

УДК 531.19

П. Аргиракис, профессор (Университет имени Аристотеля, г. Салоники, Греция);  
В. С. Вихренко, профессор; Я. Г. Грода, доцент

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ РЕШЕТКИ  
НА ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА  
НА ПЛОСКИХ СТАТИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТКАХ**

Diffusion properties of Langmuir lattice gases on statically disordered simple square, triangular, and honeycomb lattices are investigated. It is shown that in the high-temperature limit the diffusion coefficients of particles on statically disordered lattices can be calculated with the expression for the corresponding regular lattices with the average barrier heights of the disordered system. In the low-temperature limit the percolation path approximation is appropriate for calculating the diffusion coefficients. An interpolation formula is suggested for the diffusion coefficient at intermediate temperatures. Results of the analytical calculations and Monte-Carlo simulations for the diffusion coefficient coincide within a few per cent.

**Введение.** Одним из простейших способов описания неупорядоченных систем считается использование решеточной модели, в которой величины межузельных барьеров являются случайными величинами, зависящими лишь от положения на решетке (статическая неупорядоченность) или от времени (динамическая неупорядоченность) [1–4].

Проведенное ранее [5] рассмотрение показало, что для вычисления коэффициента диффузии решеточного газа на динамически неупорядоченной решетке при равномерном распределении барьеров может использоваться соотношение следующего вида:

$$D_J = D_0 \exp(-\beta \epsilon_0) \times \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0) \frac{\sinh(\beta \delta \epsilon)}{\beta \delta \epsilon}, \quad (1)$$

$$D_0 = \frac{z a^2}{2d} v, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

где  $z$  – число ближайших соседей;  $a$  – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы);  $d$  – размерность пространства;  $v$  – характеристическая частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $\epsilon_0$  – средняя величина межузельного барьера;  $\mu$ ,  $c$  – равновесные значения химического потенциала системы и концентрации частиц соответственно;  $P(0; 0)$  – вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными;  $\delta \epsilon$  – максимальное отклонение высоты энергетического барьера  $\epsilon_{ij}$  от среднего значения:

$$\epsilon_0 - \delta \epsilon \leq \epsilon_{ij} \leq \epsilon_0 + \delta \epsilon. \quad (3)$$

Выражение (1) представляет собой обобщение соотношения Жданова для кинетического коэффициента диффузии решеточного газа на упорядоченной решетке [6] на случай неупорядоченной системы. Входящие в него равновесные значения химического потенциала и функции вероятности могут быть вычислены с помощью диаграммного приближения [7]. Сопоставление результатов аналитических расчетов и компьютерного моделирования системы по методу Монте-Карло показало, что соотношение (1) в сочетании с диаграммным приближением позволяет определять с удовлетворительной точностью диффузионные характеристики как невзаимодействующих [5, 8], так и взаимодействующих [9, 10] решеточных флюидов на одно-, двух- и трехмерных динамически неупорядоченных решетках.

При статической неупорядоченности на квадратной решетке с равновероятным распределением энергетических барьеров кинетический коэффициент диффузии может быть определен [11] с помощью соотношения

$$D_J = D_0 \exp(-\beta \epsilon_0) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0), \quad (4)$$

которое совпадает с высокотемпературным пределом коэффициента диффузии на динамически неупорядоченной решетке. Здесь примечателен тот факт, что усреднение вероятности перехода частиц между узлами решетки приводит к экспоненте от средней величины межузельных барьеров, умноженной на обратную температуру.

Как в случае статической, так и динамической неупорядоченности для определения

коэффициента диффузии меченых атомов не взаимодействующего решеточного газа на неупорядоченной квадратной решетке может быть использовано [10, 11] выражение для корреляционного фактора упорядоченных систем [12]:

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

где  $\xi = 10\,440 / 9443$ .

В настоящей работе рассмотрено влияние геометрических особенностей решетки на диффузионные свойства ленгмюровского газа при статической неупорядоченности системы.

**1. Аналитические выражения для кинетического коэффициента диффузии при статической неупорядоченности решетки.** То, что для плоской квадратной статически неупорядоченной решетки соотношение (1) справедливо при произвольных температурах, может быть интерпретировано с точки зрения теории перколяции [13].

Как известно, порог перколяции  $p_c$  в случае задачи связей на квадратной решетке равен 0,5. Применительно к квадратной решетке это означает, что, поскольку при равномерно распределенных барьерах ровно их половина имеет высоту меньше средней высоты  $\varepsilon_0$ , в системе образуется перколяционный кластер из межузельных барьеров с высотой, не превосходящей среднего значения. При низких температурах частицы предпочитают двигаться вдоль такого кластера, так как преодоление более высоких барьеров намного менее вероятно. Поэтому энергия активации определяется максимальным значением энергии вдоль перколяционного пути, т. е. равна  $\varepsilon_0$ . При высоких температурах ( $\beta\varepsilon_0 \ll 1$ ) уравнение (1) также сводится к соотношению (4), что и обеспечивает применимость последнего во всем интервале температур.

Приведенная интерпретация диффузионного процесса была использована для определения кинетического коэффициента диффузии на основе так называемого приближения перколяционного пути [14], согласно которому частицы движутся вдоль перколяционного кластера с минимально возможными энергиями барьеров. При принятом равномерном распределении барьеров в интервале  $0 < \varepsilon_{jj} < 2\varepsilon_0$  перколяционный кластер включает барьеры не выше чем  $\varepsilon_p = p_c \varepsilon_{\max}$ . Это позволяет представить кинетический коэффициент диффузии в следующем виде:

$$D_J = D_0 \exp(-\beta\varepsilon_p) \frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0). \quad (6)$$

Ясно, что данное соотношение справедливо лишь при достаточно низких температурах. С другой стороны, соотношение (4) представляет высокотемпературный предел. При промежуточ-

ных температурах следует использовать интерполяционную формулу [15]:

$$D_J = D_0 \exp(-\beta\varepsilon) \frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0), \quad (7)$$

где

$$\varepsilon = \eta\varepsilon_p + (1 - \eta)\varepsilon_0, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad (8)$$

причем коэффициент  $\eta$  изменяется от единицы при предельно низких до нуля при высоких температурах.

Рассматриваемая квадратная решетка уникальна в том отношении, что при равномерном распределении энергии барьеров порог перколяции и средняя энергия барьеров  $\varepsilon_0$  совпадают. Это приводит к тому, что соотношения (6) и (7) для нее переходят в соотношение (4) вне зависимости от значения коэффициента  $\eta$ , которое оказывается применимым ко всей области изменения температур. Для других типов решетки порог перколяции отличается от средней энергии барьеров.

**2. Статически неупорядоченная плоская треугольная решетка.** Проведенное моделирование диффузии ленгмюровского газа по статически неупорядоченной плоской треугольной решетке показало, что зависимость кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры является линейной. Это позволяет говорить об ариениусовском характере данной зависимости и оценить среднюю энергию активации. Зависимость энергии активации от концентрации представлена на рис. 1.

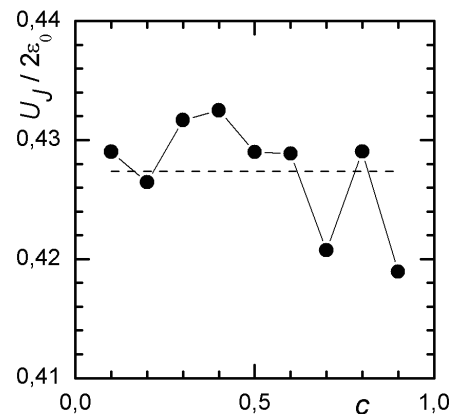


Рис. 1. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской треугольной статически неупорядоченной решетке

Энергия активации незначительно, в пределах 2%, флуктуирует вблизи некоторого среднего значения. Основной причиной этих флуктуаций, по-видимому, являются неточности, обусловленные ограниченностью статистики процедуры моделирования системы. Среднее значение энергии активации равно  $0,8547\varepsilon_0$ , что заметно отличается как от средней высоты меж-

узельного барьера  $\varepsilon_0$ , так и от величины порога перколяции  $0,6946\varepsilon_0$ , входящих в качестве энергии активаций в высоко- и низкотемпературные выражения для кинетического коэффициента диффузии (4) и (6) соответственно, но близко к значению  $0,847\varepsilon_0$ , полученному по соотношению (8) при  $\eta = 0,5$ . Эти величины отличаются менее чем на 1%, что соответствует точности метода Монте-Карло, применявшегося для моделирования диффузионного процесса.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости кинетического коэффициента диффузии от концентрации, и проводится сопоставление результатов компьютерного моделирования и различных аналитических подходов. При этом, в случае ленгмюровского газа, для равновесных значений химического потенциала, концентрации частиц и функции вероятности  $P(0; 0)$  может быть использовано следующее соотношение:

$$\frac{\exp(\beta\mu)}{c} P(0; 0) = 1 - c. \quad (9)$$

Из рис. 2 видно, что даже при достаточно низкой температуре  $k_B T / 2\varepsilon_0 = 0,2$  отсутствует соответствие результатов компьютерного моделирования как приближению перколяционного пути (6), так и, естественно, высокотемпературному соотношению (4). Это связано с тем, что приближение перколяционного пути применимо лишь при предельно низких температурах  $k_B T / \varepsilon_0 < 0,1$ , в то же время высокотемпературное приближение становится справедливым при температурах  $k_B T \geq \varepsilon_0$ . При промежуточных температурах  $0,2 \leq k_B T / 2\varepsilon_0 \leq 0,5$  удовлетворительные результаты обеспечиваются соотношением (7) при  $\eta = 0,5$ .

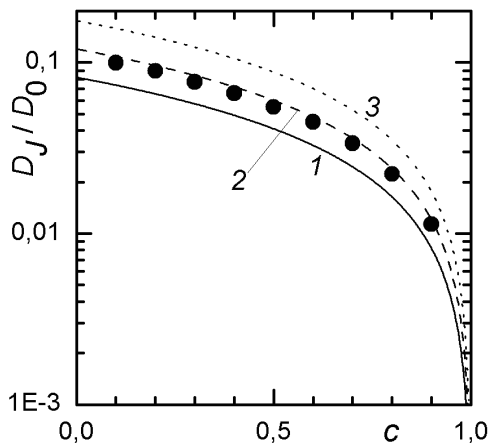


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской треугольной решетке при  $T = 0,20$ . Точками представлены результаты МКМ, кривыми 1, 2 и 3 – аналитические результаты, вычисленные в соответствии с соотношениями (4), (7) при  $\eta = 0,5$  и (6) соответственно

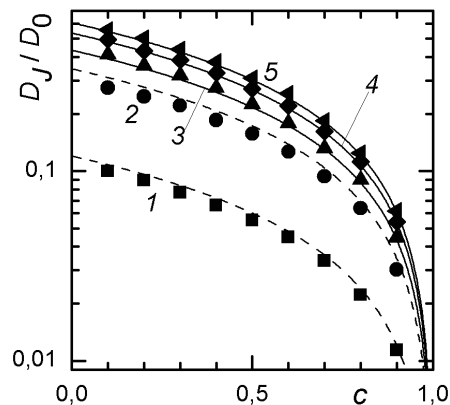


Рис. 3. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской треугольной решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (7) при  $\eta = 0,5$  (кривые 1 и 2) и соотношения (4) (кривые 3–5):  
1 –  $T = 0,2$ ; 2 –  $T = 0,4$ ; 3 –  $T = 0,6$ ;  
4 –  $T = 0,8$  (4); 5 –  $T = 1,0$

Следует также отметить, что при высоких температурах  $k_B T \gg \varepsilon_0$  формулы (4) и (7) приводят к практически одинаковым результатам.

**3. Шестиугольная решетка.** Аналогичные результаты были получены и для случая ленгмюровского газа на статически неупорядоченной плоской шестиугольной (пчелинносотовой) решетке (см. рис. 4 и 5).

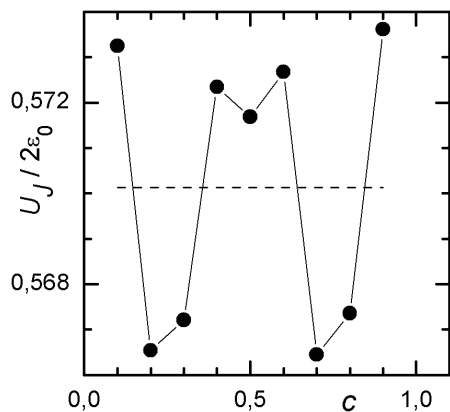


Рис. 4. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии ленгмюровского решеточного газа на плоской шестиугольной статически неупорядоченной решетке

При этом определенная по данным моделирования средняя энергия активации кинетической диффузии, представленная на рис. 4, оказывается равной  $1,140\varepsilon_0$ , что хорошо соотносится с результатом применения соотношения (8) при  $\eta = 0,5 - 1,153\varepsilon_0$  (для рассматриваемой системы  $\varepsilon_p = 1,3054\varepsilon_0$ ).

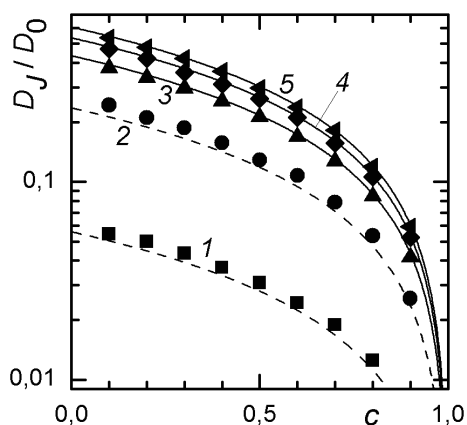


Рис. 5. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии не взаимодействующего решеточного флюида на статически неупорядоченной плоской шестиугольной решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (7) при  $\eta = 0,5$  (кривые 1 и 2) и соотношения (4) (кривые 3–5):  
 1 –  $T = 0,2$ ; 2 –  $T = 0,4$ ; 3 –  $T = 0,6$ ;  
 4 –  $T = 0,8$ ; 5 –  $T = 1,0$

Как и в случае треугольной решетки, высокотемпературное приближение становится применимым уже при  $k_B T \geq \varepsilon_0$ , а для определения кинетического коэффициента диффузии при более низких температурах может использоваться соотношение (7) при  $\eta = 0,5$ .

**Заключение.** Сопоставление результатов компьютерного моделирования и аналитических расчетов показало, что для изучения диффузионных свойств плоских равномерно статически неупорядоченных решеток при температурах  $k_B T \geq \varepsilon_0$  может с успехом применяться соотношение (4). Что касается более низких температур, то при  $k_B T / \varepsilon_0 < 0,1$  может использоваться приближение перколяционного пути (6), а в области  $0,2 \leq k_B T / 2\varepsilon_0 \leq 0,5$  хорошие результаты получаются при использовании соотношений (7) и (8) при  $\eta = 0,5$ .

### Литература

1. Haus, J. W. Diffusion in regular and disordered lattices / J. W. Haus, K. W. Kehr // Phys. Rep. – 1987. – Vol. 150, № 5-6. – P. 263–406.
2. 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.
3. 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.
4. Effect of temperature on biased random walks in disordered media / E. Arapaki [et al.] // Phys. Rev. E. – 1997. – Vol. 56, № 1. – P. R29–R31.

5. Грода, Я. Г. Диффузия не взаимодействующего решеточного газа на одномерной неупорядоченной решетке / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 21–25.

6. 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.

7. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.

8. Грода, Я. Г. Одночастичная и коллективная диффузия не взаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной плоской квадратной решетке / Я. Г. Грода // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 6–8 июня 2006 г. / БГТУ. – Минск, 2006. – С. 235–236.

9. Вихренко, В. С. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на динамически неупорядоченной одномерной решетке / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода // Современные проблемы физики – 2006: материалы конференции молодых ученых и специалистов, Минск, 21–23 июня 2006 г. / Ин-т физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси. – Минск, 2006. – С. 103–108.

10. Аргиракис, П. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на плоской квадратной динамически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Я. Г. Грода, С. В. Дубинин // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 33–37.

11. Аргиракис, П. Диффузия не взаимодействующего решеточного газа на двухмерной статически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Е. Арапаки, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 26–28.

12. 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.

13. Тарасевич, Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю. Ю. Тарасевич. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.

14. Dyre, J. C. Universality of ac conductivity in disordered solids / J. C. Dyre, B. S. Schröder // Rev. Mod. Phys. – 2000. – Vol. 72. – P. 873.

15. Diffusion characteristics of particles on energetically disordered lattices / P. Argyrakis [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 143–147.