла ($n_i = 1$ – узел занят частицей, $n_i = 0$ – узел вакантен). Для термически активированных прыжков

$$w_{ij} = v \exp(\beta(u_j - \varepsilon_{ij})), \quad u_j = \sum_{k(j)} J_{jk} n_k. \quad (3)$$

Суммирование в (3) выполняется по всем ближайшим соседям узла j ; v – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; $\beta = 1 / k_B T$; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; ε_{ij} – высота барьера между узлами i и j ; $J_{jk} = J$ – энергия взаимодействия частиц на решетке (в ленгмюровской системе $J = 0$).

В мультипликативном приближении соотношение (2) может быть представлено как [4]:

$$w \approx c^{-1} v \langle \exp(-\beta \varepsilon_{ij}) \rangle \langle \exp(\beta u_j) n_j (1 - n_i) \rangle. \quad (4)$$

Последний сомножитель, входящий в формулу (4), совпадает с аналогичным выражением для случая решеточного газа на упорядоченной решетке [9]:

$$\langle \exp(\beta u_j) n_j (1 - n_i) \rangle = \exp(\beta \mu) P(0; 0), \quad (5)$$

где μ, c – равновесные значения химического потенциала системы и концентрации частиц соответственно; $P(0; 0)$ – вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными.

Первое усреднение в (4) при распределении вида (1) также может быть легко выполнено

$$\langle \exp(-\beta \varepsilon_{ij}) \rangle = \int_0^\infty \exp(-\beta \varepsilon) v(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{1 + \varepsilon_0 \beta}. \quad (6)$$

Окончательно выражение для кинетического коэффициента диффузии принимает вид

$$D_J = D_0 \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0) \frac{1}{1 + \beta \varepsilon_0}, \quad D_0 = \frac{za^2}{2d} v, \quad (7)$$

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

Полученное соотношение (7) может быть рассмотрено как обобщение соотношения Жданова для кинетического коэффициента диффузии решеточного газа на упорядоченной решетке [10] на случай неупорядоченной системы и отличается от него наличием сомножителя вида (6). Входящие в него равновесные значения химического потенциала и функции вероятности могут быть вычислены с помощью диаграммного приближения [11].

2. Алгоритм моделирования. Наряду с аналитическим рассмотрением процесса диффузии может быть проведено его моделирование по методу Монте-Карло с помощью стандартного алгоритма Метрополиса [12]. В рамках этого алгоритма случайнным образом

выбирается узел i , занятый частицей. После этого, также случайно, выбирается направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов j . Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него, очевидно, невозможен. Тем не менее попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него осуществляется с вероятностью:

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp\left\{-\beta[\varepsilon_{ij} - Js]\right\}, \quad (8)$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, смысл которого состоит в том, чтобы наиболее энергетически выгодный переход частицы осуществлялся с вероятностью, равной 1; s – число ближайших соседей частицы, находящейся в исходном узле i . Очевидно, что в случае ленгмюровского решеточного газа и газа с притяжением ближайших соседей $P_0 = 1$, а для системы с отталкиванием – $P_0 = \exp[(z-1)\beta J]$.

В случае статически неупорядоченной системы случайная высота межузельного барьера ε_{ij} определяется в начале процедуры моделирования для каждой пары узлов, а для динамической неупорядоченности – непосредственно перед вычислением вероятности перехода. При этом следует отметить, что с помощью встроенных стандартных средств языков программирования можно, как правило, выбрать лишь псевдослучайное число из диапазона от 0 до 1. Переход к случайным числам, распределенным в соответствии с соотношением (1), может быть выполнен с помощью преобразования:

$$x = -\varepsilon_0 \ln y, \quad (9)$$

где x – случайно распределенное, согласно (1), число; y – равномерно распределенная случайная величина из диапазона $[0; 1]$.

Если $P_r > P_{ij}$, где P_r – случайное число из диапазона $[0; 1]$, то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры n раз, где n – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка с периодическими граничными условиями, содержащая $32 \times 32 = 1024$ решеточных узлов. Процедура моделирования состояла из 50 000 МКШ. Дополнительно первые 10 000 МКШ отводились на эквилибризацию системы и не учитывались в дальнейшем. Конечный результат получался путем усреднения по 1000 полученных таким образом траекторий.

При моделировании использовалась система единиц, в которой $k_B = 1$, а средняя высота межузельного барьера ε_0 принималась равной 0,5.

Сопоставление результатов аналитических расчетов и компьютерного моделирования показало, что, как и в случае равномерного распределения высот межузельных барьеров, соотношение (7) в сочетании с диаграммным приближением позволяет определять с высокой степенью точности диффузионные характеристики ленгмюровского решеточного газа в случае динамической неупорядоченности. Характерной особенностью таких систем является неарениусовский характер зависимости кинетического коэффициента диффузии от температуры, обусловленный наличием множителя (6).

Для статически неупорядоченных систем имеется существенное расхождение между результатами моделирования и аналитических расчетов. Это делает необходимым более детальное рассмотрение данного класса систем.

3. Случай статически неупорядоченной системы. На рис. 1 представлена зависимость кинетического коэффициента диффузии D_J от обратной температуры. Эта зависимость в логарифмическом масштабе является близкой к линейной, что говорит о незначительном отклонении от арениусовского поведения кинетического коэффициента диффузии в статически неупорядоченной системе в отличие от обсуждавшегося выше случая динамической неупорядоченности.

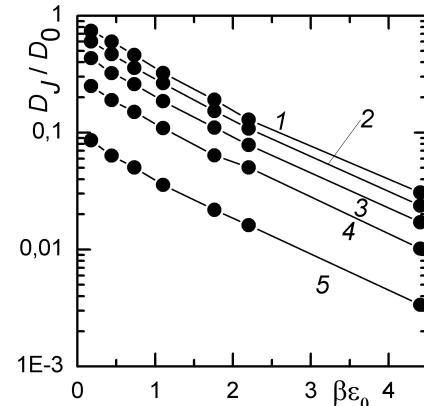


Рис. 1. Зависимость от обратной температуры кинетического коэффициента диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной решетке с экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров:
1 – $c = 0,1$; 2 – $c = 0,3$; 3 – $c = 0,5$;
4 – $c = 0,7$; 5 – $c = 0,9$

Это позволяет оценить энергию активации кинетической диффузии. Ее зависимость от концентрации представлена на рис. 2, из которого следует, что, как и в случае статически неупорядоченных решеток с равномерным распределением барьеров [5], энергия активации кинетической диффузии незначительно флуктуирует вокруг среднего значения $U_J \approx 0,75\varepsilon_0$.

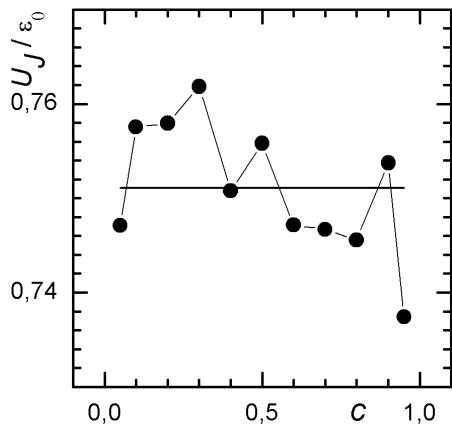


Рис. 2. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной решетке с экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров

Полученное значение средней энергии активации кинетической диффузии может быть сопоставлено как со средней высотой межузельного барьера ϵ_0 , так и с энергией переколационного перехода ϵ_p , определяемой из соотношения

$$\int_0^{\epsilon_p} \epsilon v(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2} \quad (10)$$

и равной $\epsilon_p = \epsilon_0 \ln 2 \approx 0.69\epsilon_0$. Также следует отметить, что отдельный анализ области высоких температур дает для средней энергии активации значение $U_J \approx 0.98\epsilon_0$. Аналогично этому при низких температурах $U_J \approx \epsilon_p$.

Вместе с тем полученные результаты позволяют достаточно обоснованно утверждать, что, как и для систем с равномерным распределением высот межузельных барьеров [7], при экспоненциальном распределении высот диффузия в различных температурных областях должна описываться в рамках различных подходов. Так, при высокой температуре влиянием неупорядоченности решетки на диффузию частиц можно пренебречь, рассматривая, тем самым, диффузию ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной решетке с высотой межузельного барьера, равной ϵ_0 . В этом случае выражение для кинетического коэффициента диффузии может быть представлено в следующем виде:

$$D_J = D_0 \exp(-\beta \epsilon_0) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0). \quad (11)$$

Дальнейшее сопоставление результатов моделирования и аналитических расчетов показало, что переход к указанному высокотемпературному пределу происходит достаточно быстро и фактически уже при температуре $k_B T = 0.9\epsilon_0$ может с успехом применяться выражение (11).

В противоположность этому низкотемпературный предел с $U_J \approx \epsilon_p$ оказывается применимым лишь при предельно низких температурах. Сложность его использования обусловлена еще и тем, что при данных температурах необходим учет префактора C_p , отражающего происходящие в системе переходы частиц через барьеры с высотой большей ϵ_p .

Поэтому при температурах $k_B T < 0.9\epsilon_0$ для кинетического коэффициента диффузии оказывается более удобным использование соотношения вида

$$D_J = D_0 \exp(-\beta U_J) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0), \quad (12)$$

где энергия активации U_J определяется на основе интерполяционного выражения [7]

$$U_J = \eta(T)\epsilon_p + (1 - \eta(T))\epsilon_0, \quad \text{и } \eta(T) \leq 1, \quad (13)$$

причем на входящую в последнее соотношение функцию $\eta(T)$ наложены следующие граничные условия:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \eta(T) = 1, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \eta(T) = 0 \quad (14)$$

Можно также отметить, что определенное ранее среднее по всему изученному интервалу значение энергии активации соответствует $\eta = 0.8$ в отличие от систем с равномерной неупорядоченностью, где $\eta = 0.5$.

На рис. 3 представлена зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации и проведено сопоставление результатов компьютерного моделирования и аналитических расчетов.

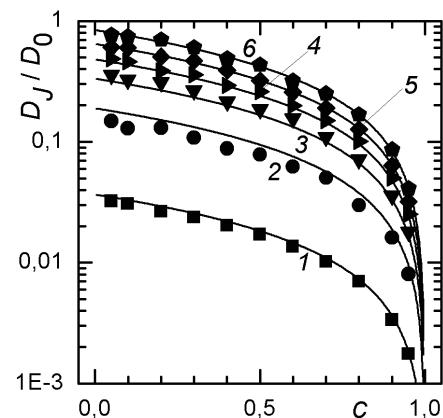


Рис. 3. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской квадратной решетке с экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров. Точки – результаты МКМ, линии – результаты использования соотношения (12): 1 – $T = 0.23, \eta = 0.8$; 2 – $T = 0.45, \eta = 0.8$; 3 – $T = 0.91, \eta = 0$; 4 – $T = 1.36, \eta = 0$; 5 – $T = 2.27, \eta = 0$; 6 – $T = 5.67, \eta = 0$

При этом следует отметить, что для температур $k_B T = 0,23\epsilon_0$ и $k_B T = 0,45\epsilon_0$ значение энергии активации принималось равным среднему значению $0,75\epsilon_0$, что соответствует $\eta = 0,8$, а при более высоких температурах использовалось высокотемпературное приближение с $U_J \approx \epsilon_0$ ($\eta = 0$). Из проведенного сопоставления видно, что предложенное соотношение (12) с выбранными значениями энергии активации позволяет определять коэффициент диффузии рассматриваемой системы с удовлетворительной точностью.

Что же касается приближения переколяционного пути, то оно, как было отмечено выше, оказывается справедливым при экстремально низких температурах, а в случае рассмотренных температур приводит к существенно завышенным по сравнению с данными моделирования значениям кинетического коэффициента диффузии.

Заключение. Подводя итог, можно сделать вывод, что, как и в случае равномерно неупорядоченных систем, при динамической неупорядоченности системы диффузионные свойства решеточного флюида могут быть изучены в мультиплексивном приближении с помощью соотношения (7). Входящие в это выражение равновесные значения концентрации, химического потенциала и вероятности двум соседним узлам быть вакантными могут быть найдены, как уже было отмечено ранее, в рамках диаграммных подходов, разработанных для решеточных систем.

Что же касается статически неупорядоченной системы, то при высоких температурах она может рассматриваться как упорядоченная решетка с высотой барьера, равной средней высоте при заданном распределении. В низкотемпературном же пределе диффузионный процесс может быть описан в рамках приближения переколяционного пути, а в области средних температур наилучшие результаты достигаются при использовании интерполяционного соотношения вида (13). При этом выход на высокотемпературный предел происходит достаточно быстро, и при $k_B T > 0,5\epsilon_0$ система может рассматриваться как упорядоченная решетка.

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

Литература

1. Avramov, I. Diffusion in a random medium: A Monte Carlo study / I. Avramov, A. Milchev, P. Argyrakis // Phys. Rev. E. – 1993. – Vol. 47, № 4. – P. 2303–2307.
2. 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.
3. Effect of temperature on biased random walks in disordered media / E. Arapaki [et al.] // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 56, № 1. – P. R29–R31.
4. Гродя, Я. Г. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на одномерной неупорядоченной решетке / Я. Г. Гродя, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 21–25.
5. Аргиракис, П. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на двухмерной статически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Е. Арапаки, Я. Г. Гродя // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 26–28.
6. Аргиракис, П. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Я. Г. Гродя, С. В. Дубинин // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 33–37.
7. Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.
8. Dependence of the diffusion coefficient on the energy distribution of random barriers / P. Argyrakis [et al.] // Phys. Rev. E. – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 3623–3631.
9. 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.
10. Zhdanov, V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model / V. P. Zhdanov // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13–L17.
11. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vkhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.
12. 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.