

ДИФФУЗИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В ОДНОМЕРНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Ласовский Р.Н.*, Грода Я.Г., Вихренко В.С.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь

**lasovskyr@gmail.com*

Особенность диффузии в одномерных каналах состоит в том, что ввиду малого просвета канала частицы не могут опережать друг друга и последовательность их расположения вдоль канала сохраняется во все время их движения. Это приводит к тому, что средний квадрат смещения индивидуальных частиц оказывается пропорциональным корню квадратному от времени, то есть реализуется субдиффузионный режим [1,2]. Представляет интерес исследование влияния дальнедействующего кулоновского взаимодействия на диффузионное поведение и электропроводность одномерных систем.

При выполнении компьютерного моделирования одномерных систем необходим анализ изменения энергии частицы при перескоке из исходного узла в соседний, поскольку вероятность перескока частицы j пропорциональна величине

$$P_j = \exp(-\beta \Delta u_j), \quad (1)$$

где для частиц с кулоновским взаимодействием безразмерная разность энергий

$$\begin{aligned} \beta \Delta u_j &= (r_B / h) \left[\sum_{i=1}^{j-1} \left(\frac{1}{(j-i)} - 1 / (j \pm 1 - i) \right) + \sum_{i=j+1}^N \left(\frac{1}{(i-j)} - 1 / (i - j \mp 1) \right) \right] = \\ &= (r_B / h) \left[\sum_{i=1}^{j-1} (\pm 1) / (|j-i| |j \pm 1 - i|) + \sum_{i=j+1}^N (\mp 1) / (i-j)(i-j \mp 1) \right], \quad (2) \end{aligned}$$

определяется суммой слагаемых, которые при больших расстояниях между частицами обратно пропорциональны их квадратам, что обеспечивает сходимость сумм. Отметим, что при суммировании пропускаются слагаемые, когда в знаменателе появляются нули, а выбор знаков определяется направлением перескока частицы – верхние знаки соответствуют перескоку частицы вправо, нижние – влево. Отметим также, что суммирование в выражении (2) выполняется только по ячейкам, в которых на данном шагу алгоритма Монте Карло находятся частицы i , в свою очередь, j является номером ячейки, в которой находится частица, выбранная для анализа возможности перескока. Для оптимизации процедур частицам приписываются постоянные номера, и запоминаются номера ячеек, в которых находятся частицы.

На рисунке 1 показана зависимость среднего квадрата смещения от времени, выраженного в шагах алгоритма Монте Карло, при отсутствии межчастичного взаимодействия за исключением запрета двум частицам одновременно занимать один и тот же узел решетки. Один Монте Карло шаг (МКШ) состоял из числа попыток перемещения частиц, равного числу частиц в моделируемой системе. Номера частиц для перемещения выбирались равновероятно из всего набора частиц.

Средний квадрат смещения центра масс системы частиц, через который выражается кинетический коэффициент диффузии и электропроводности системы, демонстрирует классическое диффузионное поведение и увеличивается пропорционально времени вне

зависимости от размера ячейки моделирования, тогда как средний квадрат смещения индивидуальных частиц при малых длинах ячейки моделирования первоначально увеличивается пропорционально корню квадратному от времени, а затем выходит на линейный режим (кривые 1 и 2 на правой панели). При длине ячейки моделирования 512 узлов и более режим движения частиц становится субдиффузионным на всем исследованном интервале времени.

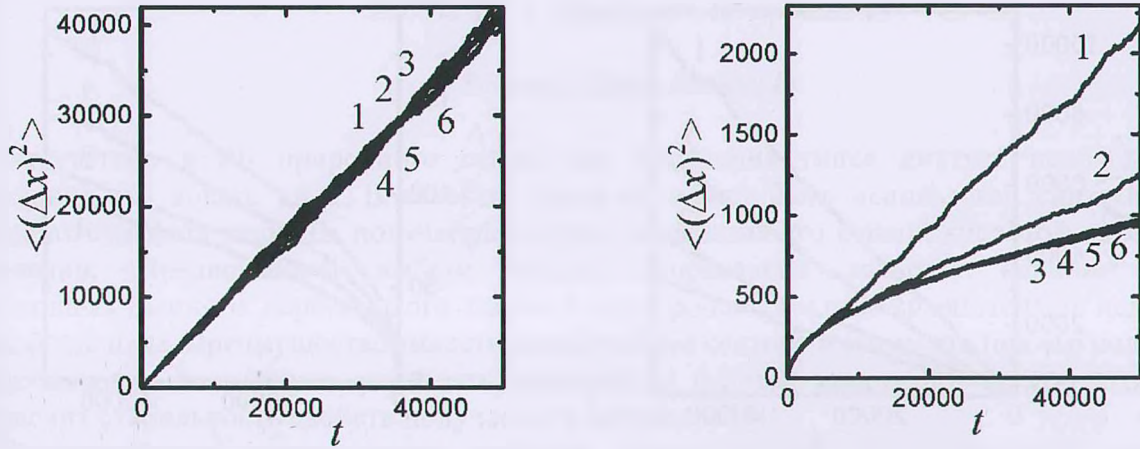


Рисунок 1. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс (левая панель) и индивидуальных частиц (правая панель) от времени на решетках с периодическими граничными условиями при различных длинах ячейки моделирования: 1 – 128, 2 – 256, 3 – 512, 4 – 640, 5 – 1028, 6 – 1280 узлов.

На рисунке 2 показаны результаты моделирования движения частиц с кулоновским взаимодействием. Поскольку изменения энергии частиц при переходе в соседний узел в зависимости от конкретного взаимного расположения частиц могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, вероятности перехода, согласно условию (1), могут оказаться больше единицы. Чтобы избежать подобных ситуаций, предполагалось, что частицы движутся вдоль потенциального рельефа с минимумами в узлах решетки. Глубина потенциальных ям вычиталась из разности энергий взаимодействия частиц.

Как и следовало ожидать, при увеличении глубин потенциальных ям E_g средние квадраты смещений уменьшаются пропорционально $\exp(-\beta E_g)$. Если ввести коэффициенты диффузии и субдиффузии согласно выражениям

$$\langle (\Delta x_{cm})^2 \rangle = 2Dt, \quad (3)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_{eff}t^{1/2}, \quad (4)$$

то зависимость коэффициентов диффузии от нормировочного множителя $\exp(-\beta E_g)$ показывает примерно линейную зависимость.

Рассмотрена зависимость электропроводности системы от температуры. Определялось количество частиц, проходивших через границы системы при наложении внешнего электрического поля. Рассматривалось движение частиц без дополнительных препятствий и при наличии барьера определенной энергетической структуры.

Как известно, при прыжковом типе проводимости зависимость тока от температуры может быть представлена аррениусовской зависимостью

$$J = (B / k_B T) \exp(-u / k_B T), \quad (5)$$

где u – энергия активации электропроводности, B – не зависящая от температуры константа.

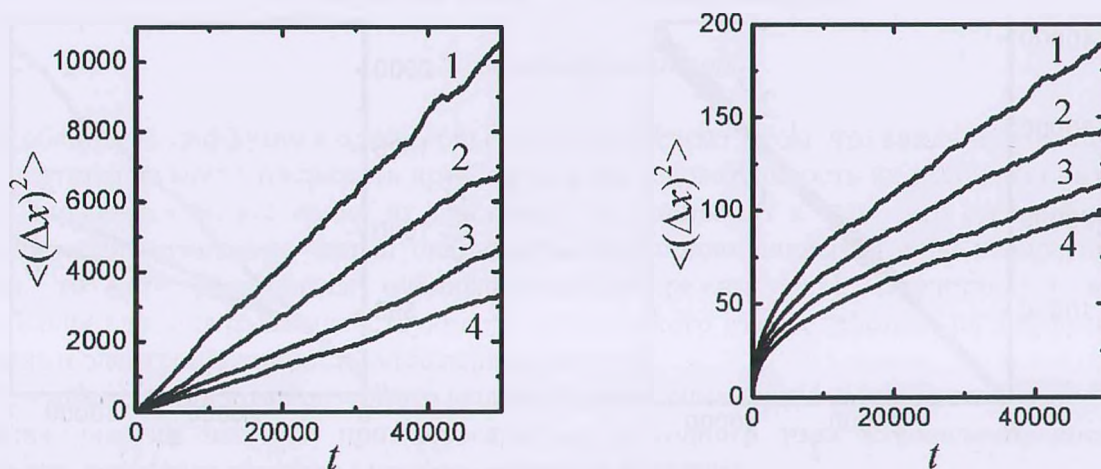


Рисунок 2. Зависимость среднего квадрата смещения частиц с кулоновским межчастичным взаимодействием от времени. Левая панель – центра масс, правая панель – индивидуальных частиц. Решеточная концентрация частиц $1/12$, диэлектрическая проницаемость 40, температура 300 К, параметр решетки 0,4 нм. Глубины потенциальных ям указаны в электрон-вольтах: 1 – 0,04 эВ, 2 – 0,05 эВ, 3 – 0,06 эВ, 4 – 0,07 эВ.

Результаты моделирования показали, что проводимость системы не зависит ни от наличия, ни от формы энергетических барьеров на пути частиц и во всех трех случаях справедливо соотношение

$$\ln(NT) \cong 20,9 - 535 / T. \quad (6)$$

Коэффициент в уравнении (6) перед обратной температурой в пересчете дает величину 0,047 эВ, что почти не отличается от глубины потенциальных ям рельефа (0,05 эВ) и, следовательно, кулоновское взаимодействие в одномерных системах слабо влияет на энергию активации проводимости. В этом смысле ситуация отличается от трехмерной системы, поскольку в работе [3] такая зависимость наблюдалась. С другой стороны, как и в трехмерной системе, наличие препятствий для движения частиц не уменьшает проводимости системы, что может быть объяснено созданием специфического распределения заряда, напоминающего структуру двойного слоя в объемных системах.

Доклад содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN).

[1] Percus J. Phys. Rev. A, 9 (1974) 557.

[2] Alexander S., Pincus P. Phys. Rev. B, 18 (1978) 2011.

[3] Bokun G. S. Y.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko. Solid State Ionics, 302 (2017) 25.