ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ НА ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА

Я.Г. Грода, В.С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 22050 Минск, Беларусь, groda@bstu.unibel.by

Модель решеточного флюида является одной из стандартных моделей физики конденсированного состояния и широко используется для описания физико-химических процессов в объеме и на поверхностях твердых тел [1]. В частности она оказывается очень полезной при изучении диффузионных процессов в данных системах. При этом наряду со стандартной моделью решеточного флюида могут быть рассмотрены различные модернизированные варианты данной модели (многокомпонентный решеточный флюид [2], решеточный флюид на многоуровневой решетке [3], решеточный флюид на неупорядоченной решетке [4, 5] и т.д.).

d	c		b
e	0	Σ	a
f	g		h

Рис. 1. Плоская квадратная решетка. Узлы a, c, e и g – ближайшие соседи узла 0. Узлы c, b, h и g – ближайшие соседи седловой точки Σ.

Рассматриваемая в работе модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярной плоской квадратной решетки, содержащей N узлов. Каждый узел может быть либо занят частицей, либо быть вакантным. Состояние узла i определяется числом заполнения $n_i = 1$ или $n_i = 0$ в зависимости от того, занят узел частицей или вакантен. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено.

Находящаяся в узле 0 частица может взаимодействовать с энергией J с частицами, занимающими ближайшие соседние узлы, т.е. узлы a, c, e и g (см. рис. 1). При ее последующем переходе в узел a при прохождении седловой точки Σ она также взаимодействует с узлами c, b, h и g. Энергия взаимодействия в данном случае принимается равной J_Σ и в общем случае $J \neq J_\Sigma$.

Учет такого дополнительного взаимодействия приводит к изменению эффективного межузлового барьера и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы [6].

Таким образом, для перехода из узла 0 в ближайший вакантный узел a частице необходимо преодолеть активационный барьер E_a, величина которого может быть определена как

$$E_a = E(\Sigma) - E(0) = E_0 - Jn_e - \Delta(n_c + n_g) + J_\Sigma(n_b + n_h)\,, \tag{1}$$

где E_0 – исходная высота межузельного барьера; $\Delta = J - J_\Sigma$.

В случае произвольной решеточной системы, в которой возможны переходы только между ближайшими узлами, пренебрегая влиянием эффектов памяти и пространственной дисперсии, для коэффициента кинетической диффузии может быть записано следующее соотношение [7]:

$$D_J = \frac{zwa^2}{2d}, \quad w = c^{-1}\left\langle w_{a0} n_0 (1 - n_a)\right\rangle, \tag{2}$$

где z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; w – средняя вероятность перехода частицы; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); c – равновесное значение концентрации частиц; w_{a0} – частота перескока частицы из узла 0 в узел a, определяемая из уравнения

$$w_{a0} = \nu \exp(-\beta E_a), \qquad (3)$$

где ν – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; $\beta = 1 / k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

С учетом алгебры чисел заполнения для кинетического коэффициента диффузии можем записать выражение следующего вида

$$D_J = \frac{D_0}{c}\left\langle n_0(1-n_a)(1+n_e\sigma)(1+n_c\gamma)(1+n_g\gamma)(1+n_b\xi)(1+n_h\xi)\right\rangle, \qquad (4)$$

где

$$D_0 = \frac{za^2}{2d}\nu e^{-\beta E_0}, \quad \sigma = \exp(\beta J) - 1, \quad \gamma = \exp(\beta\Delta) - 1, \quad \xi = \exp(-\beta J_\Sigma) - 1 \qquad (5)$$

Из полученного соотношения видно, что для вычисления кинетического коэффициента диффузии необходим непосредственный учет корреляций в заполнении решеточных узлов. В качестве первого приближения для учета корреляций может быть рассмотрено суперпозиционное приближение, в котором непосредственно учитываются лишь парные корреляции в заполнении ближайших соседних узлов, а корреляционные функции более высоких порядков определяются посредством парных корреляций.

В рамках предлагаемого подхода на основе соотношения (4) может быть получено следующее выражения для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида

$$\frac{D_J}{D_0} = (1-\theta g)(1+\gamma\theta g)^2(1+\sigma\theta g) + 2\xi\theta\left(1-\theta g^2\right)\left(1+\sigma\theta g\right)[1+\gamma^2\theta^2 g^3 + \gamma\theta g(g+1)] +$$
$$+\xi^2\theta^2\left(1-\theta g^3\right)\left(1+\gamma\theta g^2\right)^2(1+\sigma\theta g) \qquad (6)$$

Входящая в данное соотношение парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов g может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [8].

Для верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса, модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

На рис. 2 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке, и проводится сопоставление результатов моделирования с данными, полученными на основании соотношений (6). Данное сопоставление ясно показывает, что предлагаемое суперпозиционное приближение может с успехом использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии как для систем с притяжением, так и отталкиванием ближайших соседей при температурах $T \geq 1.50 T_c$.

Также можно отметить, что и при низких температурах аналитические результаты совпадают с результатами моделирования при низкой (c<0,10) и предельно высокой (c>0,95) концентрациях частиц. Это может быть объяснено тем, что соотношение (6) получено путем выражения многочастичных корреляционных функций через парные функции для ближайших соседних узлов, что, безусловно, является достаточно грубым приближением. В то же время, в силу термоактивированости переходов частиц, с ростом температуры корреляции в заполнении узлов ослабевают, что и отражается в практически полном совпадении результатов обоих методов. В области низких концентраций влияние корреляционных эффектов мало просто в силу малости частиц, а при высоких концентрациях определяющим корреляционным эффектом является эффект блокировки, который может описываться концентрацией частиц на решетке.

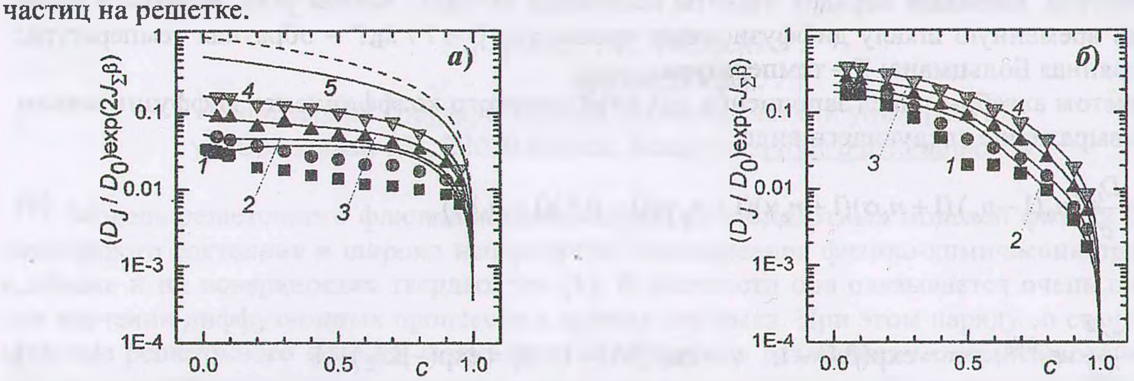

Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (*а*) и отталкиванием (*б*) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на плоской квадратной решетке: *1* – $T / T_c = 1{,}05$; *2* – $T / T_c = 1{,}20$; *3* – $T / T_c = 1{,}50$; *4* – $T / T_c = 2{,}00$; *5* – $T / T_c = 6{,}00$. Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (6). Пунктирной линией представлены результаты для решеточного газа Ленгмюра ($J = J_\Sigma = 0$).

Также можно отметить, что для системы с отталкиванием падение коэффициента диффузии при температурах 1.05 T_c и 1.20 T_c в окрестности точки c=0.5 обусловлено существованием в системе при $T \leq T_c$ в данной области упорядоченной фазы, в которой подвижность частиц резко падает.

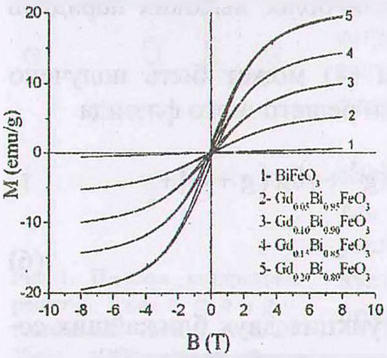

Рис. 3. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей при различной энергии взаимодействия в седловой точке: *1* – $J_\Sigma = J$; *2* – $J_\Sigma = 0.5J$; *3* – $J_\Sigma = 0.25J$; *4* – J_Σ=0.

На рис. 3 представлены зависимости кинетического коэффициента диффузии от концентрации при различных величинах энергии взаимодействия в седловой точке. Проведенное сравнение результатов позволяет сделать вывод о том, что, хотя характер зависимости кинетического коэффициента диффузии от концентрации в целом сохраняется, включение в рассмотрение взаимодействия в седловой точке резко ослабляет эту зависимость. При этом оказывается, что чем больше величина взаимодействия в седловой точке, тем меньше коэффициент диффузии зависит от концентрации.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что использованное суперпозиционное приближение может служить отправной точкой для построения более точных соотношений для оценки диффузионных свойств системы.

Список литературы

[1] В.С. Вихренко, Я.Г. Грода, Г.С. Бокун Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Мн.: БГТУ, 2008, 326 с.

[2] G.S. Bokun et al. Electrochimica Acta. **50**, 1725 (2005).

[3] Ya.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko. Solid State Ionics. **176**, 1675 (2005).

[4] P. Argyrakis et al. Solid State Ionics. **179**, 143 (2008).

[5] Я.Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. **XVIII**, 44 (2010).

[6] A. Danani et al. Surf. Science. **409**, 117 (1998).

[7] G.S. Bokun et al. Physica A. **296**, 83 (2000).

[8] V.S. Vikhrenko, Ya.G. Groda, G.S. Bokun. Phys. Let. A. **286**, 127 (2001).