

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ТРЕХМЕРНОГО ДВУХКОМПОНЕНТНОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Computer simulations are used to investigate concentration dependence of kinetic diffusion coefficients in three-dimensional two-component lattice systems of interacting particles that are characterized by different component binding energies with the host. Monte Carlo simulation algorithm is adjusted for peculiarities of the systems considered.

Пространственное перераспределение компонентов в системе контролируется такими явлениями, как диффузия и термодиффузия, которые играют важнейшую роль во многих производственных процессах. Решеточные системы рассматриваются как относительно простые модели реальных объектов, таких, как твердые электролиты, интеркаляционные соединения, адсорбированные слои на поверхности твердых тел и другие. Большое количество работ посвящено исследованию однокомпонентных систем [1–4]. Вместе с тем уже двухкомпонентные системы проявляют качественные отличия в равновесных свойствах и кинетическом поведении, присущие и произвольным многокомпонентным системам [5–7].

Целью данной работы является изучение поведения кинетических коэффициентов диффузии трехмерного двухкомпонентного решеточного газа с межчастичным притяжением и подсчет функций взаимного распределения частиц на решетке.

Компьютерное моделирование проведено для систем с одинаковой и различающейся энергией взаимодействия частиц разных сортов с решеткой. В данной работе рассматривается система  $N$  частиц сортов  $A$  и  $B$  на периодической трехмерной решетке размером  $L \times L \times L$  ( $L = 8$ ) узлов при температуре  $T$  и концентрации компонентов  $c_A$  и  $c_B$ . Потенциалы взаимодействия между частицами соответствующих сортов, являющихся ближайшими соседями, определяются величинами  $J_{AA} = J$ ,  $J_{BB} = J_B J$ ,  $J_{AB} = J_{AB} J$ . Энергии взаимодействия частиц разных сортов с подложкой  $\bar{J}_{A0}$  и  $\bar{J}_{B0}$  различны (при одинаковой энергии взаимодействия частиц разных сортов с подложкой  $\bar{J}_{A0} = \bar{J}_{B0}$ ): для частиц сорта  $B$ , характеризующихся более интенсивным межчастичным взаимодействием ( $J_{BB} > J_{AA}$ ,  $J_B > 1$ ), энергия взаимодействия с подложкой также большая  $\bar{J}_{B0} > \bar{J}_{A0}$  (энергии взаимодействия отрицательны, но здесь указаны их абсолютные значения в единицах  $J$ ).

Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами  $(\alpha, \beta, \gamma)$  ( $1 \leq \alpha \leq L$ ,  $1 \leq \beta \leq L$ ,

$1 \leq \gamma \leq L$ ;  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  – целые числа), в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось до числа частиц  $N = N_A + N_B$ , где  $N_A = [L^3 c_A]$  и  $N_B = [L^3 c_B]$  – числа частиц соответствующих сортов, квадратные скобки означают целую часть числа.

Последующая динамика перемещения частиц по решетке моделировалась в соответствии с основным кинетическим уравнением. Для этого случайным образом выбирался узел  $(\alpha, \beta, \gamma)$  решетки, занятый частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из шести ближайших узлов, выбираемых случайным образом. Если узел был не занят, то вычислялась вероятность перехода частицы:

– если в узле частица сорта  $A$ , то

$$P_1 = \exp \left[ -\frac{J}{k_B T} (S_A + J_{AB} S_B) \right]; \quad (1)$$

– если в узле частица сорта  $B$ , то

$$P_1 = \exp \left[ -\frac{J}{k_B T} (J_{AB} S_A + J_B S_B + J_{B0}) \right], \quad (2)$$

где  $S_A$  и  $S_B$  – число соседних с узлом  $(\alpha, \beta)$  частиц сортов  $A$  и  $B$  соответственно;  $J_{B0} = \bar{J}_{B0} - \bar{J}_{A0}$  – перенормированный потенциал взаимодействия частиц сорта  $B$  с подложкой [7]. Максимальная вероятность перехода ( $P = 1$ ) частицы в вакантный узел будет наблюдаться для частицы сорта  $A$ , если все соседние узлы также будут вакантны.

Вероятность  $P_1$  сопоставлялась со случайной величиной  $0 \leq P \leq 1$ , разыгрываемой при помощи генератора случайных чисел. При  $P_1 \geq P$  переход частицы принимался, в противном случае состояния узлов оставались прежними и осуществлялся переход к анализу следующего узла.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перемещений частиц, равного числу частиц в системе. Затем вычислялся квадрат перемещения частиц соответствующего сорта за шаг. Моделировался ансамбль  $10^3$  траекторий, каждая из которых име-

ли длину  $5 \cdot 10^4$  МКШ, после чего определялось среднее по ансамблю значение квадрата перемещения частиц каждого сорта.

Методика нахождения коэффициентов диффузии по полученным результатам расчета изложена в работе [5]. Моделирование проведено для трехмерных двухкомпонентных систем с одинаковой и отличающейся энергиями взаимодействия компонентов с решеткой на всем диапазоне изменения их концентраций.

На рис. 1 приведены результаты моделирования в области изменения концентраций компонента  $B$  от 0 до 0,65 при значении приведенной температуры  $T/T_c = 1,5$ , выраженной в единицах критической температуры чистого компонента  $A$  ( $k_B T_c = 0,8868J$ ), и значении концентрации компонента  $A$   $c_A = 0,3$ . Параметры взаимодействия приняты равными  $J_B = 1,44$ ,  $J_{AB} = 1,2$  ( $J_{AB} = \sqrt{J_B}$ ),  $J_{B0} = J$ .

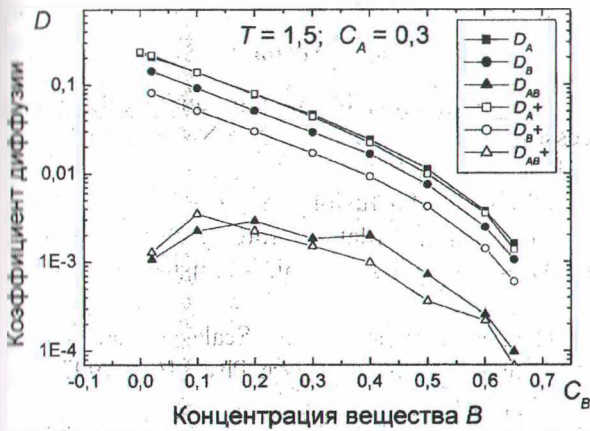


Рис. 1. Зависимости кинетических коэффициентов диффузии от концентраций компонентов:

$$D_A, D_B, D_{AB} - \text{для систем с } \bar{J}_{A0} = \bar{J}_{B0};$$

$$D_{A+}, D_{B+}, D_{AB+} - \text{для систем с } \bar{J}_{A0} < \bar{J}_{B0}$$

Анализируя полученные результаты, отметим, что при увеличении концентрации частиц сорта  $B$  коэффициенты диффузии компонентов сближаются, но не так сильно, как это было в двухмерных системах. Наблюдаемый ранее эффект «захватывания» менее подвижными частицами сорта  $A$  [7], который и определял динамику всей системе, в трехмерных системах наступает при большей суммарной концентрации и является менее заметным.

Сравнивая полученные зависимости для систем с одинаковой и отличающейся энергиями взаимодействия частиц разных сортов с решеткой мы видим, что коэффициенты диффузии для компонента  $A$  ( $D_A, D_{A+}$ ), являющегося более подвижным, не зависят от типа системы. На менее подвижный компонент (сорт  $B$ ) влия-

ние энергии взаимодействия с решеткой оказывает более существенное влияние ( $D_B > D_{B+}$ ) и разность коэффициентов диффузии индивидуальных компонентов увеличилась.

На рис. 2 приведены результаты моделирования коэффициентов диффузии в трехмерных решеточных системах при постоянной суммарной концентрации двух компонентов ( $c_A + c_B = 0,7$ ) и значении приведенной температуры  $T/T_c = 1,5$ .

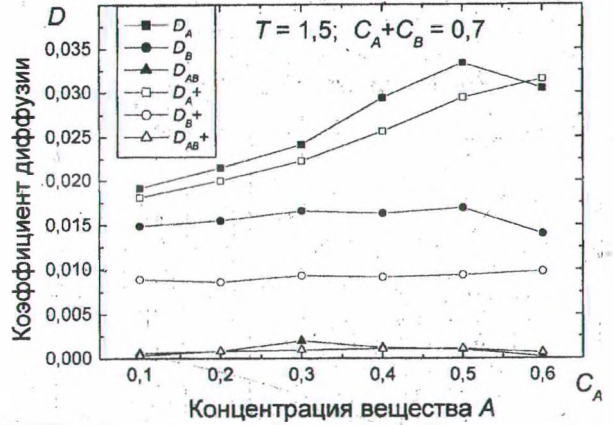


Рис. 2. Зависимости кинетических коэффициентов диффузии при одинаковой суммарной концентрации компонентов:

$$D_A, D_B, D_{AB} - \text{для систем с } \bar{J}_{A0} = \bar{J}_{B0};$$

$$D_{A+}, D_{B+}, D_{AB+} - \text{для систем с } \bar{J}_{A0} < \bar{J}_{B0}$$

Анализируя полученные результаты, отметим, что коэффициенты диффузии компонента  $B$  являются постоянными и не зависят от концентраций частиц обоих сортов в отдельности. Для компонента  $A$  при увеличении его концентрации наблюдается практически линейное увеличение значений коэффициентов диффузии для соответствующего компонента.

Помимо диффузионных характеристик, были исследованы функции взаимного распределения частиц на решетке:

$$\begin{aligned} g_{AA} &= P_{AA} / c_A^2, & g_{BB} &= P_{BB} / c_B^2, \\ g_{00} &= P_{00} / c_0^2, & g_{AB} &= P_{AB} / c_A c_B, \\ g_{A0} &= P_{A0} / c_A c_0, & g_{B0} &= P_{B0} / c_B c_0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $P_{AA}, P_{BB}, P_{00}, P_{AB}, P_{B0}, P_{A0}$  – вероятности нахождения соответствующих пар частиц или вакансий на ближайших узлах решетки;  $c_A, c_B, c_0$  – решеточные концентрации частиц сортов  $A, B$  и свободных узлов соответственно.

Результаты вычислений функций распределения представлены на рис. 3. Из приведенных графиков видно, что функции распределения пар частиц в значительной мере определяются суммарной концентрацией частиц сортов  $A$  и  $B$ .

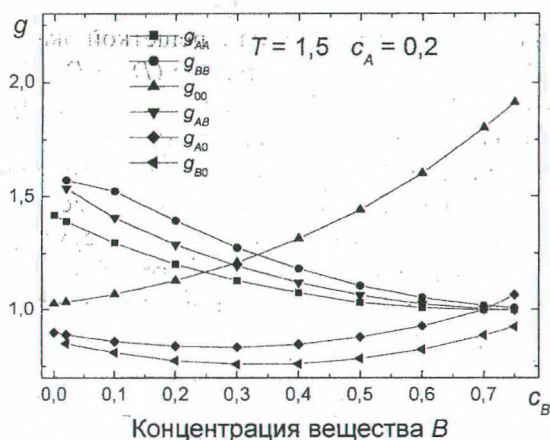


Рис. 3. Функции распределения частиц по системе

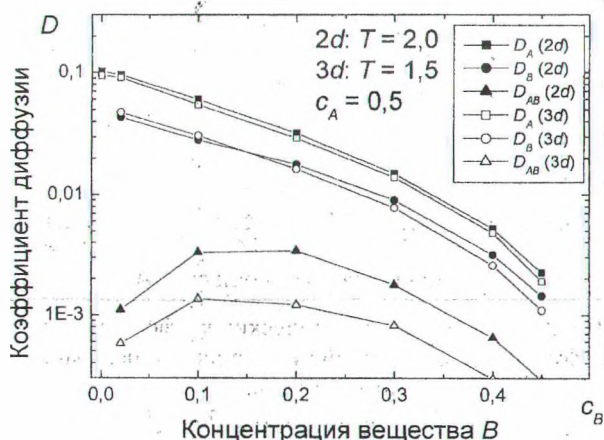


Рис. 4. Сравнение кинетических коэффициентов диффузии для двух-(2d) и трехмерных (3d) систем

Проведем сравнительный анализ алгоритмов программ моделирования для двух- и трехмерных систем с одинаковой энергией взаимодействия частиц разных сортов с решеткой. Вероятность перехода в общем случае представим в следующем виде:

$$P = \exp\left[-\bar{J}\bar{S}/(k_B T)\right], \quad (4)$$

где  $\bar{S}$  – среднее число соседей;  $T$  – температура, выраженная в единицах критической. Для квадратной и кубической решетки известны следующие значения [8]:

$$k_B T_c / J = 0,567 \text{ (кв.)}; k_B T_c / J = 1,128 \text{ (куб.)}. \quad (5)$$

Приравняв показатели экспоненты для двух- и трехмерных систем в соотношении (4), получим

$$\bar{S}_2 / 0,567 T_2 = \bar{S}_3 / 1,128 T_3, \quad (6)$$

где индексы 2 и 3 обозначают значения параметров для двух- и трехмерных систем соответственно. Приняв отношение среднего числа

соседей для двух- и трехмерных систем 4/6, получим следующее соотношение:

$$T_2 / T_3 = 1,326. \quad (7)$$

На основании соотношения (7) можно сформулировать гипотезу подобия: коэффициенты диффузии, полученные в результате моделирования двухмерных систем при  $T_2 = 1,326 T_3$ , будут соответствовать коэффициентам диффузии для трехмерных систем при  $T_3$  и прочих равных условиях. Проверка этой гипотезы представлена на рис. 4.

Таким образом, предлагаемый алгоритм моделирования позволил изучить поведение кинетических коэффициентов диффузии и функций распределения в зависимости от концентрации частиц, взаимодействующих с притяжением, а выдвинутая гипотеза – уменьшить время определения коэффициентов диффузии в трехмерных системах.

### Литература

1. Surface diffusion. Atomic and Collective Processes / Ed. Tringides M. C. – New York: Plenum, 1997.
2. Collective Diffusion on Surfaces: Correlation Effects and Adatom Interactions // Eds. M. C. Tringides and Z. Chvoj. – Amsterdam: Kluwer, 2001.
3. Danani A., Ferrando R., Scalas E. and Torry M. // Internat. Journ. Modern Phys. B. – 1997. – V. 11. – P. 2217.
4. Bokun G. S., Groda Ya. G., Uebing C., Vikhrenko V. S. // Physica A. – 2001. – V. 296. – P. 83.
5. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Гапанюк Д. В. Статистико-механическое описание и компьютерное моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 63.
6. Гапанюк Д. В. Моделирование диффузии в двухкомпонентных решеточных системах при различающихся энергиях связи с подложкой // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 32.
7. Гапанюк Д. В. Коэффициенты диффузии двухкомпонентного решеточного газа с межчастичным отталкиванием и отличающимися энергиями взаимодействия компонентов с подложкой // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 36.
8. Domb C. On the theory of cooperative phenomena in crystals // Adv. Phys. – 1960. – Vol. 9, N 34/35. – P. 149.