

УДК 531.19

П. Аргиракис, профессор (Университет имени Аристотеля, г. Салоники, Греция);
Я. Г. Грода, канд. физ.-мат. наук; С. В. Дубинин, аспирант

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА
НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ ДИНАМИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ**

Diffusion properties of lattice gases with attractive and repulsive interaction between nearest neighbors on dynamically disordered square lattices are investigated. The results of analytical calculation for the jump diffusion coefficient are compared with Monte-Carlo simulation data. It is shown that the represented early Zhadov's-type expression for the jump diffusion coefficient can be used to calculate the diffusion coefficient of dynamic disordered system with attractive and repulsive interparticle interaction. The tracer diffusion coefficients of the study systems were calculated with help analytical expression for the correlation factor of the Langmuir lattice gas on the ordered lattice. Results for the diffusion coefficient coincide within a few per cent with Monte-Carlo simulation data.

Введение. При изучении процессов переноса особый интерес представляют диффузия и электропроводность неупорядоченных сред, подобных аморфным твердым телам и жидкостям [1, 2]. Одним из простейших способов описания неупорядоченных систем является использование решеточной модели барьеров, в которой величины межузельных барьеров зависят от положения узлов и, в общем случае, от времени [3–6]. При этом различают динамически и статически неупорядоченные системы, в которых величина межузельного барьера зависит или не зависит от времени соответственно.

Проведенное ранее рассмотрение диффузионных процессов в решеточном газе показало, что для вычисления коэффициента диффузии решеточного газа на динамически неупорядоченной решетке при равномерном распределении барьеров может использоваться соотношение следующего вида:

$$D_j = D_0 \exp(-\beta \epsilon_0) \times \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0) \frac{\sinh(\beta \delta \epsilon)}{\beta \delta \epsilon}, \quad (1)$$

здесь

$$D_0 = \frac{z a^2}{2d} \nu, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

где z – число ближайших соседей; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства; ν – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; ϵ_0 – средняя величина межузельного барьера; μ , c – равновесное значение химического потенциала системы и концентрации

частиц соответственно; $P(0; 0)$ – вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными; $\delta \epsilon$ – максимальное отклонение высоты энергетического барьера ϵ_{ij} от среднего значения:

$$\epsilon_0 - \delta \epsilon \leq \epsilon_{ij} \leq \epsilon_0 + \delta \epsilon. \quad (3)$$

Полученное соотношение (1) представляет собой обобщение соотношения Жданова для кинетического коэффициента диффузии решеточного газа на упорядоченной решетке [7] на случай неупорядоченной системы. Входящие в него равновесные значения химического потенциала и функции вероятности могут быть вычислены с помощью диаграммного приближения [8]. Проведенное сопоставление результатов аналитических расчетов и компьютерного моделирования системы по методу Монте-Карло показало, что соотношение (1) в сочетании с диаграммным приближением позволяет определять диффузионные характеристики системы с точностью, не уступающей точности моделирования как в случае невзаимодействующего решеточного газа на одно- [9] и двухмерной плоской квадратной [10] решетке, так и при наличии взаимодействия между частицами для одномерных систем [11].

При статической неупорядоченности на квадратной решетке с равновероятным распределением энергетических барьеров кинетический коэффициент диффузии может быть определен, как показано в [12], с помощью соотношения

$$D_j = D_0 \exp(-\beta \epsilon_0) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0). \quad (4)$$

Также было показано [10, 12], что как в случае статической, так и динамической неупорядоченностей для определения одночастичного коэффициента диффузии меченых атомов для невзаимо-

действующего решеточного газа на неупорядоченной квадратной решетке может быть использовано выражение для корреляционного фактора, полученное для упорядоченных систем [13]:

$$f_i(c) = 1 - \frac{2c}{6 - c - \xi(2 - c)}, \quad (5)$$

где $\xi = 10\,440/9443$.

В настоящей работе рассмотрено применение соотношения (1) для описания диффузии решеточного газа с межчастичным взаимодействием на динамически неупорядоченной плоской квадратной решетке и изучено влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства данной системы.

1. Алгоритм моделирования и параметры модели. Для моделирования диффузионных процессов в рассматриваемых системах может быть использован описанный в работе [9] модифицированный алгоритм Метрополиса [14]. В рамках данного алгоритма случайным образом выбирается узел i , занятый частицей. После этого, также случайно, выбирается направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов j . Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него, очевидно, невозможен. Тем не менее попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него осуществляется с вероятностью

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp\{-\beta[\varepsilon_0 + \delta\varepsilon_{ij} - Js]\}, \quad (6)$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, смысл которого состоит в определении вероятности, равной 1, для наиболее энергетически выгодного перехода частицы; $\delta\varepsilon_{ij}$ – случайная добавка к высоте межузельного барьера; s – число ближайших соседей частицы, находящейся в начальном узле i . Очевидно, что в случае решеточного газа с притяжением ближайших соседей $P_0 = 1$, а для системы с отталкиванием $-P_0 = \exp(3\beta J)$.

Если $P_r > P_{ij}$, где P_r – случайное число из диапазона $[0; 1]$, то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры n раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка с периодическими граничными условиями, содержащая $32 \times 32 = 1024$ решеточных узлов. Процедура моделирования состояла из 50 000 МКШ. Дополнительно первые 10 000 МКШ отводились на эквализацию системы и не учитывались в дальнейшем. Конечный результат получался путем усреднения 1 000 полученных таким образом траекторий.

Как отмечено выше, моделирование было выполнено для системы с притяжением ($J = -1$) и отталкиванием ($J = +1$) ближайших соседей. При этом использовалась система единиц, в

которой $k_B = 1$ и $T_c = 0,567$. Средняя высота энергетического барьера ε_0 и максимальное отклонение от этой величины $\delta\varepsilon$ принимались равными 0,5. Нетрудно заметить, что равенство величин ε_0 и $\delta\varepsilon$ приводит к тому, что высота межузельного барьера изменяется от 0 до 1.

Анализ результатов моделирования показал, что зависимость от времени среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы является линейной. Это позволяет оценить кинетический коэффициент диффузии и коэффициент диффузии меченых атомов путем аппроксимирования данных зависимостей функциями вида

$$\langle R^2 \rangle = D_j t + a, \quad \langle R^2 \rangle = D_r t + b, \quad (7)$$

где D_j , D_r – кинетический коэффициент диффузии и коэффициент диффузии меченых атомов соответственно.

2. Коллективная диффузия частиц. На рис. 1 и 2 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа соответственно с притяжением и отталкиванием ближайших соседей на динамически неупорядоченной квадратной решетке. Здесь же проводится сопоставление результатов моделирования с результатами аналитических расчетов согласно соотношению (1). При этом, как было отмечено выше, входящие в это соотношение равновесные значения химического потенциала и функции вероятности определяются с помощью диаграммного приближения [8, 15].

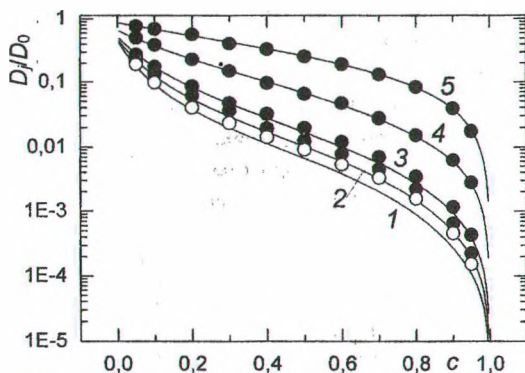


Рис. 1. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением ближайших соседей на динамически неупорядоченной плоской квадратной решетке. Точками представлены результаты моделирования, сплошной линией – результаты аналитических расчетов согласно соотношению (1):

$$1 - T/T_c = 0,95; \quad 2 - T/T_c = 1,05; \\ 3 - T/T_c = 1,20; \quad 4 - T/T_c = 2,00; \quad 5 - T/T_c = 6,00$$

Проведенное сопоставление результатов показало, что для системы с притяжением между частицами, как и в случае невзаимодействующего решеточного газа [10], соотношение (1) в со-

четании с диаграммным приближением позволяет с высокой точностью оценить кинетический коэффициент диффузии. Фактически различия между этими двумя подходами проявляются лишь в ближайшей окрестности критической точки ($T = 0,95$ и $1,05$, кривые 1 и 2 соответственно на рис. 1) и по величине не превышают погрешность моделирования. При этом следует отметить, что аналитические вычисления при температуре ниже критической отвечают нестабильным однофазным состояниям. Однако эта нестабильность достаточно слабая и позволяет получать разумное соответствие между результатами различных методов [16]. В то же время для систем с отталкиванием существенные различия между результатами моделирования и аналитического рассмотрения наблюдаются уже при температуре $T = 1,20$, где моделирование показывает заметное снижение кинетического коэффициента диффузии (рис. 2).

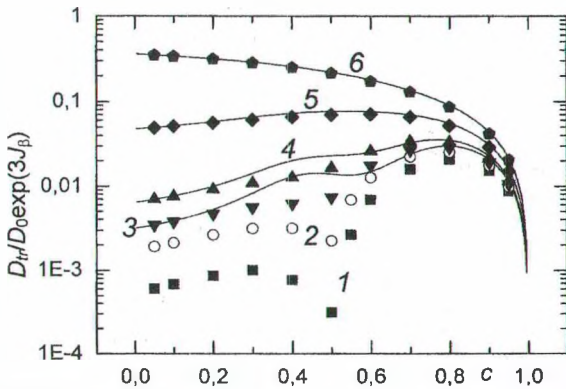


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей:
1 - $T/T_c = 0,80$; 2 - $T/T_c = 0,95$; 3 - $T/T_c = 1,05$;
4 - $T/T_c = 1,20$; 5 - $T/T_c = 2,00$; 6 - $T/T_c = 6,00$

Такое поведение кинетического коэффициента диффузии может быть объяснено тем, что соотношение (1), как и соотношение Жданова (4), является, по сути, приближенным выражением для коэффициента кинетической диффузии, в котором не учитываются эффекты памяти [16]. В то же время специфическим свойством системы с отталкиванием ближайших соседей является наличие в ней при температуре ниже критической упорядоченной $c(2 \times 2)$ -фазы, в которой частицы при концентрации 0,5 располагаются по решетке в шахматном порядке (с точностью до тепловых флуктуаций). Очевидно, что миграция частиц в такой упорядоченной фазе затруднена, что и проявляется в снижении коэффициента диффузии, а отдельные прыжки частицы сильно коррелированы, т. е. влияние эффектов памяти на миграцию частиц существенно.

Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры для системы с притяжением между части-

цами (рис. 3) является приблизительно линейной, что позволит оценить энергию активации – среднюю величину барьера, преодолеваемого частицей.

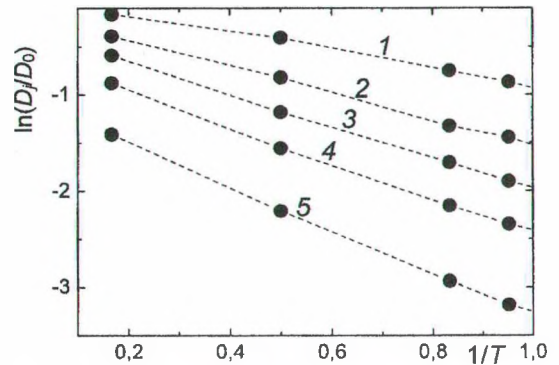


Рис. 3. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением ближайших соседей от обратной температуры:
1 - $c = 0,10$; 2 - $c = 0,30$; 3 - $c = 0,50$;
4 - $c = 0,70$; 5 - $c = 0,90$

Зависимость энергии активации от концентрации представлена на рис. 4. Анализ данной зависимости показывает, что высота активационного барьера монотонно увеличивается с ростом концентрации частиц. Такое поведение зависимости может быть объяснено тем, что с ростом числа частиц на решетке увеличивается, во-первых, число решеточных узлов, занятых частицами, а значит, недоступных для перехода в них других частиц, а во-вторых, усиливается влияние межчастичного взаимодействия на миграцию частиц – в системе с притяжением между частицами следует учитывать тот факт, что частица, взаимодействующая с большим числом других частиц, является более связанной и ее диффузия затруднена.

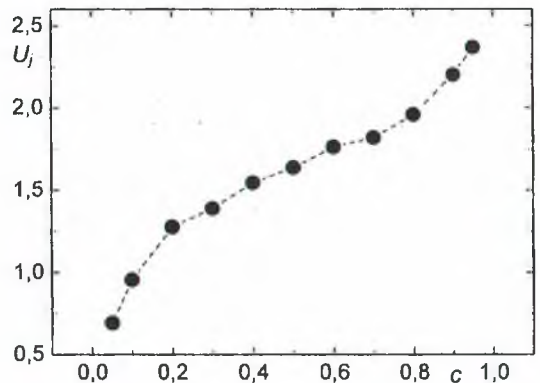


Рис. 4. Зависимость от концентрации энергии активации кинетической диффузии для решеточного газа с притяжением ближайших соседей

Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры для системы с отталкиванием представлена на рис. 5.

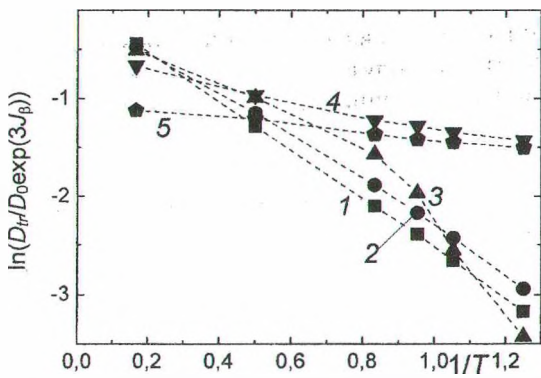


Рис. 5. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей от обратной температуры:

1 – $c = 0,10$; 2 – $c = 0,30$; 3 – $c = 0,50$;
4 – $c = 0,70$; 5 – $c = 0,90$

Данная зависимость носит ярко выраженный аррениусовский характер. Существенно неаррениусовское поведение имеет место лишь при температуре ниже критической для концентрации 0,5, т. е. в области существования в системе упорядоченной $c(2 \times 2)$ -фазы и связанным с ней резким снижением коэффициента диффузии. Результаты оценки средней энергии активации системы представлены на рис. 6. Как и следовало ожидать, при концентрации 0,5 имеет место резкое возрастание активационного барьера.

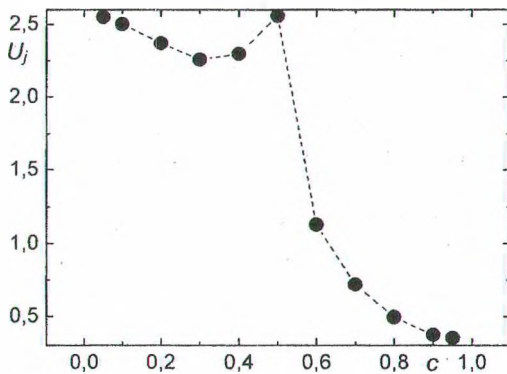


Рис. 6. Зависимость от концентрации энергии активации кинетической диффузии для решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей

3. Диффузия меченых атомов. Как было отмечено выше, в ходе компьютерного моделирования системы по методу Монте-Карло наряду с кинетическим коэффициентом диффузии по среднему квадрату смещения отдельных частиц может быть определен и коэффициент диффузии меченых атомов. Два этих коэффициента связаны друг с другом соотношением Даркена [13]:

$$D_{ir} = f_t(c)D_j, \quad (8)$$

где $f_t(c)$ – корреляционный фактор. При этом проведенное ранее моделирование [9] показало, что в случае невзаимодействующего решеточ-

ного газа на неупорядоченной решетке для корреляционного фактора может с успехом применяться соотношение (5).

На рис. 7 и 8 представлены определенные при различных температурах зависимости от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов для решеточного газа с притяжением и отталкиванием между частицами соответственно. Анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что, как и в случае коллективной кинетической диффузии, соотношение (1) в сочетании с диаграммным приближением и корреляционным фактором вида (5) вполне пригодно для изучения диффузионных свойств систем с притяжением между частицами и систем с отталкиванием при достаточно высокой температуре. Для последнего типа систем при близости температуры решеточного газа к критической наблюдается заметное качественное расхождение результатов. Как и ранее в аналитических расчетах не удается воспроизвести характерную особенность зависимости – резкое снижение коэффициента диффузии при $c = 0,5$.

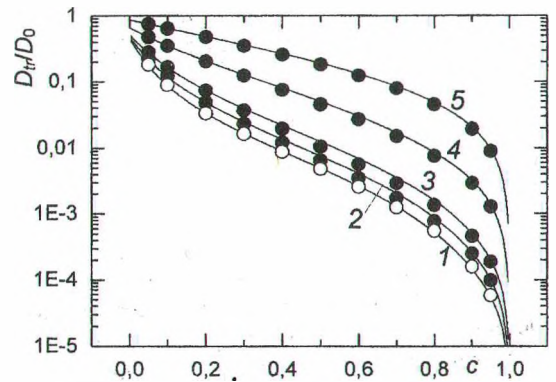


Рис. 7. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов решеточного газа с притяжением ближайших соседей: 1 – $T/T_c = 0,95$; 2 – $T/T_c = 1,05$; 3 – $T/T_c = 1,20$;
4 – $T/T_c = 2,00$; 5 – $T/T_c = 6,00$

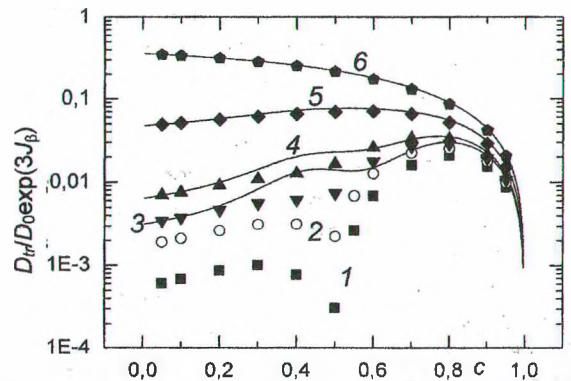


Рис. 8. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей: 1 – $T/T_c = 0,80$; 2 – $T/T_c = 0,95$; 3 – $T/T_c = 1,05$;
4 – $T/T_c = 1,20$; 5 – $T/T_c = 2,00$; 6 – $T/T_c = 6,00$

Можно также отметить, что переход к рассмотрению одночастичной диффузии положительным образом сказался на точности результатов аналитических расчетов при температурах, близких к критической, – отличия между результатами аналитических расчетов и компьютерного моделирования практически отсутствуют.

В целом можно отметить, что одночастичные и коллективные свойства систем не отличаются с качественной точки зрения. Как и в случае кинетической диффузии, в зависимости логарифма коэффициента диффузии меченых атомов от обратной температуры наблюдаются незначительные отклонения от линейного закона для систем с притяжением и существенное нелинейное поведение для систем с отталкиванием при $c = 0,5$. Зависимости энергии активации от концентрации также подобны как с качественной, так и количественной точек зрения.

Заключение. Сопоставление результатов компьютерного моделирования и аналитических расчетов показало, что соотношение (1) в сочетании с диаграммным приближением может использоваться для изучения диффузионных свойств взаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной плоской квадратной решетке. При этом получаемые с его помощью результаты не уступают по точности результатам компьютерного моделирования диффузионных процессов в решеточном газе по методу Монте-Карло для систем с притяжением между ближайшими соседями. В случае систем с отталкиванием имеющее место расхождение результатов обусловлено тем, что соотношение (1) получено в пренебрежении влиянием эффектов памяти на диффузионные свойства системы, тогда как влияние этих эффектов на миграцию частиц в данных системах является существенным ввиду наличия в ней при температуре ниже критической упорядоченной фазы.

Литература

1. Weiss, G. H. Random walks: theory and selected applications / G. H. Weiss, R. J. Rubin // *Adv. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 52. – P. 363–475.
2. Havlin, S. Diffusion in disordered media / S. Havlin, D. Ben-Avraham // *Adv. Phys.* – 1987. – Vol. 36. – P. 695–798.
3. Avramov, I. Diffusion in a random medium: A Monte Carlo study / I. Avramov, A. Milchev, P. Argyrakis // *Phys. Rev. E* – 1993. – Vol. 47, № 4. – P. 2303–2307.
4. Dependence of the diffusion coefficient on the energy distribution of random barriers / P. Argyrakis [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1995. – Vol. 52, № 4. – P. 3623–3631.

5. Effect of temperature on biased random walks in disordered media / E. Arapaki [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1997. – Vol. 56, № 1. – P. R29–R31.

6. Biased random walk in energetically disordered lattices / I. Avramov [et al.] // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 58, № 3. – P. 2788–2795.

7. Zhdanov, V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model / V. P. Zhdanov // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13–L17.

8. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // *Phys. Let. A.* – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.

9. Грода, Я. Г. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на одномерной неупорядоченной решетке / Я. Г. Грода, В. С. Вихренко // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 21–25.

10. Грода, Я. Г. Одночастичная и коллективная диффузия невзаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной плоской квадратной решетке / Я. Г. Грода // *Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 6–8 июня 2006 г. / БГТУ.* – Минск, 2006. – С. 235–236.

11. Вихренко, В. С. Влияние характера межчастичного взаимодействия на диффузионные свойства решеточного газа на динамически неупорядоченной одномерной решетке / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода // *Современные проблемы физики – 2006: материалы конференции молодых ученых и специалистов, Минск, 21–23 июня 2006 г. / Ин-т физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси.* – Минск, 2006. – С. 103–108.

12. Аргиракис, П. Диффузия невзаимодействующего решеточного газа на двухмерной статически неупорядоченной решетке / П. Аргиракис, Е. Арапаки, Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 26–28.

13. Lattice-gas theory of collective diffusion in adsorbed layers / A. Danani [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B.* – 1997. – Vol. 11, № 19. – P. 2217–2279.

14. Uebing, C. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. Gomer // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95, № 10. – P. 7626–7652.

15. Грода, Я. Г. Обобщение диаграммного приближения на случай решеточных систем с отталкиванием ближайших соседей / Я. Г. Грода // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2005. – Вып. XIII. – С. 39–43.

16. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // *Physica A.* – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83–105.