

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА НА ПЛОСКОЙ ТРЕУГОЛЬНОЙ И ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКАХ ПРИ УЧЕТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ

Грода Я.Г., Вихренко В.С.

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

При рассмотрении диффузии решеточного флюида на плоской квадратной решетке может быть использована модель [1, 2], в которой наряду с взаимодействием частиц, занимающих ближайшие соседние узлы, может быть учтено взаимодействие частицы, находящейся в седловой точке поверхности потенциальной энергии на пути частицы между ближайшими узлами, с частицами, расположенными в ближайших к ней узлах. Учет такого взаимодействия приводит к изменению эффективного межузлового барьера, преодолеваемого частицей, и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы. В этих же работах было, Для оценки кинетического коэффициента диффузии рассматриваемой системы было предложено использовать суперпозиционное приближение, показавшее приемлемую точность при температурах $T > 1.5T_c$ (T_c – критическая температура). В настоящей работе выполнено обобщение предложенного подхода для плоских решеточных систем с геометрией, отличной от прямоугольной, и для пространственных решеточных систем.

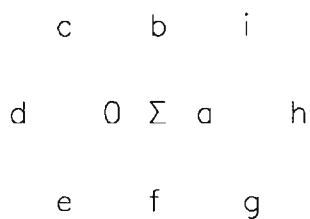


Рис. 1. Плоская треугольная решетка. Узлы a, b, c, d, e и f – ближайшие соседи узла 0. Узлы b и f – ближайшие соседи седловой точки Σ .

Рассматриваемая в работе модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярной 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, соответственно. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено.

В случае плоской треугольной решетки находящаяся в узле 0 частица взаимодействует с энергией $-J$ ($J>0$) с частицами, которые могут занимать ближайшие соседние узлы, т.е. узлы a, b, c, d, e и f (рис. 1). При ее последующем переходе в вакантный узел a при прохождении седловой точки Σ она взаимодействует с узлами b и f. Энергия взаимодействия в данном случае принимается равной $-J_\Sigma$, и в общем случае $J \neq J_\Sigma$.

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 [3]

$$E_a = E_0 - \Delta(n_b + n_f) - J(n_c + n_d + n_e), \quad (1)$$

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

Это позволяет представить кинетический коэффициент диффузии рассматриваемой системы в виде

$$D_J = \frac{D_0}{c} \left\langle n_0 (1 - n_a) (1 + n_c \sigma) (1 + n_e \sigma) (1 + n_d \sigma) (1 + n_b \gamma) (1 + n_f \gamma) \right\rangle, \quad (2)$$

где

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} v e^{-\beta E_0}, \quad \sigma = \exp(\beta J) - 1, \quad \gamma = \exp(\beta \Delta) - 1, \quad (3)$$

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; v – 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.

В рамках предложенного в работе [1] суперпозиционного приближения (2) может быть получено следующее выражения для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида

$$\frac{D_J}{D_0} = (1-cg) \left[(1+\sigma cg)^2 + \sigma cg (1+\sigma cg^2)^2 \right] + 2\gamma gc (1-cg^2) (1+\sigma cg^2) \left[1+2\sigma cg + \sigma^2 c^2 g^4 \right] + \gamma^2 c^2 g^2 (1-cg^3) \left[(1+\sigma cg^2)^2 + \sigma cg (1+\sigma cg^3)^2 \right]. \quad (4)$$

Входящая в данное соотношение парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов g может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [4].

Для верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [5], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости 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 (4).

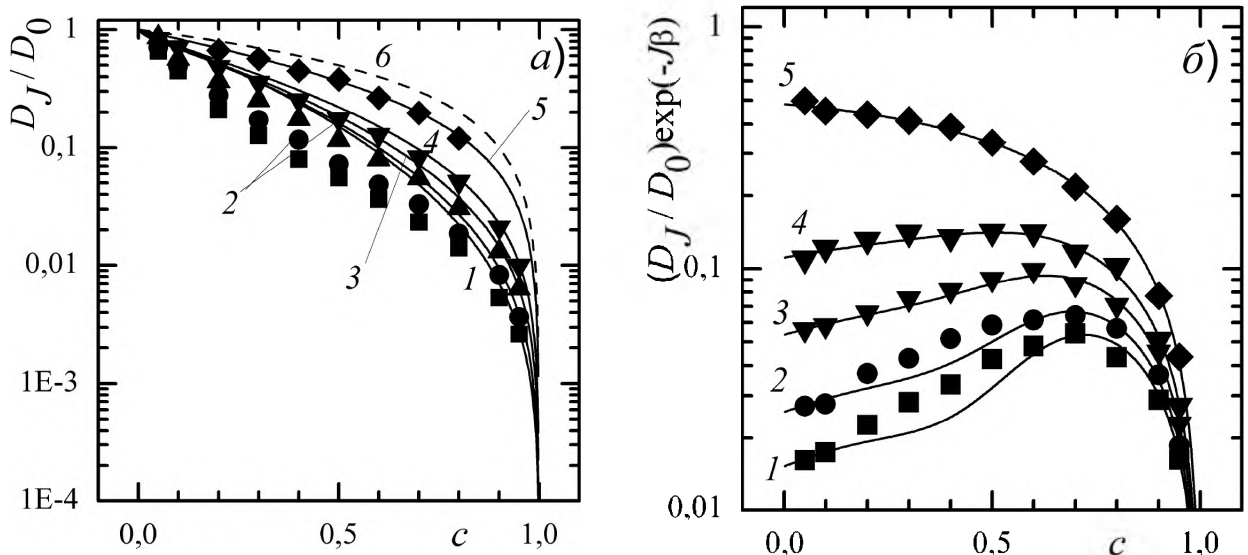


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на плоской треугольной решетке: 1 – $T/T_c=1,05$; 2 – $T/T_c=1,20$; 3 – $T/T_c=1,50$; 4 – $T/T_c=2,00$; 5 –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

Полученные результаты показывают, что, как и в случае решеточного флюида на квадратной решетке, предлагаемое суперпозиционное приближение может с успехом использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии при не очень низких температурах ($T \geq 1,50T_c$). При более низких температурах имеет место заметное расхождение между результатами аналитических расчетов и данными моделирования, особенно в случае системы с притяжением между ближайшими соседями.

Такое соответствие результатов двух различных подходов может быть объяснено тем, что соотношение (4) получено путем выражения многочастичных корреляционных функций через парные функции для ближайших соседних узлов, т. е. в нем не учитываются возможные многочастичные корреляции в заполнении решеточных узлов. В то же время ослабление многочастичных корреляций с ростом температуры приводит к практически полному совпадению результатов обоих методов.

Отметим, что применение указанного подхода, хотя и позволяет получить выражение для кинетического коэффициента диффузии на решетке произвольной геометрии, но, например, в случае решеточного флюида на простой кубической решетке требует анализа порядка 2^{10} слагаемых вида

$$D_J = \frac{D_0}{c} \left\langle n_0 (1 - n_a) (1 + n_e \sigma) (1 + n_k \xi) (1 + n_b \xi) (1 + n_s \xi) (1 + n_h \xi) \times \right. \\ \left. \times (1 + n_c \gamma) (1 + n_d \gamma) (1 + n_g \gamma) (1 + n_f \gamma) \right\rangle, \quad (5)$$

где

$$\xi = \exp(-\beta J_\Sigma) - 1. \quad (6)$$

Поэтому в дальнейшем для применения суперпозиционного приближения была рассмотрена решеточная система, в которой $J=J_\Sigma$ и $\gamma=0$. Это позволяет избавиться от 4 последних множителей в выражении (5) и получить выражение для кинетического коэффициента диффузии следующего вида

$$\frac{D_J}{D_0} = (1 + cg\sigma) \left[(1 - cg) + 4c\xi(1 - cg^2) + 6c^2\xi^2(1 - cg^3) + 4c^3\xi^3(1 - cg^4) + 6c^4\xi^4(1 - cg^5) \right]. \quad (7)$$

Данное сопоставление ясно показывает, что в отличие от случая плоских решеток точность предлагаемого приближенного аналитического подхода позволяет получать лишь полуколичественные результаты даже для достаточно высоких температур ($T \geq 2,0T_c$). И лишь при повышении температуры до $6,0T_c$ результаты аналитических расчетов можно считать количественно соответствующими данным моделирования по методу Монте Карло.

Более того, при температурах $1,05T_c$ и $1,20T_c$ суперпозиционное приближение демонстрирует некоторый рост коэффициента диффузии с максимумом в окрестности концентрации 0,5, в то время как моделирование показывает монотонное падение коэффициента диффузии.

Для преодоления отмеченных трудностей может быть предложено приближение следующего порядка, в котором, наряду с корреляционными функциями для ближайших соседей, непосредственно учитываются парные корреляции между вторыми соседями.

- [1] Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. **144**, 27 (2011).
- [2] Я.Г. Грода, В.С. Вихренко // Сборник докл. междуна. науч. конф. ФТТ-2011. **2**, 238 (2011).
- [3] Я. Г. Грода // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. **153**, 51 (2012).
- [4] V.S. Vikhrenko, Ya.G. Groda, G.S. Bokun. Phys. Let. A. **286**, 127 (2001).
- [5] C. Uebing, R.A. Gomer // J. Chem. Phys. **95**, 7626 (1991).