

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б. И. СТЕПАНОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 531.19

Гапанюк Дмитрий Владимирович

**ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИФФУЗИИ В ОДНО-
И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ:
СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Минск 2009

Работа выполнена на кафедре теоретической механики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

Вихренко Вячеслав Степанович,
доктор физико-математических наук,
профессор, зав. кафедрой теоретической
механики учреждения образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Официальные оппоненты:

Кувшинов Вячеслав Иванович,
доктор физико-математических наук,
профессор, генеральный директор
Государственного научного учреждения
«Объединенный институт энергетических и
ядерных исследований – Сосны» НАН
Беларуси;

Величко Олег Иванович,
доктор физико-математических наук,
доцент кафедры физики учреждения
образования «Белорусский государствен-
ный университет информатики и радио-
электроники»

Оппонирующая организация

ГНПО «Научно-практический центр НАН
Беларуси по материаловедению»

Защита состоится **9 октября 2009 года** в 16 часов 30 минут на заседании совета по защите диссертаций Д 01.05.02 при Институте физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси по адресу: 220072, г. Минск, пр. Независимости, 68, тел.: 375-17-2841755, e-mail: ifanbel@ifanbel.bas-nct.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси

Автореферат разослан «__» июля 2009 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат физ.-мат. наук



Ю. П. Выблуй

ВВЕДЕНИЕ

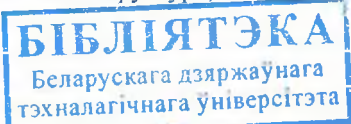
Стремительное развитие современных высоких технологий, базирующееся на освоении микро- и нанометровых пространственных масштабов, с одной стороны, было в значительной мере подготовлено предшествующим развитием теоретических статистико-механических представлений о строении и свойствах широкого спектра веществ на микроуровне, а с другой – нуждается в непрерывном совершенствовании методов теоретических исследований и охвате более широкого класса материалов, представляющих повышенный технологический интерес. В частности, к таким материалам относятся твердые тела, в объеме которых возможны интенсивные массообменные процессы, широко используемые в химических (каталитических) и электрохимических (суперионные проводники, источники тока, сверхвысокоемкие конденсаторы и др.) системах, а также включающие электронные подсистемы с прыжковой проводимостью. Значительный интерес представляют процессы, происходящие в мономолекулярных слоях на поверхностях твердых тел. Во многих случаях применительно к таким материалам может быть использована модель решеточного флюида, частицы которого термоактивированно перемещаются по узлам пространственно периодической решетки, причем их концентрация может изменяться от низких (решеточный газ) до предельно высоких (решеточная жидкость) значений.

Исследованию свойств решеточных флюидов посвящено большое количество работ, но в основном рассматриваются термодинамические и диффузионные характеристики однокомпонентных систем. В то же время мало внимания уделяется важным для практических приложений многокомпонентным системам и, в особенности, явлению термодиффузии. В диссертационной работе решены актуальные задачи разработки методов и исследования диффузии и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных системах в рамках модели решеточного флюида.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Исследования, проведенные в диссертации, соответствуют научным направлениям кафедры теоретической механики и использовались при разработке следующих научных тем:

1. Республиканская программа, тема ГБ21-087 «Разработка методов и исследование равновесных и неравновесных свойств ионных, суперионных, полупроводниковых кристаллов и магнитных материалов в рамках решеточных моделей», № госрегистрации 20011838, 2001–2005 гг.
2. Республиканская программа, тема ГБ 26-137 «Теория решеточных систем применительно к исследованию равновесных и кинетических свойств кристаллических и неупорядоченных структур», № госрегистрации 20062490, 2006 – 2010 гг.



1605 ар

3. Отдельное задание Министерства образования Республики Беларусь, тема ГБ20-007 "Разработка основ статистико-механической теории неравновесных процессов в решеточных системах произвольной плотности", № госрегистрации 20001450, 2000–2001 гг.

Цели и задачи исследований. Целью исследования является разработка микроскопических методов описания процессов диффузии и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных флюидах, и изучение на их основе термодинамических и кинетических характеристик таких флюидов с привлечением статистико-механических методов и компьютерного моделирования. При этом решаются следующие задачи:

- разработка алгоритмов компьютерного моделирования процессов диффузии в двухкомпонентных и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных системах;
- получение выражений для определения коэффициентов термодиффузии однокомпонентного решеточного флюида на основе статистико-механической теории для двух моделей (с учетом и без учета неоднородности температурного поля в межузловых позициях);
- получение выражений для кинетических коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного флюида, анализ на их основе влияния типа межчастичного взаимодействия, взаимодействия с подложкой и эффектов памяти;
- разработка методики определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде на основе термодинамических и статистико-механических соотношений и компьютерного моделирования по динамическому методу Монте-Карло.

Объектом исследования являются решеточные флюиды и теоретические методы описания процессов диффузии и термодиффузии в них, а сами эти процессы составляют предмет исследования.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

Алгоритмы компьютерного моделирования процессов диффузии в двухкомпонентных и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных флюидах.

Статистико-механические выражения для коэффициентов термодиффузии и теплоты переноса одно- и двухкомпонентного решеточного флюида для двух моделей (с учетом и без учета неоднородности температурного поля в межузловых позициях).

Статистико-механические выражения для кинетических коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного флюида с учетом эффектов памяти.

Результаты анализа влияния типа межчастичного взаимодействия и взаимодействия с подложкой на структурные и диффузионные характеристики двухкомпонентных систем.

Методики определения коэффициентов термодиффузии в одно- и

двухкомпонентном решеточном флюиде на основе компьютерного моделирования по динамическому методу Монте-Карло и статистико-механических соотношений.

Личный вклад соискателя. Все основные результаты, приводимые в диссертационной работе, получены автором лично. Главные направления исследований заданы научным руководителем : доктором физико-математических наук, профессором Вихренко В.С.

Соавторы статей профессор Вихренко В.С., доцент Бокун Г.С., доцент Грода Я.Г. участвовали в постановке задач, выборе и анализе методов их решения, а также в обсуждении полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Включенные в диссертацию результаты были представлены на 65–72 ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (2001–2008 гг.), 4th international conference "Physics of liquid matter: modern problems" (Kyiv, Ukraine, 2008), Международной научной конференции "ФТТ-2003, 2007. Актуальные проблемы физики твердого тела" (Минск, 2003, 2007), X international conference "The problems of solvation and complex formation in solution" (Suzdal, Russia, 2007), International Conference "Statistical Physics 2006. Condensed Matter: Theory and Applications" (Kharkiv, Ukraine, 2006), XXI международной конференции "Уравнения состояния вещества" (Эльбрус, Россия, 2006), 15-ом международном семинаре "Nonlinear phenomena in complex systems" (Минск, 2006), International conference "Statistical Physics 2005: Modern Problem and new Applications" (Lvov, Ukraine, 2005), 3rd international conference "Physics of liquid matter: modern problems" (Kyiv, Ukraine, 2005), I Всероссийской школы-конференции "Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность" (Иваново, Россия, 2005), International symposium on "Systems With Fast Ionic Transport – 7th ISSFIT" (Bled, Slovenia, 2004), IX international conference "The problems of solvation and complex formation in solution" (Plyos, Russia, 2004), 11-ой международной научной конференции "Математика. Компьютер. Образование – 2004" (Москва, Россия, 2004), VI, VIII, IX Республиканских научно-технической конференции студентов и аспирантов "НИРС 2001" (Витебск), "НИРС 2003" (Минск), "НИРС 2004" (Гродно), International workshop on "Electrochemistry of Electroactive Materials – WEEM-2003" (Bad-Herrenalb, Germany, 2003), NATO-ASI international conference "Computer simulation of surface and interface" (Albena, Bulgaria, 2002), Международном студенческом форуме "Образование, наука, производство" (Белгород, Россия, 2002), 6-м Совещании "Фундаментальные проблемы ионки твердого тела" (Черноголовка, Россия, 2002).

Часть результатов, представленных в диссертационной работе, была апробирована на конкурсах научных работ студентов высших учебных заведений Республики Беларусь и в 2002 г. по их результатам диссертант был удостоен Первой премии специального фонда Президента Республики

Беларусь и награжден Дипломом лауреата Республиканского конкурса научных работ студентов.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 26 научных работ, среди которых в рецензируемых научных периодических изданиях 8 статей объемом 2,8 авторских листа, 5 статей в научных журналах, 2 – в сборниках материалов и 11 тезисов докладов на международных научных конференциях. Общий объем опубликованных материалов составляет 82 страницы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка используемых источников. Полный объем диссертации составляет 129 страниц, из них 28 иллюстраций занимает 11 страниц, 11 таблиц – 3 страницы. Список используемых источников содержит 235 наименований на 19 страницах, из них – 26 собственные публикации автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней кратко изложены основные методы анализа равновесных свойств решеточных систем, методы изучения диффузии и термодиффузии в конденсированных системах, в том числе решеточных флюидах, моделирование равновесных свойств и диффузионных процессов в решеточных системах по методу Монте-Карло (МКМ).

Вторая глава посвящена теоретическому исследованию эффекта Соре (термодиффузии), связанного с возникновением потока вещества в неоднородном температурном поле. При наличии градиентов плотности $\rho = c/v$ и температуры T поток вещества определяется соотношением

$$\mathbf{J}_n = -\frac{1}{v} D_{ch} \nabla c - \frac{c}{vT} D_{nr} \nabla T, \quad (1)$$

где v – объем системы, приходящийся на одну частицу; D_{ch} – химический коэффициент диффузии; ∇ – оператор градиента; D_{nr} – коэффициент термодиффузии; T – абсолютная температура; $c = n/N$ – решеточная концентрация; n и N – число частиц и узлов в системе, соответственно. Множитель при градиенте концентрации выбран так, чтобы размерности коэффициентов диффузии и термодиффузии были одинаковыми.

Первое слагаемое правой части уравнения (1) выражает первый закон Фика, а второе – эффект Соре.

Термодиффузия в решеточных флюидах рассмотрена в рамках метода неравновесных статистических ансамблей Зубарева. В пренебрежении статистическими эффектами памяти получено выражение для коэффициента термодиффузии решеточного флюида на квадратной решетке

$$D_{nr} = - \left[u + 2J_1 \frac{F_1(0,0,1) + \xi F_2(0,0,1)}{F(0,0)} \right] \frac{D_1}{k_B T}, \quad (2)$$

где u – потенциал кристаллического поля (отрицательный); J_1 – потенциал межчастичного взаимодействия ближайших соседей (отрицательный для систем с межчастичным притяжением); F_1 и F_2 – вероятности состояний трех соседних узлов решетки (вакантному состоянию соответствует 0, занятому частицей – 1) для их линейной и угловой конфигураций, соответственно; $\xi = 1$ или 2 для квадратной или простой кубической решеток, соответственно; $F(0,0)$ – вероятность двум соседним узлам быть вакантными; D_1 – кинетический коэффициент диффузии; k_B – постоянная Больцмана.

Выражение в квадратных скобках в соотношении (2), взятое со знаком минус, определяет теплоту переноса q , являющуюся одной из основных экспериментально определяемых характеристик. Оценки показывают, что теплота переноса близка к энергии активации диффузии, что соответствует результатам экспериментальных работ по исследованию термодиффузии в суперионных материалах, выполненных, в частности, М.Х. Балапановым с сотрудниками.

Используя суперпозиционное приближение, для составляющей коэффициента термодиффузии, обусловленной межчастичным взаимодействием (второе слагаемое соотношения (2)), получено приближенное выражение

$$D_{nr} = -\gamma \frac{J_1 F(0,1)}{ck_B T} D_1, \quad (3)$$

где $\gamma = 4$ и 6 для квадратной и простой кубической решеток, соответственно.

Соотношение (3) позволяет оценить коэффициент термодиффузии на основании выражений для кинетического коэффициента диффузии и равновесной вероятности $F(0,1)$ нахождения частицы и вакансии на двух соседних узлах решетки.

При выводе соотношения (2) использовано выражение интенсивностей w_{ij} перескока частицы из узла j в вакантный узел i в виде

$$w_{ij} = w_0 \exp \left\{ \beta J_1 \sum_{z=1}^z n_z \right\}, \quad w_0 = \nu \exp(\beta u), \quad (4)$$

где w_0 – частота перескоков в равновесном невзаимодействующем решеточном газе; $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура; $n_l = 0$ или 1 – число заполнения узла l ; z – число ближайших соседних узлов (координационное число решетки); ν – характеристическая частота колебаний частицы вблизи узла решетки.

Также была рассмотрена иная постановка задачи, когда учитывается неоднородность температурного поля не только в узлах, но и в межузельных позициях, и интенсивность прыжков частиц выражается как

$$w_j = \text{vexp} \left\{ \sum_{k \neq j} J_{jk} \beta_{jk} n_k + \beta_j u \right\}, \quad (5)$$

где $\beta_{jk} = (\beta_j + \beta_k) / 2$ – обратная температура в межузельной точке.

В этом случае получена стационарная функция распределения частиц в неоднородном температурном поле, так что коэффициент термодиффузии может быть определен непосредственно моделированием стационарных состояний системы в соответствии с этим распределением.

Разность между коэффициентами термодиффузии, соответствующими интенсивностям перехода (5) и (4), определяется разложением правой части уравнения (5) в ряд по градиенту обратной температуры. Для квадратной и простой кубической решеток эта разность равна

$$\Delta D_{nr} = - \frac{J_1 w_0 a^2}{ck_B T} e^{\beta_0} F_1(0, 0, 1) = - \frac{J_1}{k_B T} \frac{F_1(0, 0, 1)}{F(0, 0)} D_j. \quad (6)$$

Разработана процедура моделирования коэффициента термодиффузии по методу Монте-Карло, основанная на рассмотрении стационарного состояния системы в неоднородном температурном поле, при котором суммарный поток частиц равен нулю. Для обеспечения равенства нулю потока частиц задавалось синусоидальное распределение температуры с периодом, равным линейному размеру моделируемой системы, что обеспечивало выполнение периодических граничных условий. В этом случае, согласно уравнению (1), отношение коэффициентов термодиффузии и химической диффузии определяется выражением

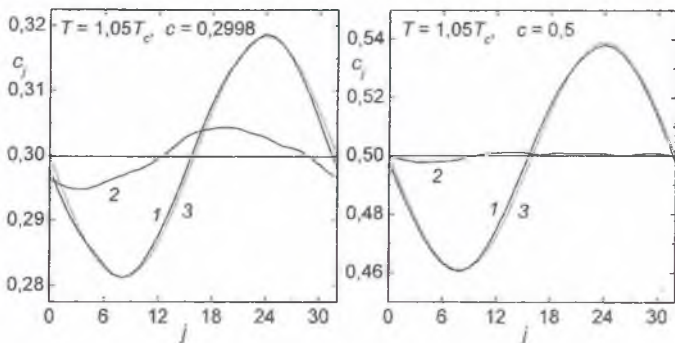
$$D_{nr} / D_{ch} = a_s / a_t, \quad (7)$$

где a_s и a_t – относительные амплитуды профилей наложенного температурного и найденного в результате моделирования концентрационного полей.

При моделировании рассматривалась квадратная решетка размером 32×32 узла, что обеспечивало условия, близкие к гидродинамическому пределу, когда характерный масштаб изменения температуры существенно превышает параметр решетки. На рисунке 1 приведены результаты моделирования непосредственно процесса эволюции системы в соответствии с основным кинетическим уравнением решеточного флюида и интенсивностями перескока частиц (4) при различных термодинамических условиях. Как следует из приведенных рисунков, распределение концентрации хорошо аппроксимируется синусоидальной зависимостью, что свидетельствует, в частности, о хорошем удовлетворении условий гидродинамического предела.

При термодинамических условиях в окрестности критической точки ($T = 1,05T_c$ и $1,2T_c$, T_c – критическая температура) наблюдаются значительные флуктуации распределения концентрации в направлении, перпендикулярном градиенту температуры, даже при выполнении усреднения по

$2 \cdot 10^7$ шагов (МКШ) динамического МКМ. Весьма малые градиенты температуры приводят к значительным колебаниям концентрации, и отношение коэффициентов термо- и химической диффузии достигает нескольких десятков, что объясняет экспериментальные результаты, полученные М.А. Коржувым. С увеличением температуры это отношение быстро уменьшается и при температуре, в четыре раза превышающей критическую, становится меньше единицы.



1 – в направлении изменения температуры, 2 – в перпендикулярном направлении, 3 – синусоидальная зависимость

Рисунок 1 – Распределение концентрации по слоям j при $T = 1,05T_c$, $c = 0,2998$ ($a_T = 0,001$, $a_c = 0,062$) и $c = 0,5$ ($a_T = 0,001$, $a_c = 0,078$)

С использованием статистико-механического выражения (3) и соотношения между кинетическим и химическим коэффициентами диффузии ($D_{ch} = \chi_T D_1$, где χ_T – термодинамический фактор) для коэффициента термодиффузии получено соотношение

$$\frac{D_{nr}}{\chi_T D_1} = \frac{7,055}{\chi_T T / T_c} cg(0, 1) = \frac{a_c}{a_T}, \quad (8)$$

которое использовано для сопоставления с результатами МКМ.

Было также проведено моделирование распределения концентрации в соответствии с квазиравновесным распределением, соответствующим интенсивностям перехода (5). Поскольку при установлении стационарного распределения допускается перемещение частиц на большие расстояния, что способствует более интенсивному перемешиванию состояний, моделирование в этом случае требует значительно меньших ресурсов компьютерного времени, чем при использовании основного кинетического уравнения. Это позволило выбрать ячейку моделирования из 32×128 узлов и уменьшить максимальные значения градиентов температуры при сравнительно больших абсолютных ее вариациях.

Отношение коэффициентов термодиффузии, найденных двумя описанными выше методами, при не слишком низких температурах близко к значению $5/4$, которое следует из статистико-механического рассмотрения.

Отклонения от этого значения при окологранных температурах объясняются погрешностью суперпозиционного приближения, представляющего трехузловую функцию в терминах двухузловых, и влиянием эффектов памяти.

Сопоставление данных компьютерного моделирования по основному кинетическому уравнению и вычислений по статистико-механическому выражению (правая и центральная части соотношения (8), соответственно; см. таблицу) показывает, что соответствие между ними можно признать удовлетворительным с учетом сделанных приближений (пренебрежение статистическими эффектами памяти, суперпозиционная аппроксимация) и сложности процесса термодиффузии как такового.

Таблица – Отношения относительных амплитуд изменения концентрации и температуры, найденные по уравнению (8), к значениям, найденным при моделировании основного кинетического уравнения

| T/T_c | c | | |
|---------|-------|-------|-------|
| | 0,3 | 0,5 | 0,7 |
| 1,05 | 0,779 | 1,189 | 1,611 |
| 1,2 | 0,705 | 0,801 | 1,262 |
| 2,0 | 0,822 | 1,008 | 1,215 |
| 4,0 | 1,048 | 1,142 | 1,264 |
| 6,0 | 1,092 | 1,203 | 1,286 |

При использовании различных термодинамических сил выражения для коэффициентов диффузии и термодиффузии также различаются. Так, при переходе от градиентов химического потенциала, умноженного на обратную температуру, и обратной температуры, к градиентам концентрации и температуры, обычно используемым при экспериментальных исследованиях, кинетический коэффициент диффузии трансформируется в химический, а в коэффициенте термодиффузии появляется дополнительное слагаемое $D_j T [\partial(\beta\mu) / \partial T]_c$, которое, ввиду его происхождения, можно назвать термодинамической составляющей. Выполненные вычисления показали, что ее величина сопоставима с кинетической составляющей при всех термодинамических условиях.

Как было отмечено выше, отношение коэффициентов термо- и химической диффузии существенно возрастает по мере приближения к критической точке фазового перехода решетчатая жидкость – решетчатый газ. Это говорит о том, что при окологранных условиях термодиффузия является на один–два порядка величины более эффективным механизмом переноса массы по сравнению с обычной диффузией, подверженной критическому замедлению. Этот вывод имеет важное практическое значение, поскольку определяет условия, при которых термодиффузия является наиболее эффективным механизмом массопереноса.

Третья глава посвящена рассмотрению диффузии в двухкомпонентных системах. Для вычисления равновесных характеристик использовано

квазихимическое приближение, позволившее получить простые соотношения для нахождения структурных и термодинамических характеристик двухкомпонентного решеточного флюида. Для этой же цели разработан алгоритм компьютерного моделирования равновесных свойств двухкомпонентных решеточных систем в большом каноническом ансамбле по методу Монте-Карло. Проведенное моделирование позволило изучить влияние типа межчастичного взаимодействия и взаимодействия с подложкой на его структурные свойства, в частности, исследовать поведение частичных функций распределения (вероятностей заполнения двух ближайших узлов решетки) частица – частица, частица – вакансия и вакансия – вакансия, причем в качестве частицы рассмотрены оба компонента. Предложенный алгоритм метода Монте-Карло позволяет моделировать бинарный решеточный флюид с целью изучения его равновесных свойств, и полученные результаты могут служить экспериментальным базисом для дальнейшего построения приближенных методов исследования свойств этой модели. В частности, показано, что квазихимическое приближение позволяет получать лишь полуколичественные результаты для равновесных термодинамических и структурных характеристик решеточных флюидов.

Статистико-механическое рассмотрение диффузии в двухкомпонентных решеточных системах основано на полученном в рамках метода неравновесных статистических ансамблей Зубарева уравнении эволюции флуктуаций концентрации $\delta n_i^\alpha = n_i^\alpha - c_\alpha$ частиц α компонента

$$\frac{d\langle \delta n_i^\alpha \rangle}{dt} - \sum_j \sum_\gamma c_\gamma \Omega_{ij}^{\alpha\gamma} \delta(\beta \mu_j^\gamma) + \sum_j \sum_\gamma \int_0^\infty \Theta_{ij}^{\alpha\gamma}(\tau) \delta(\beta \mu_j^\gamma)(t - \tau) d\tau = 0, \quad (9)$$

где греческие индексы обозначают сорта частиц, латинские – номера узлов, Ω и Θ являются матрицами статических корреляций и памяти, соответственно.

Пренебрегая эффектами памяти и вычисляя элементы матрицы статических корреляторов

$$\Omega_{ij}^{\alpha\gamma} = \frac{1}{c_\alpha} \sum_{k=1}^z \left\langle \left[w_{ik}^\alpha n_k^\alpha \left(1 - \sum_\beta n_i^\beta \right) - w_{ik}^\alpha n_i^\alpha \left(1 - \sum_\beta n_k^\beta \right) \right] n_j^\gamma \right\rangle, \quad (10)$$

получено аналитическое выражение для кинетических коэффициентов диффузии многокомпонентных систем

$$D_j^\alpha = D_{0\alpha} c_\alpha^{-1} \exp(\beta \mu_\alpha) F(0, 0). \quad (11)$$

где $D_{0\alpha}$ – коэффициент диффузии α -компонента в пределе малых концентраций; c_α – концентрация и μ_α – химический потенциал частиц соответствующего сорта.

В принятом приближении перекрестные кинетические коэффициенты диффузии равны нулю. Эти коэффициенты всецело определяются стати-

стическими эффектами памяти.

Для оценки вклада эффектов памяти в коэффициент диффузии были сопоставлены значения, даваемые выражением (11), с результатами моделирования. С этой целью по заданным химическим потенциалам компонентов моделированием по методу Монте-Карло были определены концентрации компонентов и вероятности двум соседним узлам быть вакантными, а затем выполнено моделирование диффузии. Как и следовало ожидать, вклад эффектов памяти оказался значительным, и выражение (11) обеспечивает лишь полуколичественное соответствие с данными моделирования.

Для двухкомпонентной системы следует учесть соответствующим корреляционным фактором взаимное влияние компонентов, обусловленное наличием корреляций в движении частиц разных сортов, не учитываемым соотношениями (11). С этой целью использовано выражение для корреляционного фактора одноконпонентной системы невзаимодействующих частиц с заменой концентрации на вероятность нахождения в ближайшем окружении рассматриваемой частицы частиц взаимного компонента

$$f_{A(B)} = 1 - \frac{2F_{AB} / c_{A(B)}}{6 - F_{AB} / c_{A(B)} - \xi(2 - F_{AB} / c_{A(B)})}, \quad (12)$$

где $\xi \cong 1,1056$, F_{AB} – вероятность нахождения частиц сортов A и B на ближайших соседних узлах решетки.

Помимо этого, из результатов моделирования следует, что сильнее взаимодействующие менее подвижные частицы компонента B существенно затрудняют движение частиц более подвижного компонента A . Влияние замедления может быть учтено дополнительным множителем

$$f_{sl} = \exp[-2\beta F_{AB}((J_{BB} - J_{AA})F_{BB} + (J_{AB} - J_{AA})F_{AB}) / (c_A c_B)], \quad (13)$$

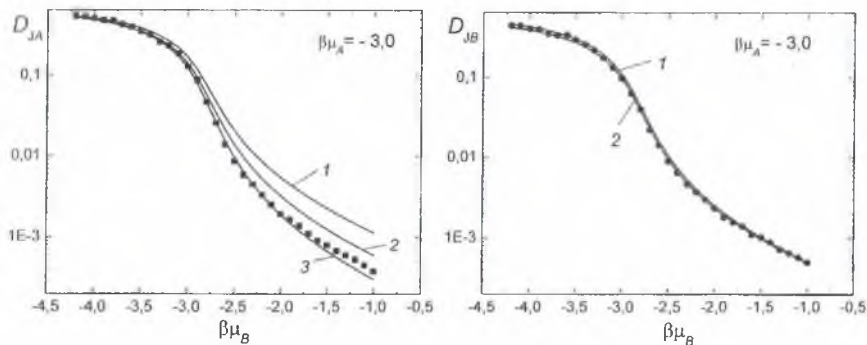
который определяется отношением подвижностей частиц компонента B в окружении таких же частиц и частиц компонента A . J_{AA} , J_{BB} , J_{AB} – энергии взаимодействия частиц соответствующих компонентов, расположенных на ближайших соседних узлах. При конструировании этого выражения вычислены в суперпозиционном приближении трехузловые функции F_{ABB} и F_{ABA} и определены вероятности того, что при условии нахождения частицы сорта B вблизи рассматриваемой частицы сорта A еще один ближайший узел $с$ частице B занят частицей сорта A или B соответственно.

В результате соотношения для кинетических коэффициентов диффузии приобретают вид

$$D_{jA} = D_{0A} f_A f_{sl} \frac{e^{\beta\mu_A}}{c_A} F(0, 0), \quad D_{jB} = D_{0B} f_B \frac{e^{\beta\mu_B}}{c_B} F(0, 0). \quad (14)$$

Сопоставление значений, полученных по соотношениям (11) и (14), с

результатами моделирования представлено на рисунке 2. Можно отметить хорошее соответствие для кинетического коэффициента диффузии менее подвижного компонента B и вполне удовлетворительные результаты для более подвижного компонента A (кривая 3).



Результаты моделирования: \blacksquare – $D_{A\zeta}$; \bullet – $D_{B\zeta}$; теоретические значения: 1 – по выражению (11); 2 – по выражению (14) без учета дополнительного множителя f_{sl} ; 3 – с учетом f_{sl}

Рисунок 2 – Зависимость кинетических коэффициентов диффузии бинарного флюида от химического потенциала второго компонента при $\beta\mu_A = -3,0$

Выполненное по методу Монте-Карло моделирование диффузионных процессов позволило изучить влияние типа межчастичного взаимодействия и взаимодействия с подложкой на диффузионные свойства решеточного флюида. Показано, что при межчастичном притяжении коэффициенты диффузии монотонно убывают с ростом концентрации любого компонента, тогда как при отталкивании наблюдается более сложная концентрационная зависимость: при малых концентрациях коэффициенты диффузии увеличиваются с ростом концентрации, а при больших концентрациях убывают (рисунок 3), что объясняется конкуренцией двух факторов: межчастичное отталкивание способствует более быстрой миграции частиц и проявляется сильнее с увеличением концентрации, в то время как количество доступных вакантных узлов уменьшается.

Установлено, что при повышении решеточной концентрации менее подвижного компонента до примерно 0,5 коэффициенты диффузии обоих компонентов сближаются, что может быть объяснено образованием перколяционной фазы менее подвижного компонента, которая замедляет диффузию более подвижного компонента. Результаты моделирования демонстрируют, что перекрестные кинетические коэффициенты примерно на один-два порядка величины меньше диагональных.

Выполнено моделирование диффузионных процессов трехмерного двухкомпонентного решеточного флюида. Сформулирована гипотеза подобия, согласно которой коэффициенты диффузии, полученные в резуль-

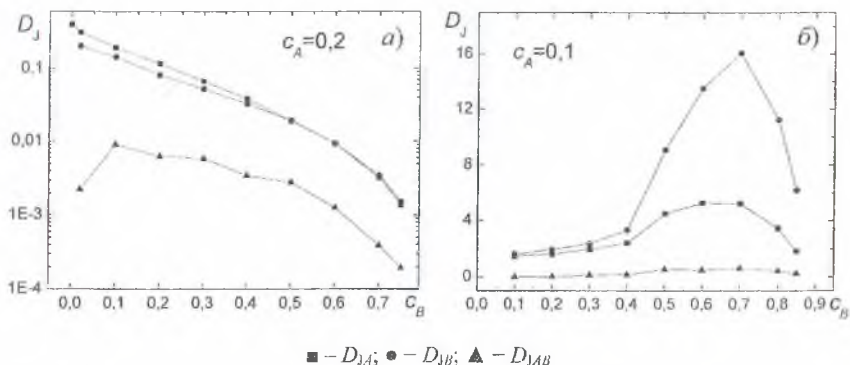


Рисунок 3 – Кинетические коэффициенты диффузии при притяжении (а) и отталкивании (б) между частицами обоих сортов

тате моделирования двумерных систем при приведенной температуре $\tau_2 = 1,326\tau_3$, будут соответствовать коэффициентам диффузии для трехмерных систем при приведенной температуре τ_3 и прочих равных условиях ($\tau = T/T_c$), что может быть использовано для существенного сокращения времени моделирования при исследовании диффузии в трехмерных системах.

В четвертой главе рассмотрена термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели. В рамках метода неравновесных статистических ансамблей Зубарева получено выражение для коэффициента термодиффузии α -компонента решеточного флюида

$$D_{\alpha\tau}^{\alpha} = -\frac{1}{k_B T} \left\{ u^{\alpha} + \frac{2}{F(0,0)} \sum_{\gamma} J_{\alpha\gamma} [F_1(0,0,1_{\gamma}) + F_2(0,0,1_{\gamma})] \right\} D_J^{\alpha}, \quad (15)$$

где, как и в случае однокомпонентного флюида, выражение в квадратных скобках определяет теплоту переноса по данному компоненту, а индекс γ обозначает сорт частицы.

Предложена методика определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло.

Потоки вещества компонентов двух сортов предполагаются линейно зависящими от термодинамических сил (градиентов химических потенциалов и обратной температуры):

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -L_{11}\nabla(\beta\mu_1) - L_{12}\nabla(\beta\mu_2) + L_{1T}\nabla\beta, \\ \mathbf{J}_2 &= -L_{21}\nabla(\beta\mu_1) - L_{22}\nabla(\beta\mu_2) + L_{2T}\nabla\beta, \end{aligned} \quad (16)$$

где L_{ij} , L_{iT} – кинетические коэффициенты; $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура.

С другой стороны, потоки вещества компонентов могут быть записаны через градиенты концентрации и температуры

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\frac{1}{v} D_{11} \nabla c_1 - \frac{1}{v} D_{12} \nabla c_2 - \frac{1}{vT} D_{1nT} \nabla T, \\ \mathbf{J}_2 &= -\frac{1}{v} D_{21} \nabla c_1 - \frac{1}{v} D_{22} \nabla c_2 - \frac{1}{vT} D_{2nT} \nabla T, \end{aligned} \quad (17)$$

где D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} – соответствующие химические коэффициенты диффузии; D_{1nT} , D_{2nT} – коэффициенты термодиффузии.

Сопоставив выражения для потоков вещества (16) и (17), для определения химических коэффициентов диффузии через кинетические коэффициенты D_{ijk} получим выражения следующего вида (в качестве примера приведено соотношение для D_{11}):

$$D_{11} = c_1 D_{11k} \left(\frac{\partial \beta \mu_1}{\partial c_1} \right)_{c_2} + c_1 D_{12k} \left(\frac{\partial \beta \mu_2}{\partial c_1} \right)_{c_2}, \dots \quad (18)$$

Непосредственное моделирование коэффициентов термодиффузии затруднительно. Однако, обеспечив отсутствие суммарных потоков компонентов, их можно выразить через химические коэффициенты диффузии. Суммарные потоки компонентов отсутствуют в стационарном состоянии системы в неоднородном периодическом температурном поле.

Приняв потоки вещества в уравнениях (17) равными нулю, получены выражения для определения коэффициентов термодиффузии:

$$c_1 D_{1nT} = -D_{11} T \frac{\nabla c_1}{\nabla T} - D_{12} T \frac{\nabla c_2}{\nabla T}, \quad c_2 D_{2nT} = -D_{21} T \frac{\nabla c_1}{\nabla T} - D_{22} T \frac{\nabla c_2}{\nabla T}. \quad (19)$$

Таким образом, для нахождения коэффициентов термодиффузии необходимо определить значение коэффициентов химической диффузии по соотношениям (18), моделируя равновесную двухкомпонентную систему при постоянной температуре, и отношения градиентов концентраций и обратной температуры, которые следует найти в результате численного моделирования распределения частиц в системе с неоднородным периодическим распределением температуры.

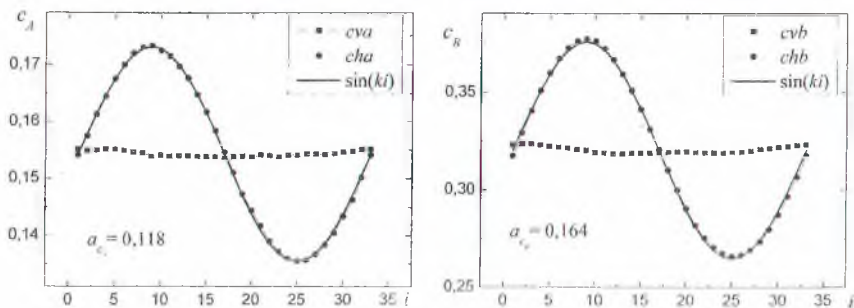
Алгоритм моделирования по методу Монте-Карло модифицирован к особенностям исследования двухкомпонентных систем при наличии неоднородного поля температур следующим образом.

Рассматривалась система n частиц сортов 1 (A) и 2 (B) на периодической двумерной решетке размером $L \times L$ ($L = 32$) узлов при заданных обратной температуре β , концентрации компонентов c_A и c_B и периодических граничных условиях. Для удовлетворения требованию периодичности изменение обратной температуры задавалось синусоидальной зависимостью с относительной амплитудой a_β вдоль одного из направлений (назовем его вертикальным).

Значения концентрации компонентов c_A и c_B , при которых выполня-

лось моделирование, определялись по результатам моделирования равновесных свойств системы в большом каноническом ансамбле. Так, при $T = 1,5T_c$, $\beta\mu_1 = -3,63$ и $\beta\mu_2 = -3,68$ найдены значения равновесных концентраций $c_A = 0,1543$ и $c_B = 0,3203$. Значение относительной амплитуды изменения обратной температуры принято $a_p = 0,005$.

На рисунке 4 приведены распределения концентраций соответствующих сортов по горизонтальным и вертикальным слоям. Можно отметить, что в горизонтальных слоях концентрации частиц практически постоянны, тогда как по вертикальным частицы распределены примерно по синусоидальному закону с относительной амплитудой изменения концентрации a_c .



$cha(b)$ – по горизонтальным слоям; $cva(b)$ – по вертикальным слоям; $\sin(ki)$ – синусоидальная зависимость

Рисунок 4 – Распределение концентраций частиц сорта A и B

Контролем достаточности статистики моделирования служат колебания концентраций в различных горизонтальных слоях (при хорошей статистике должны наблюдать $cha = \text{const}$, $chb = \text{const}$).

Отношения градиентов концентраций и обратной температуры, входящие в выражение (19), равны отношениям соответствующих амплитуд

$$D_{1nT} = D_{11} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_p} + D_{12} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_p}, \quad D_{2nT} = D_{21} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_p} + D_{22} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_p}. \quad (20)$$

По результатам моделирования получены значения амплитуд изменения концентраций при заданной амплитуде изменения обратной температуры для ряда значений химических потенциалов. С использованием соотношений (18) найдены соответствующие коэффициенты химической диффузии, подстановка которых в выражения (20) позволила определить значения коэффициентов термодиффузии. При $T = 1,5T_c$, $c_A = 0,1543$, $c_B = 0,3203$ и $a_p = 0,005$ получены значения $D_{1nT} = 9,62 \cdot 10^{-3} D_0$, $D_{2nT} = 19,35 \cdot 10^{-3} D_0$.

На рисунке 5 представлены значения коэффициентов термодиффузии, найденные по результатам моделирования (20) (D_{1nT} , D_{2nT}) и по аналитическим выражениям (15) (D_{1nT^*} , D_{2nT^*}) при постоянном химическом потен-

циале одного из компонентов ($\beta\mu_1 = -3,63$) и переменном другого, значение температуры $T = 1,5T_c$.

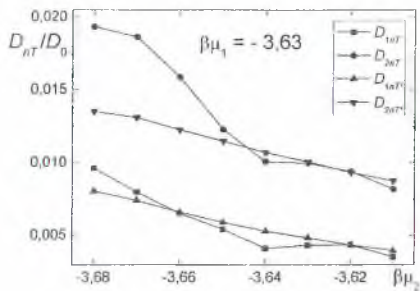


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов термодиффузии от химического потенциала второго компонента
величинами, приведенными на рисунке 5.

Анализируя представленные данные, можно отметить удовлетворительное соответствие теоретических значений результатам моделирования. Отклонения значений, полученных разными методами, объясняются использованными приближениями, как при получении аналитического выражения, так и при анализе результатов моделирования.

Показано, что термодинамические составляющие коэффициентов термодиффузии сопоставимы с величинами, приведенными на рисунке 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработаны алгоритмы компьютерного моделирования по динамическому методу Монте-Карло диффузии в двухкомпонентных и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных флюидах, являющихся моделями мономолекулярных пленок, интеркаляционных соединений, суперионных проводников, ионных кристаллов, электронов на ловушках и др., с учетом разных типов межчастичного взаимодействия (притяжение либо отталкивание) и взаимодействия с несущей подсистемой [1, 2, 5–8, 10, 14, 15, 20].
2. На основе метода неравновесных статистических ансамблей Зубарева получены выражения для определения коэффициентов термодиффузии однокомпонентного решеточного флюида для двух моделей (с учетом и без учета неоднородности температурного поля в межузельных позициях). В приближении, когда эффектами памяти можно пренебречь, коэффициент термодиффузии выражен только через равновесные характеристики решеточного газа – его температуру, химический потенциал и двух- и трехузловые вероятности распределения частиц и вакансий и тривиальный частотный фактор изолированной частицы. Показано, что отношение коэффициентов термо- и химической диффузии существенно возрастает по мере приближения к критической точке фазового перехода решеточная жидкость – решеточный газ вследствие соответствующего уменьшения термодинамического фактора, и, таким образом, при околоскритических условиях термодиффузия является значительно более эффективным механизмом массопереноса по сравнению с обычной диффузией, подверженной критическому замедлению. Установле-

но, что в решеточных флюидах вклады как в энергию активации проводимости, так и в теплоту переноса от взаимодействия лабильных частиц с несущей подсистемой и между собой оказываются примерно одинаковыми, что объясняет экспериментально наблюдаемое примерное равенство энергий активации и теплот переноса в суперионных проводниках. Экспериментально наблюдаемое сильное увеличение коэффициента $Sore$ при приближении к критической температуре объяснено соответствующим уменьшением термодинамического фактора [2–4].

3. Получены статистико-механические выражения для кинетических коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного флюида. Исследовано влияние типа межчастичного взаимодействия и взаимодействия с подложкой на диффузионные свойства решеточного флюида. Дана оценка вклада эффектов памяти и предложены выражения, учитывающие эти эффекты. Установлено, что на квадратной решетке при повышении решеточной концентрации менее подвижного компонента до примерно 0,5 значения коэффициентов диффузии компонентов сближаются, что объясняется образованием перколяционной фазы менее подвижного компонента. Сформулирована гипотеза подобия, согласно которой коэффициенты диффузии двух- и трехмерных систем одинаковы при одинаковых приведенных температурах и прочих равных условиях [5, 7–9, 12, 16–24, 26].
4. Разработана методика определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде на основе термодинамических и статистико-механических соотношений и компьютерного моделирования по методу Монте-Карло, приведены примеры вычисления коэффициентов термодиффузии. Проведена оценка точности полученных статистико-механических соотношений посредством сопоставления следующих на их основе результатов с данными компьютерного моделирования по методу Монте-Карло [11, 13, 15, 25].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Основу практической значимости полученных результатов составляет широкое применение решеточных моделей в различных областях физики конденсированного состояния вещества. Проведенное исследование может служить основой для изучения в рамках модели решеточного флюида ряда технологически важных физико-химических процессов в конденсированных средах, таких как адсорбция, десорбция, каталитические реакции, разделение и очистка веществ, рост пленок и кристаллов, диффузия атомов и ионов в молекулярных и ионных кристаллах и стеклах и т.п. Кроме того, полученные результаты допускают обобщение на иные типы систем, например, магнитные и биологические.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах

- 1 Бокун, Г.С. Компьютерное моделирование неоднородных решеточных систем / Г.С. Бокун, Д.В. Гапанюк, В.С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат науки и информ. – 2001. – Вып. IX. – С. 27–31.
- 2 Вихренко, В.С. Компьютерное моделирование термодиффузии в твердых телах и на их поверхностях / В.С. Вихренко, Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат науки и информ. – 2002. – Вып. X. – С. 40–46.
- 3 Thermal diffusion of interacting lattice gases / V.S. Vikhrenko, G.S. Bokun, D.V. Gapanjuk and Y.G. Groda // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 157, № 1/4. – P. 221–226.
- 4 Гапанюк, Д.В. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование эффекта Соре в решеточных системах / Д. В. Гапанюк, В.С. Вихренко // НИРС 2002: сборник науч. работ студентов высших учебных заведений Респ. Беларусь. – Минск, 2003. – С. 381–385.
- 5 Бокун, Г.С. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах / Г.С. Бокун, В.С. Вихренко, Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. наук и информ. – 2003. – Вып. XI. С. 63–68.
- 6 Грода, Я.Г. Моделирование по методу Монте-Карло двухкомпонентных решеточных систем / Я.Г. Грода, Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 73–78.
- 7 Гапанюк, Д.В. Моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах при различающихся энергиях связи с подложкой / Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. наук и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 32–36.
- 8 Гапанюк, Д.В. Коэффициенты диффузии двухкомпонентного решеточного газа с межчастичным отталкиванием и отличающимися энергиями взаимодействия компонентов с подложкой / Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 36–38.
- 9 Statistical mechanical description and Monte Carlo simulation of diffusion in two-component lattice systems / G.S. Bokun, D.V. Gapanjuk, Ya.G. Groda, V.S. Vikhrenko // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, № 7/8. – P. 1725–1731.
- 10 Гапанюк, Д.В. Компьютерное моделирование диффузии трехмерного двухкомпонентного решеточного газа / Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 68–70.
- 11 Гапанюк, Д.В. Термодиффузия в двухкомпонентной решеточной модели / Д.В. Гапанюк, В.С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 48–52.
- 12 Гапанюк, Д.В. Анализ результатов моделирования диффузии в двухкомпонентных системах на основе аналитических соотношений /

Д.В. Гапанюк // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2008. – Вып. XV. – С. 42–45.

- 13 Гапанюк, Д.В. Термодиффузия в двухкомпонентном решеточном флюиде / Д.В. Гапанюк, В.С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2009. – Вып. XVI. – С. 33–35.

Материалы конференций

- 14 Гапанюк, Д.В. Компьютерное моделирование термодиффузии / В.С. Вихренко, Д.В. Гапанюк // Компьютерное моделирование в естественных и технических науках: материалы IV Всероссийской научной интернет-конференции, апрель–май 2002 г. / Гл. ред. А.А. Арзамасцев. – Тамбов: ИМФИ ТГУ, 2002. – Вып. 15. – С. 56–57.
- 15 Гапанюк, Д.В. Диффузия и термодиффузия в двухкомпонентных решеточных системах / Д.В. Гапанюк, В.С. Вихренко // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф: в 3 т., Минск, 23–26 окт. 2007 г. / ИФТТИП. – Минск: Изд. центр БГУ, 2007. – Т. 3 – С. 243–246.

Тезисы докладов

- 16 Statistical mechanics calculation versus computer simulation of lattice gas kinetic characteristics: Memory and cross effects / V.S. Vikhrenko, G.S. Bokun, Y.G. Groda, D.V. Gapanjuk // Computer Simulation of Surfaces and Interfaces: abstracts of the NATO ASI Conference, Albena, Bulgaria, 09–20 September 2002 / Eds. B. Duenweg, D.P. Landau, A.I. Milchev. – Albena, 2002. – P. 62.
- 17 Статистико-механическое описание и моделирование по методу Монте-Карло диффузии в двухкомпонентных решеточных системах / Г.С. Бокун, Д.В. Гапанюк, Я.Г. Грода, В.С. Вихренко // Актуальные проблемы физики твердого тела: Тез. докл. Междунар. науч. конф. к 40-летию его основателя акад. Н.Н. Сироты, Минск, 4–6 ноября 2003 г. / Отв. ред. Н.М. Олехнович. – Минск: Изд. центр БГУ, 2003. – С. 124.
- 18 Statistical mechanical description and Monte Carlo simulation of diffusion in two-component lattice systems / V.S. Vikhrenko, G.S. Bokun, D.V. Gapanjuk, Ya.G. Groda // Electrochemistry of electroactive materials: abstracts of the international workshop WEEM-2003, Bad Herrenalb, Germany, 22–27 July 2003 / Ed. M.A. Vorotyntsev. – Bad-Herrenalb, 2003. – P. P34.
- 19 Thermodynamic and memory aspects of diffusion in two-component lattice gases / G.S. Bokun, D.V. Gapanjuk, Ya.G. Groda, V.S. Vikhrenko // Systems with fast ionic transport: abstracts of the 7th international symposium (ISSFIT), Bled, Slovenia, 5–9 May 2004 / National Institute of Chemistry, Ljubljana; Organizing Committee J. Jamnik. – Bled, 2004. – P. 48.
- 20 Вихренко, В.С. Компьютерное моделирование термодинамических и структурных характеристик двухкомпонентного решеточного газа В.С. Вихренко, Д.В. Гапанюк, Я.Г. Грода // The problems of solvation

- and complex formation in solution: Abstracts of the IX international conference, Plyos, Russia, 28 June – 2 July 2004 / Оргкомитет А.М. Кутепов [и др.]. – Plyos, 2004. – P. 244.
- 21 Диффузия в сверхкритических двухкомпонентных решеточных системах / Г.С. Бокун, В.С. Вихренко, Д.В. Гапанюк, Я.Г. Грода // The Problems of Solvation and Complex Formation in Solution: Abstracts of the IX International Conference, Plyos, Russia, 28 June – 2 July 2004 / Оргкомитет А.М. Кутепов [и др.]. – Plyos, 2004. – P. 243.
- 22 Mass transport in intercalation compounds / G.S. Bokun, Ya.G. Groda, D.V. Gapanjuk, V.S. Vikhrenko // Physics of liquid matter: modern problems: abstracts of the 3rd international conference, Kyiv, Ukraine, 27–31 May 2005 / T. Shevchenko Kyiv National University; Eds. L.A. Bulavin. – Kyiv, 2005. – P. 60.
- 23 Equilibrium and diffusion properties of lattice gas systems / V. Vikhrenko, G. Bokun, D. Gapanjuk, Y. Groda, R. Lasovsky // Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications: Book of abstracts of the Annual Conference in Ukraine, Lviv, Ukraine, 28–30 August 2005 / Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine; Organizing Committee I.M. Mryglod [et. al.] – Lviv, 2005. – P. 81.
- 24 Вихренко, В.С. Уравнения состояния интеркаляционных систем и их использование при исследовании равновесных и транспортных характеристик / В.С. Вихренко, Я.Г. Грода, Д.В. Гапанюк // Уравнения состояния вещества: тезисы XXI международной конференции, Эльбрус, 1–6 марта 2006 г. / Под ред. В.Е. Фортова [и др.]. – Эльбрус, 2006. – С. 43–44.
- 25 Vikhrenko, V.S. Peculiarities of thermal diffusion in two-component lattice fluids / V.S. Vikhrenko, D.V. Gapanjuk // The problems of solvation and complex formation in solution: Abstracts of the X international conference, Suzdal, Russia, 1–6 July 2007 / Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences; Eds. Yu.D. Tretyakov and A.G. Zakharov. – Suzdal, 2007. – P. 27–28.
- 26 Argyrakis, P. Interplay of component mobilities in two-component lattice fluids / P. Argyrakis, D.V. Gapanjuk, V.S. Vikhrenko // Physics of liquid matter: modern problems: Abstracts of the 4th International Conference, Kyiv, 23–26 May 2008 / T. Shevchenko Kyiv National University; Eds. L.A. Bulavin. – Kyiv, 2008. – P. 94.



РЭЗЮМЭ

Гапанюк Дзмітрый Уладзіміравіч

Працэсы дыфузіі і тэрмадыфузіі ў адна- і двухкампанентных рашотачных сістэмах: статыстыка-механічны падыход

Ключавыя словы: рашотачны флюід, асноўнае кінетычнае раўнанне, метад нераўнаважных статыстычных ансамбляў, метад Монтэ-Карла, двухкампанентныя сістэмы, дыфузія, тэрмадыфузія, эфекты памяці, кінетычныя каэфіцыенты, функцыя размеркавання, хімічны патэнцыял.

Мэта работы – распрацоўка мікраскапічных метадаў апісання працэсаў дыфузіі і тэрмадыфузіі ў адна- і двухкампанентных рашотачных флюідах і вывучэнне на іх аснове тэрмадынамічных і кінетычных характарыстак такіх флюідаў.

Для дасягнення пастаўленых у дысертацыі мэт выкарыстоўваліся статыстыка-механічныя метады і кампутарнае мадэляванне па метадзе Монтэ-Карла.

У выніку праведзеных у дысертацыі даследаванняў распрацаваны алгарытмы кампутарнага мадэлявання па дынамічным метадзе Монтэ-Карла працэсаў дыфузіі ў двухкампанентных і тэрмадыфузіі ў адна- і двухкампанентных рашотачных сістэмах.

Атрыманы статыстыка-механічныя выразы для каэфіцыентаў тэрмадыфузіі аднакампанентнага рашотачнага флюіду. Паказана, што пры калякрытычных умовах тэрмадыфузія з'яўляецца значна больш эфектыўным механізмам масапераносу ў параўнанні са звычайнай дыфузіяй, схільнай крытычнаму запаволенню.

Атрыманы статыстыка-механічныя выразы для кінетычных каэфіцыентаў дыфузіі двухкампанентнага рашотачнага флюіду. Дадзена ацэнка ўкладу эфектаў памяці і прапанаваны выразы, якія ўлічваюць гэтыя эфекты. Сфармулявана гіпотэза падабенства для двух- і трохмерных сістэм.

Распрацавана метадыка вызначэння каэфіцыентаў тэрмадыфузіі ў двухкампанентным рашотачным флюідзе на аснове тэрмадынамічных і статыстыка-механічных суадносін і кампутарнага мадэлявання па метадзе Монтэ-Карла.

Праведзенае даследаванне можа служыць асновай для вывучэння ў рамках мадэлі рашотачнага флюіду шматлікіх тэхналагічна важных фізіка-хімічных працэсаў у кандэнсаваных асяроддзях, такіх як адсорбцыя, дэсорбцыя, каталітычныя рэакцыі, падзел і ачыстка рэчываў, рост плёнак і крышталяў, дыфузія атамаў і іёнаў у малекулярных і іённых крышталях і шклах і г. д.

РЕЗЮМЕ

Гапанюк Дмитрий Владимирович

Процессы диффузии и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных системах: статистико-механический подход

Ключевые слова: решеточный флюид, основное кинетическое уравнение, метод неравновесных статистических ансамблей, метод Монте-Карло, двухкомпонентные системы, диффузия, термодиффузия, эффекты памяти, кинетические коэффициенты, функция распределения, химический потенциал.

Цель работы – разработка микроскопических методов описания процессов диффузии и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных флюидах и изучение на их основе термодинамических и кинетических характеристик таких флюидов.

Для достижения поставленных в диссертации целей использовались статистико-механические методы и компьютерное моделирование по методу Монте-Карло.

В результате проведенных в диссертации исследований разработаны алгоритмы компьютерного моделирования по динамическому методу Монте-Карло процессов диффузии в двухкомпонентных и термодиффузии в одно- и двухкомпонентных решеточных системах.

Получены статистико-механические выражения для определения коэффициентов термодиффузии однокомпонентного решеточного флюида. Показано, что при околоскритических условиях термодиффузия является значительно более эффективным механизмом массопереноса по сравнению с обычной диффузией, подверженной критическому замедлению.

Получены статистико-механические выражения для кинетических коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного флюида. Дана оценка вклада эффектов памяти и предложены выражения, учитывающие эти эффекты. Сформулирована гипотеза подобия для двух- и трехмерных систем.

Разработана методика определения коэффициентов термодиффузии в двухкомпонентном решеточном флюиде на основе термодинамических и статистико-механических соотношений и компьютерного моделирования по методу Монте-Карло.

Проведенное исследование может служить основой для изучения в рамках модели решеточного флюида многих технологически важных физико-химических процессов в конденсированных средах, таких как адсорбция, десорбция, каталитические реакции, разделение и очистка веществ, рост пленок и кристаллов, диффузия атомов и ионов в молекулярных и ионных кристаллах и стеклах и т.п.

SUMMARY

Gapanjuk Dmitry Vladimirovich

Diffusion and thermodiffusion processes in one- and two-component lattice systems: statistical mechanics approach

Keywords: lattice fluid, master equation, non-equilibrium statistical ensembles method, Monte-Carlo method, two-component systems, diffusion, thermodiffusion, memory effects, kinetic coefficients, distribution function, chemical potential.

The purpose of the theses is the development of microscopic methods for description of diffusion and thermodiffusion in one- and two-component lattice fluids and investigation of thermodynamic and kinetic characteristics of such fluids on the basis of these methods.

Statistical mechanics methods and Monte-Carlo computer simulations were used to attain the declared purposes.

In the theses the computer simulation algorithms for dynamical Monte-Carlo simulation of diffusion in two-component and thermodiffusion in one- and two-component lattice systems are worked out.

The statistical mechanics expressions for the thermodiffusion coefficient of a one-component lattice fluid are deduced. It is shown that at near critical conditions thermodiffusion is a much more effective mass transport mechanism as compared to chemical diffusion, which is subject to critical slowing down.

The statistical mechanics expressions for the kinetic diffusion coefficients of two-component lattice fluids are derived. The contribution of the memory effects is estimated and the expressions that take into account these effects are proposed. The similarity hypothesis for diffusion coefficients of two- and three-dimensional systems is formulated.

The procedure for calculating the thermodiffusion coefficients of two-component lattice fluids is developed on the basis of the statistical mechanics expressions and Monte-Carlo computer simulations.

The results of the study can be considered as a basis for investigating in the framework of lattice models numerous technologically important processes in condensed such as adsorption, desorption, catalytic reactions, separation and purification of substances, film and crystal grows, diffusion of atoms and ions in molecular and ionic crystals and gasses and so on.

Научное издание

Гапанюк Дмитрий Владимирович

**ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИФФУЗИИ В ОДНО-
И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ:
СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Ответственный за выпуск Д. В. Гапанюк

Подписано в печать 02.07.2009. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж 60 экз. Заказ 344.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.