

МЕХАНИКА MECHANICS

УДК 531.19

Я. Г. Грода, Н. Г. Грода, Р. Н. Ласовский, Э. Э. Бильданов, Д. В. Гапанюк
Белорусский государственный технологический университет

КИНЕТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В РЕШЕТОЧНОМ ФЛЮИДЕ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Изучены транспортные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей в простой кубической решеточной системе. Выполнено компьютерное моделирование по методу Монте-Карло диффузионного процесса в указанной системе. Определены коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии. Исследована зависимость от концентрации и температуры кинетического коэффициента диффузии. Определена энергия активации кинетической диффузии. Показана возможность приближенного определения кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями на пространственной решетке с помощью соотношения Жданова на основе информации о равновесных свойствах системы и коэффициенте диффузии лэнгмюровского решеточного газа.

Ключевые слова: решеточный флюид, кубическая решетка, SALR-потенциал, алгоритм Монте-Карло, формула Жданова, коэффициент диффузии, энергия активации.

Для цитирования: Грода Я. Г., Грода Н. Г., Ласовский Р. Н., Бильданов Э. Э., Гапанюк Д. В. Кинетическая диффузия в решеточном флюиде с конкурирующими взаимодействиями на простой кубической решетке // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2021. № 2 (248). С. 22–27.

Ya. G. Groda, N. G. Groda, R. N. Lasovsky, E. E. Bildanau, D. V. Gapanjuk
Belarusian State Technological University

JUMP DIFFUSION IN THE LATTICE FLUID WITH COMPETING INTERACTIONS ON A SIMPLE CUBIC LATTICE

The transport properties of the lattice fluid with the attraction of the nearest neighbors and the repulsion of the third neighbors in the simple cubic lattice system have been studied. Computer simulation by the Monte Carlo method of the diffusion process in a such system has been carried out. The jump and tracer diffusion coefficients are determined. The concentration and temperature dependence of the jump diffusion coefficient has been investigated. The activation energy of the jump diffusion is determined. The possibility of approximate determination of the jump diffusion coefficient of the lattice fluid with competing interactions on a three-dimensional lattice using the Zhdanov's relation based on information on the equilibrium properties of the system and the diffusion coefficient of a Langmuir lattice gas is shown.

Key words: lattice fluid, simple cubic lattice, SALR potential, Monte Carlo algorithm, Zhdanov's expression, diffusion coefficient, activation energy.

For citation: Groda Ya. G., Groda N. G., Lasovsky R. N., Bildanau E. E., Gapanjuk D. V. Jump diffusion in the lattice fluid with competing interactions on a simple cubic lattice. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2021, no. 2 (248), pp. 22–27 (In Russian).

Введение. В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению так называемых SALR-систем (short-range attractive and long-range repulsive) [1, 2]. Характерная особенность таких систем состоит в том, что их структурные элементы притягиваются друг к другу на близком расстоянии за счет, например, сил притяжения

Ван-дер-Ваальса, а на более далеком происходит электростатическое отталкивание. Притяжение между структурными элементами системы обеспечивает разделение фаз, а отталкивание – формирование кластеров в ней.

Одним из наиболее простых методов исследования общих свойств SALR-систем является

рассмотрение их решеточных моделей, которые, с одной стороны, достаточно просты, что позволяет провести их детальное исследование как аналитическими методами, так и в рамках компьютерного моделирования по методу Монте-Карло, а с другой стороны, в их рамках можно получить описание большого числа общих свойств систем с кон-курирующими взаимодействиями.

Диффузия является одним из важнейших механизмов массопереноса в твердых телах и на их поверхностях. Во многих случаях электропроводность также может быть изучена на основе представлений о диффузии заряженных частиц [3, 4]. Таким образом, коэффициенты диффузии являются одними из наиболее важных неравновесных характеристик систем.

В данной работе исследуются транспортные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке.

Алгоритм моделирования. Рассматриваемая в работе модель представляет собой решеточный флюид из n частиц на простой кубической решетке, содержащей N решеточных узлов. Частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом полагается, что $J_1 < 0, J_3 > 0$,

$$J_1 = -J; \quad J_3 = J^* J; \quad J > 0, \quad (1)$$

что соответствует притяжению ближайших соседей и отталкиванию третьих. Ниже, по аналогии с работой [5], будет рассмотрена система с $J^* = 3$.

Первоначально рассматривается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей $N = L^d$ узлов (L – линейный размер решетки, d – размерность пространства, $d = 3$ в случае простой кубической решетки). При процедуре моделирования случайным образом выбирается узел i , занятый частицей. После этого также случайно определяется направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов j . Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него, очевидно, невозможен. Однако попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него осуществляется с вероятностью

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp(\beta J [3s_3 - s_1]), \quad (2)$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, смысл которого состоит в том, что вероятность для наиболее энергетически выгодного перехода частицы принимается равной 1:

$$P_0 = \exp(-\beta z_3 J_3), \quad (3)$$

$\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; s_1 и s_3 – число ближайших соседей и соседей третьего порядка для частицы, находящейся

в начальном узле соответственно; z_3 – число узлов-соседей третьего порядка.

Вычисленная в соответствии с соотношением (2) вероятность P_{ij} сопоставлялась со случайным числом P_r из диапазона $[0; 1]$. При этом если $P_r \leq P_{ij}$, то переход считается произошедшим. В противном случае изменения состояния моделируемой системы не происходит. Повторение данной процедуры n раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Моделируемая решетка содержит 1728 (12^3) решеточных узлов. Для устранения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты используются периодические граничные условия.

Как и в случае плоских систем [6], величинами, непосредственно определяемыми в процессе моделирования, являются зависимости от времени среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы.

В модели решеточного флюида при пренебрежении влияния эффектов памяти для оценки кинетического коэффициента диффузии может быть использовано соотношение Жданова [7].

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta \mu]}{c} F(0; 0), \quad (4)$$

где D_0 – коэффициент диффузии невзаимодействующего (ленгмюровского) решеточного газа; μ , c и $F(0; 0)$ – равновесные значения химического потенциала, концентрации частиц и вероятности двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными соответственно.

Коэффициент диффузии ленгмюровского решеточного газа не зависит от концентрации частиц и определяется простым соотношением:

$$D_0 = \frac{z_1 w a^2}{2d}, \quad (5)$$

где z_1 – число ближайших соседних узлов ($z_1 = 6$ для простой кубической решетки); w – вероятность прыжка частицы в свободный соседний узел; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы).

Входящие в соотношение (4) равновесные характеристики модели определялись в рамках квазихимического приближения (КХП), в котором свободная энергия системы может быть записана в виде [5, 6, 8]:

$$F(c, \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \frac{k_B T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_{i=0}^1 \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right), \quad (6)$$

где c_1 , c_0 и δc – концентрации частиц, вакансий и параметр порядка системы соответственно,

$$c = c_1; \quad c_0 = 1 - c; \quad (7)$$

$$W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_B T}\right); \quad \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_B T}\right); \quad (8)$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}; \quad (9)$$

$$X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}; \quad X_1 = \eta X_0; \quad (10)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}. \quad (11)$$

$$Z_0^v Z_0^p = c_0 \mp \delta c + \frac{c_1 \pm \delta c}{\xi_{p(v)}}. \quad (12)$$

Параметр порядка δc , определяющий подрешеточную структуру модели при низких температурах [8], может быть найден из условия экстремальности свободной энергии:

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0, \quad (13)$$

которое эквивалентно условию равенства химических потенциалов на подрешетках. В свою очередь химический потенциал решеточного флюида и вероятность ближайшим решеточным узлам быть вакантными определяются как

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c}\right)_T; \quad (14)$$

$$F(0;0) = 1 - 2c + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F}{\partial J_1}\right)_T. \quad (15)$$

Результаты моделирования. Проведенное моделирование показало, что зависимости от времени, измеренного в шагах МК-алгоритма, среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы являются с высокой степенью точности линейными. Соответственно, их аппроксимация аналитической линейной функцией позволяет определить кинетический коэффициент диффузии D_J и коэффициент самодиффузии D_r . Зависимость кинетического коэффициента диффузии и коэффициента самодиффузии от концентрации примесных частиц представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

На рис. 1 также проводится сопоставление данных моделирования с результатами аналитических

оценок кинетического коэффициента диффузии в соответствии с соотношением Жданова (4) в сочетании с обобщенным квазихимическим приближением, использованным для определения равновесных характеристик системы.

Проведенное сопоставление результатов показало, что, как и в случае решеточного флюида на квадратной решетке, соотношение Жданова позволят получать адекватные оценки для кинетического коэффициента диффузии во всей области изменения термодинамических параметров за исключением области существования в системе упорядоченной фазы.

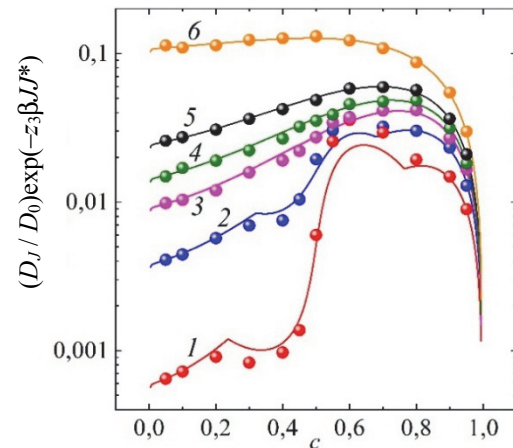


Рис. 1. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида на простой кубической решетке при $\beta J = 0,31$ (кривая 1); 0,2325 (2); 0,1958 (3); 0,1771 (4); 0,155 (5) и 0,093 (6).

Линиями представлены результаты аналитических расчетов, точками – данные моделирования

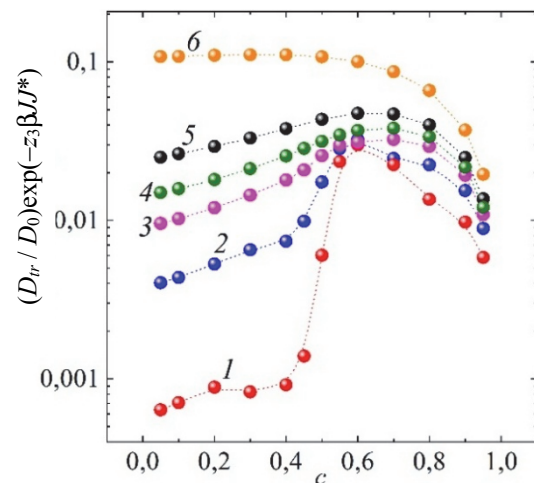


Рис. 2. Зависимость от концентрации коэффициента самодиффузии решеточного флюида на простой кубической решетке при $\beta J = 0,31$ (кривая 1); 0,2325 (2); 0,1958 (3); 0,1771 (4); 0,155 (5) и 0,093 (6)

Также анализ полученных зависимостей выявил одну важную особенность диффузионных характеристик пространственной системы, которая отсутствует у ее двумерного аналога: при концентрациях примесных частиц, равных 0,6 и 0,7 величины коэффициентов диффузии, определенные при моделировании для температур $0,6T_c$, $0,8T_c$, $0,95T_c$ и $1,05T_c$, являются очень близкими друг к другу. Указанное обстоятельство позволяет ожидать, что зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры будет отличаться от линейной.

На рис. 3 показана зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры. В качестве примера на рисунке представлены данные, соответствующие концентрации примесных частиц, равной 0,1, 0,3, 0,5 и 0,8.

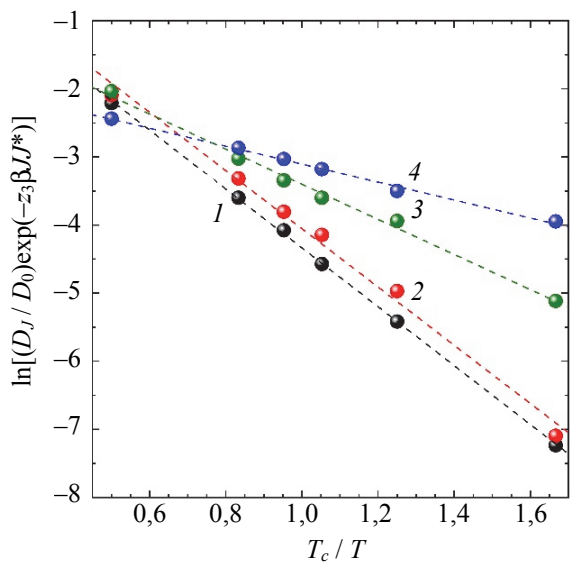


Рис. 3. Зависимость от обратной температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида при $c = 0,1$ (кривая 1); 0,3 (2); 0,5 (3) и 0,8 (4). Точками представлены результаты МК-моделирования, пунктирными линиями – результаты их линейной аппроксимации

Для всех представленных вариантов, а также для концентраций 0,05, 0,2, 0,4, 0,9 и 0,95 данная зависимость является практически строго линейной. Последнее обстоятельство позволяет легко определить энергию активации кинетической диффузии с помощью линейной аппроксимации данных моделирования. Полученная описанным образом зависимость энергии активации от концентрации примесных частиц представлена на рис. 4.

В то же время зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры при концентрациях 0,6 и 0,7 имеет ярко выраженный нелинейный характер. Типичный вид данной зависимости представлен на рис. 5.

Полученный результат может быть интерпретирован как зависимость от температуры энергии активации, которая имеет место при указанных концентрациях примесных частиц. При этом анализ данных моделирования показывает, что при температурах, ниже критической, энергия активации становится значительно ниже, чем при высоких температурах.

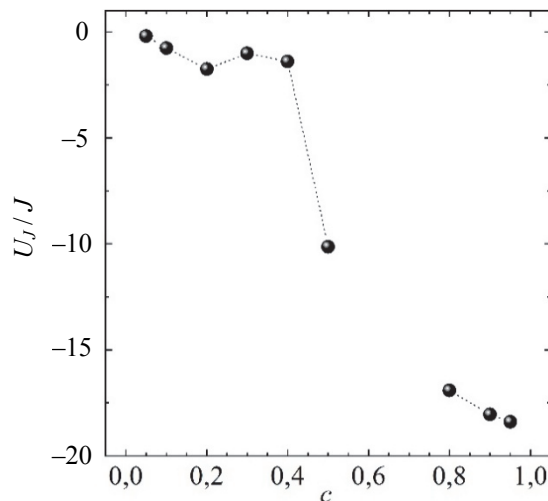


Рис. 4. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации

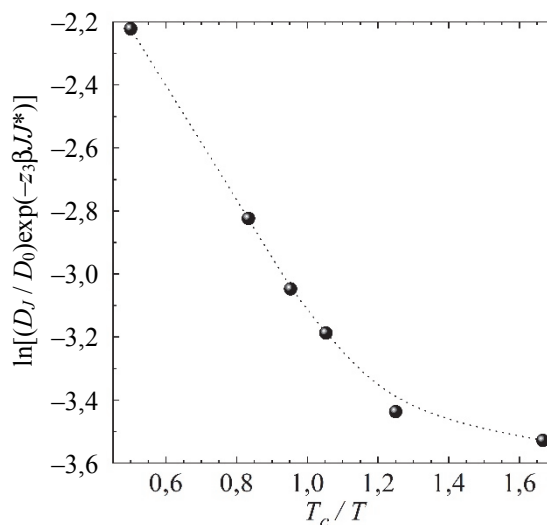


Рис. 5. Зависимость от обратной температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида при $c = 0,7$

Указанное поведение энергии активации обусловлено характером упорядоченной фазы, которая образуется в рассматриваемой решеточной системе. Как отмечалось выше, данная упорядоченная фаза представляет собой чередование заполненных и вакантных решеточных слоев.

Поскольку рассматриваемые концентрации превышают 0,5, то преимущественно заполненные

решеточные слои заняты практически полностью. В то же время между такими слоями находится заметное количество примесных частиц, которые не могут быть размещены на них. Каждая из этих частиц имеет около 8 соседей третьего порядка, находящихся выше и ниже ее. При этом взаимодействие между соседями третьего порядка имеет в рамках выбранной модели характер отталкивания, т. е. приводит к снижению энергетического барьера, который необходимо преодолеть частице для перехода в соседний узел в преимущественно вакантном слое. Это проявляется в снижении эффективной энергии активации и повышении кинетического коэффициента диффузии, которое можно видеть на рис. 1.

Заключение. Монте-Карло моделирование диффузионных процессов в трехмерных решеточных системах с конкурирующими взаимодей-

ствиями показывает, что транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом межчастичного взаимодействия в целом соответствуют свойствам решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей. Наиболее характерной их особенностью является резкое падение как коэффициента самодиффузии, так и кинетического коэффициента диффузии при температурах ниже критической в области средних концентраций, т. е. в той области термодинамических параметров, где система находится в макроскопически упорядоченной фазе.

Описанные исследования проведены при грантовой поддержке научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN) и Национального агентства академических обменов Польши в рамках программы «Solidarity with scientists Initiative».

Список литературы

1. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties / A. J. Archer [et al.] // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126, art. no. 014104 (14 p.).
2. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions / D. Pini [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 327. P. 209–215.
3. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction // *Prog. Theor. Phys.* 1987. Vol. 77, no. 6. P. 1364–1375.
4. Superionic liquids in conducting nanoslits: insights from theory and simulation / Ya. Groda [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* 2021. Vol. 125. P. 4968–4976.
5. Грода Я. Г., Вихренко В. С., ди Каприо Д. Решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке // *Журнал БГУ. Физика.* 2019. № 2. С. 84–95.
6. Грода Я. Г., Ласовский Р. Н. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке // *Журнал БГУ. Физика.* 2021. № 1. С. 90–101.
7. Zhdanov V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model // *Surf. sci.* 1985. Vol. 149, no. 1. P. L13–L17.
8. Groda Ya. G., Vikhrenko V. S., di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation // *Cond. Matt. Phys.* 2018. Vol. 21, no. 4, art. no. 43002 (10 p.).

References

1. Archer A. J., Pini D., Evans R., Reatto L. Model colloidal fluid with competing interactions: Bulk and interfacial properties. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, art. no. 014104 (14 p.)
2. Pini D., Jialin G., Parola A., Reatto L. Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 327, pp. 209–215.
3. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction. *Prog. Theor. Phys.*, 1987, vol. 77, no. 6, pp. 1364–1375.
4. Groda Ya., Dudka M., Kornyshev A. A., Oshanin G., Kondrat S. Superionic liquids in conducting nanoslits: insights from theory and simulation. *J. Phys. Chem. C*, 2021, vol. 125, pp. 4968–4976.
5. Groda Ya. G., Vikhrenko V. S., di Caprio D. Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice. *Zhurnal BGU. Fizika* [Journal of the Belarusian State University. Physics], 2019, no. 2, pp. 84–95 (In Russian).
6. Groda Ya. G., Lasovsky R. N. Transport properties of lattice fluid with SALR potential on a simple square lattice. *Zhurnal BGU. Fizika* [Journal of the Belarusian State University. Physics], 2021, no. 1, pp. 90–101 (In Russian).
7. Zhdanov V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model. *Surf. sci.*, 1985, vol. 149, no. 1, pp. L13–L17.
8. Groda Ya. G., Vikhrenko V. S., di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Cond. Matt. Phys.*, 2018, vol. 21, no. 4, art. no. 43002 (10 p.).

Информация об авторах

Грода Ярослав Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: groda@belstu.by

Грода Надежда Георгиевна – заведующая лабораторией кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gng@tut.by

Ласовский Руслан Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lasovsky@tut.by

Бильданов Эльдар Эмирович – магистр технических наук, аспирант кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: eldar.bildanov@gmail.com

Гапанюк Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, заместитель декана факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gapdm@mail.ru

Information about the authors

Groda Yaroslav Gennad'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: groda@belstu.by

Groda Nadezhda Georgiyevna – head of laboratory, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gng@tut.by

Lasovsky Ruslan Nikolayevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

Bildanau Eldar Emiravich – Master of Engineering, PhD student, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eldar.bildanov@gmail.com

Gapanjuk Dmitry Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Vice-dean of the Chemical Technology and Engineering Faculty. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gapdm@mail.ru

Поступила после доработки 10.05.2021