

РАВНОВЕСНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ОТТАЛКИВАНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКИ С БЛОКИРОВАННЫМИ УЗЛАМИ

¹Аргиракис П., ¹Гиазитзидис П., ²Вихренко В.С., ²Грода Я.Г.

¹Университет имени Аристотеля, 54124 Салоники, Греция. panos@auth.gr

²Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет", ул. Свердлова 13а, 22050 Минск, Беларусь. groda@belstu.by

Рассматриваемая в работе модель представляет собой плоскую квадратную решетку, каждый узел которой может находиться в одном из 3-х возможных состояний: быть занятым примесной частицей, быть вакантным либо быть заблокированным. При этом примесные частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы, взаимодействуют друг с другом. При этом энергия взаимодействия $J > 0$, что соответствует отталкиванию между ближайшими соседями.

Для описания равновесных свойств рассматриваемой модели в работе [1] было предложено квазихимическое приближение (КХП). В рамках развитого подхода исходная решетка была разбита на систему двух подрешеток A и B , концентрации частиц на которых могут, вообще говоря, быть различными, что позволяет определить параметр порядка системы δc как:

$$\delta c = \frac{c_A - c_B}{2}, \quad c_A = c + \delta c, \quad c_B = c - \delta c. \quad (1)$$

где c – средняя концентрация частиц в системе. Концентрация заблокированных узлов θ считается постоянной по всей системе, т.е. одинаковой на обеих подрешетках.

С учетом предложенной подрешеточной структуры в рамках квазихимического приближения было предложено следующее выражение для потенциала свободной энергии системы [1]

$$F = \frac{k_B T}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{i=-1}^1 c_i^\alpha (\ln c_i^\alpha - z \ln \eta_\alpha) - \frac{k_B T}{2} z \ln (X_0^A X_0^B). \quad (2)$$

где

$$\eta_\alpha = -\frac{c_\beta + c_\alpha - 1 - W(c_\beta - c_\alpha)}{2(1 - c_\alpha)} + \sqrt{\left(\frac{c_\beta + c_\alpha - 1 - W(c_\beta - c_\alpha)}{2(1 - c_\alpha)}\right)^2 + \frac{c_\alpha W}{1 - c_\alpha}}, \quad (3)$$

$$W = \exp(-\beta J), \quad X_0^A X_0^B = 1 - c_\alpha + \frac{c_\alpha}{\eta_\alpha}, \quad \alpha, \beta = A, B, \quad \alpha \neq \beta. \quad (4)$$

z – первое координационное число решетки ($z=4$ для плоской квадратной решетки), k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $i = -1, 0$ и 1 для заблокированных, вакантных и заполненных решеточных узлов, соответственно.

Параметр порядка решеточной системы может быть определен из условия экстремальности свободной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия, которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов на подрешетках

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \delta c}\right)_T = 0 \Leftrightarrow \mu_A = \mu_B. \quad (5)$$

Знание свободной энергии позволяет в дальнейшем определить ее равновесные характеристики: химический потенциал μ , термодинамический фактор χ_T , вероятность двум ближайшим узлам быть занятыми частицами $F(1;1)$ либо корреляционную функцию g_{11}

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T, \quad \chi_T = \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \ln c}, \quad F(1;1) = \frac{2}{z} \left(\frac{\partial F}{\partial J} \right)_T, \quad g_{11} = \frac{F(1;1)}{c^2}. \quad (6)$$

Для оценки точности развитого приближенного подхода может быть выполнено сопоставление полученных с его помощью результатов в данными моделирования равновесных свойств системы по методу Монте-Карло. При этом для моделирования использовался стандартный алгоритм Метрополиса с периодическими граничными условиями [2], незначительно модифицированный для учета блокировки некоторых узлов [1]. Результаты сопоставления результатов двух подходов представлены на рис. 1-3.

Данное сопоставление ясно показывает, что предлагаемое приближение может с успехом использоваться для определения равновесных свойств решеточного флюида на решетке содержащей блокированные узлы. При этом анализ зависимости от концентрации термодинамического фактора χ_T и корреляционной функции g_{11} позволяет сделать вывод о существовании в системе, при выбранных ее параметрах, некоторой упорядоченной фазы с преимущественно шахматным расположением решеточных узлов.

В тоже время в работе [1] было отмечено, что результаты двух подходов для определения параметра порядка δc оказываются принципиально различными, причем моделирование даст существенно более низкие результаты для данной величины. Это объясняется тем, что, в отличие от системы не содержащей блокированных узлов, упорядоченность рассматриваемой системы является локальной. Расположение упорядоченных участков решетки и их размер определяются положениями блокированных узлов.

Наряду с определением равновесных свойств компьютерное моделирование позволяет рассмотреть транспортные процессы в решеточных системах и определить, например, кинетический коэффициент диффузии D_J . Соответствующий алгоритм моделирования, применительно к системам содержащим блокированные узлы описан в работе [3].

Ранее, при изучении решеточных систем не содержащих блокированных узлов, было показано, что при пренебрежении влиянием эффектов памяти кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида может быть адекватно оценен с помощью т.н. соотношения Жданова [4] на основе информации о равновесных свойствах модели

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} F(0;0), \quad D_0 = \frac{zwa^2}{2d}, \quad (7)$$

где $F(0;0)$ – вероятность двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными, a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы), w – вероятность прыжка частицы в свободный соседний узел, d – размерность пространства.

Поскольку в рамках развитого квазихимического приближения отсутствует возможность определить вероятность $F(0;0)$ в соотношении (7) могут быть использованы результаты моделирования равновесных свойств решеточного флюида. Тем самым будет напрямую рассмотрена возможность применения соотношения Жданова для определения кинетического коэффициента диффузии.

На рис. 4 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии определенные как в ходе прямого моделирования диффузионного процесса, так и с помощью соотношения Жданова в сочетании с компьютерным моделированием для нахождения равновесных параметров системы. Сопоставление результатов двух подходов показывает, что соотношение (7) позволяет лишь качественно оценить наиболее характерные особенности данной зависимости, резкое падение коэффициента диффузии в области существования в системе упорядоченной фазы, и приводит к систематически завышенным значениям коэффициента диффузии.

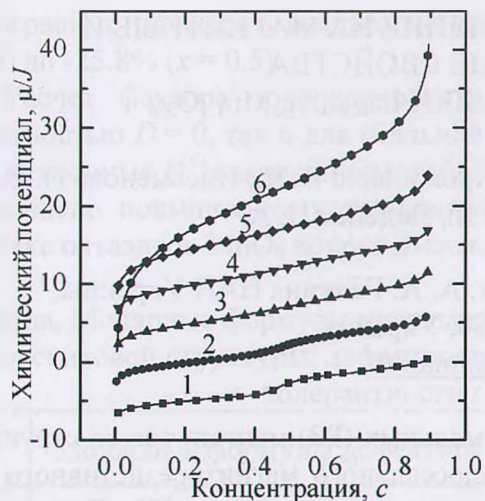


Рисунок 1 – Зависимость от концентрации химического потенциала решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке при $\theta = 0.10$ и параметрах взаимодействия $\beta J = 2.94$ (кривая 1), 2.20 (2), 1.68 (3), 1.47 (4), 0.88 (5) и 0.29 (6). Кривая 1 смещена относительно кривой 2 на -5 единиц вдоль вертикальной оси, а кривые 3, 4, 5 и 6 на 5, 10, 15 и 20 единиц соответственно.

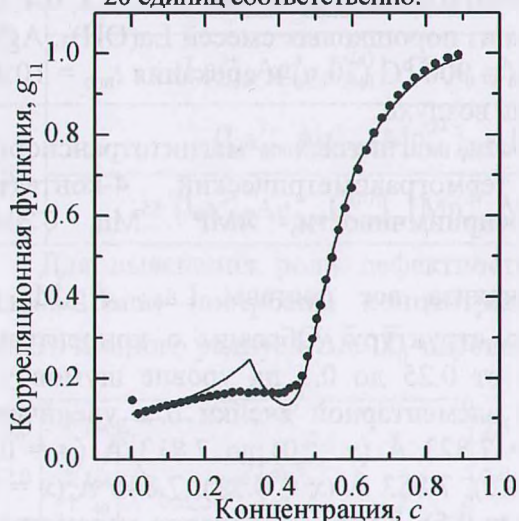


Рисунок 3 – Зависимость от концентрации термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке при параметре взаимодействия $\beta J = 2.20$ и $\theta = 0.10$

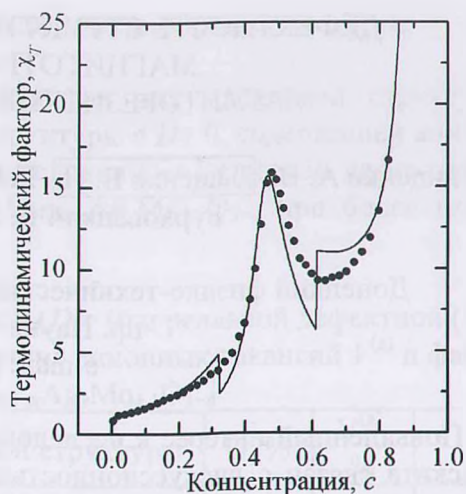


Рисунок 2 – Зависимость от концентрации термодинамического фактора решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей на плоской квадратной решетке при параметре взаимодействия $\beta J = 2.20$ и $\theta = 0.10$. Линией представлены результаты аналитических расчетов, а точками – данные моделирования по методу Монте-Карло.

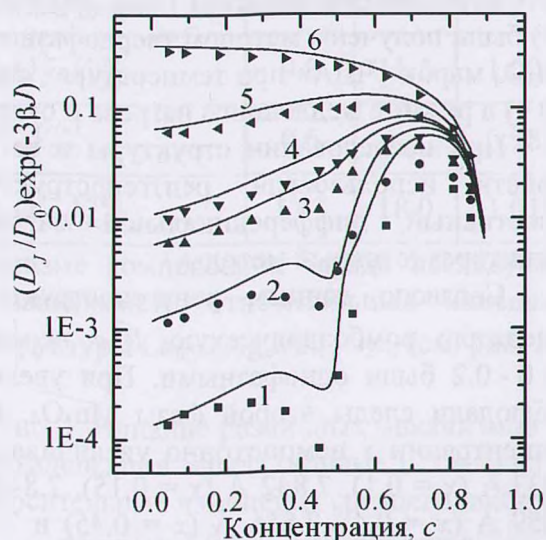


Рисунок 4 – Зависимость от концентрации примесных частиц кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида при $\beta J = 2.94$ (кривая 1), 2.20 (2), 1.68 (3), 1.47 (4), 0.88 (5) и 0.29 (6). Точками представлены результаты прямого моделирования диффузионного процесса, сплошными линиями – результаты применения соотношения (7)

- [1] П. Аргиракис, П. Гиазитидис, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. **179**, 48 (2015).
 [2] С. Uebing, R.A. Gomer // J. Chem. Phys. **95**, 7626 (1991).
 [3] П. Аргиракис, П. Гиазитидис, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. **188**, в печати (2016).
 [4] V. P. Zhdanov // Surf. Sci. **149**, L13 (1985).