

УДК 531.19

Я. Г. Грода, канд. физ.-мат. наук; В. С. Вихренко, профессор

ДИФФУЗИЯ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА НА ОДНОМЕРНОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ

Diffusion properties of noninteracting lattice gases on one-dimensional lattices with static and dynamic disorder are investigated. The expression for the jump diffusion coefficient of the lattice gas on the disordered lattice in terms of effective barrier energies is derived. The results of analytical calculations are compared 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]. Одномерные или квази-одномерные модели представляют интерес в связи с изучением явлений в биологических и макромолекулах с квази-одномерной структурой, нанотрубках и нанонитах. Особенностями данных систем является так называемая аномальная диффузия, при которой зависимость среднего квадрата смещения блуждающей частицы отличается от линейной [3].

В простейшем случае неупорядоченность системы может быть описана в рамках модели решеточного газа путем установления связи между положением и энергией примесной частицы. При таком подходе можно выделить два класса моделей – модели ловушек и модели барьеров. В первом случае различаются энергетические глубины решеточных узлов, а во втором – высоты энергетических барьеров между ними.

Несмотря на относительную схожесть этих моделей, их транспортные свойства существенно отличаются – прежде всего потому, что в модели ловушек переходы частиц между решеточными узлами являются некоррелированными, тогда как в случае модели барьеров такая корреляция присутствует. Различные методы теоретического анализа данных систем. При этом, если для модели ловушек для среднего квадрата смещения частицы могут быть получены аналитические выражения, то в рамках модели барьеров аналогичные результаты в замкнутой форме, как правило, нельзя получить. Последнее обстоятельство делает методы компьютерного моделирования [4–7] наиболее предпочтительными для изучения модели барьеров.

Модель барьеров может быть рассмотрена в динамическом и статическом вариантах. В пер-

вом случае величина межузельного барьера зависит не только от его положения, но и случайным образом изменяется с течением времени, т. е. в процессе моделирования. В статическом варианте модели барьеры «замораживаются» и остаются неизменными.

Ранее для решеточного газа на упорядоченной квадратной решетке был дан строгий статистико-механический вывод выражения для кинетического коэффициента диффузии, определяющего последний через коэффициент диффузии ленгмюровского решеточного газа и равновесные характеристики системы [8]. В дальнейшем было показано, что полученное соотношение применимо для решеточного газа на решетках произвольной геометрии при различных типах межчастичного взаимодействия [9–11].

В настоящей работе дано обобщение упомянутого соотношения на случай решеточного газа на неупорядоченной решетке при равномерном распределении высот барьеров. Также представлены результаты моделирования по методу Монте-Карло процесса диффузии невзаимодействующего решеточного газа на одномерных статически и динамически неупорядоченных решетках и проведено сопоставление результатов аналитического рассмотрения и компьютерного моделирования рассматриваемых систем.

1. Аналитическое выражение для коэффициента диффузии

В работе [8] было показано, что, пренебрегая влиянием эффектов памяти и пространственной дисперсии в случае решеточной системы, в которой возможны переходы только между ближайшими узлами, для кинетического коэффициента диффузии может быть записано следующее соотношение:

$$D_j = \frac{zwa^2}{2d}, \quad w = c^{-1} \langle w_{ij} n_j (1 - n_i) \rangle, \quad (1)$$

где z – число ближайших соседей; w – средняя вероятность перехода частицы; d – размерность пространства; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); c – концентрация частиц; $n_{i(j)}$ – число заполнения для $i(j)$ -го узла ($n_{i(i)} = 1$ – узел занят частицей, $n_{i(i)} = 0$ – узел вакантен); w_{ij} – частота перескока частицы из узла j в узел i :

$$w_{ij} = \nu \exp(\beta(u_j - \varepsilon_{ij})), \quad u_j = \sum_{k(j)} J_{jk} n_k. \quad (2)$$

Суммирование в (2) выполняется по всем ближайшим соседям узла j ; $J_{jk} = J$ – энергия взаимодействия частиц на решетке; $\beta = 1/k_B T$; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; ν – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; ε_{ij} – высота барьера между узлами i и j . При равномерном распределении высот межузельных барьеров может быть записано следующее соотношение:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon_{ij}, \quad (3)$$

где ε_0 – средняя величина межузельного барьера, $\delta\varepsilon_{ij}$ – случайная величина из диапазона $[-\delta\varepsilon; \delta\varepsilon]$.

Подставив (2) в соотношение (1), получаем

$$w \approx c^{-1} \nu \exp(-\varepsilon_0 \beta) \langle \exp(-\beta \delta\varepsilon_{ij}) \rangle \times \langle \exp(\beta u_j) n_j (1 - n_i) \rangle.$$

При выбранном распределении случайной величины $\delta\varepsilon_{ij}$ усреднение в первом множителе, выполненное с помощью разложения экспоненты в ряд, позволяет записать

$$\langle \exp(-\beta \delta\varepsilon_{ij}) \rangle = \frac{\sin h(\beta \delta\varepsilon)}{\beta \delta\varepsilon}, \quad (4)$$

а во втором множителе среднее значение совпадает с аналогичным выражением для случая решеточного газа на упорядоченной решетке [8]:

$$\langle \exp(\beta u_j) n_j (1 - n_i) \rangle = \exp(\beta \mu) P(0; 0), \quad (5)$$

где μ – равновесное значение химического потенциала системы; $P(0; 0)$ – вероятность двум ближайшим узлам быть вакантными. Таким образом, для кинетического коэффициента диффузии может быть записано следующее выражение:

$$D_j = D_0 \exp(-\beta \varepsilon_0) \frac{\exp(\beta \mu)}{c} P(0; 0) \frac{\sin h(\beta \delta\varepsilon)}{\beta \delta\varepsilon},$$

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} \nu. \quad (6)$$

Полученное соотношение отличается от стандартного соотношения Жданова [12] для коэффициента диффузии решеточного газа на упорядоченной решетке только множителем вида (4).

Входящие в соотношение (6) равновесные значения вероятности и химического потенциала могут быть вычислены, например, с помощью диаграммного [13] или самосогласованного диаграммного приближений [14]. Указанные приближенные подходы позволяют определять с достаточной степенью точности равновесные характеристики решеточных систем на решетках произвольной геометрии. В то же время следует отметить, что для одномерных систем они сводятся к стандартному квазихимическому приближению [15]. Это позволяет записать следующие выражения для химического потенциала и функции распределения вероятности:

$$\beta \mu = \ln \frac{c}{1-c} - z \ln \frac{Y-c}{1-c}, \quad (7)$$

$$P(0; 0) = 1 - 2c + c^2(1-c) \frac{W}{Y(Y-c)}, \quad (8)$$

где

$$Y = 0,5 \left(1 + \sqrt{1 + 4c(1-c)(W-1)} \right),$$

$$W = \exp(-\beta J). \quad (9)$$

2. Алгоритм моделирования

Моделирование диффузионных процессов в неупорядоченных решеточных системах может быть осуществлено с помощью стандартного алгоритма Метрополиса [16]. 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

$$P_{ij} = \exp\left\{-\beta\left[\varepsilon_0 + \delta\varepsilon_{ij} - Js\right]\right\}, \quad (10)$$

где s – число ближайших соседей частицы, находящейся в начальном узле i . В случае статически неупорядоченной системы случайная добавка к высоте межузельного барьера $\delta\varepsilon_{ij}$ определяется в начале процедуры моделирования для каждой пары узлов, а для динамической неупорядоченности – непосредственно перед вычислением вероятности перехода.

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, содержащая 2000 решеточных узлов с периодическими граничными условиями. 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 1000 полученных таким образом траекторий.

Как отмечено выше, моделирование было выполнено для системы невзаимодействующих частиц ($J = 0$). При этом использовалась система единиц, в которой $k_B = 1$, а средняя высота энергетического барьера ϵ_0 и максимальное отклонение от этой величины $\delta\epsilon$ принимались равными 0,5. Не трудно видеть, что равенство величин ϵ_0 и $\delta\epsilon$ приводит к тому, что высота межузельного барьера изменялась от 0 до 1.

3. Результаты моделирования

Кинетический коэффициент диффузии D_J и коэффициент диффузии меченых атомов D_{tr} могут быть определены из зависимости от времени, измеренного в МКШ, среднего квадрата смещения центра масс системы и среднего квадрата смещения отдельной частицы, соответственно.

Характерный вид отмеченных зависимостей представлен на рис. 1 и 2 для статически и динамически неупорядоченных одномерных систем

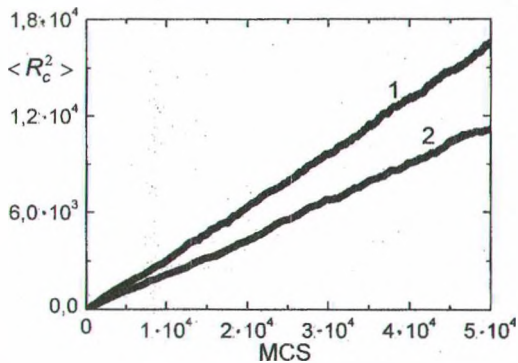


Рис. 1. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы от времени в МКШ для динамически (1) и статически (2) неупорядоченной одномерной решеточной системы. $T = 0,50$, $c = 0,3$

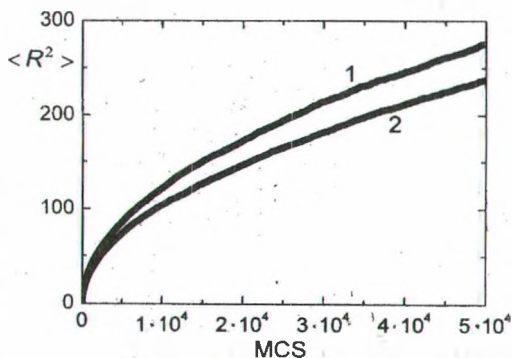


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени в МКШ для динамически (1) и статически (2) неупорядоченной одномерной решеточной системы. $T = 0,50$, $c = 0,3$

Анализ приведенных зависимостей показывает, что первая из них (рис. 1) носит явно выраженный линейный характер и может быть аппроксимирована соотношением

$$\langle R_c^2 \rangle = D_J t + b. \quad (11)$$

В то же время зависимость среднего квадрата смещения отдельной частицы явно нелинейная как для статически, так и для динамически неупорядоченных систем. Это позволяет говорить об аномальной диффузии меченых атомов в таких системах. Соответствующий коэффициент диффузии может быть определен путем аппроксимации полученной зависимости соотношением

$$\langle R^2 \rangle = D_{tr} t^\gamma. \quad (12)$$

Проведенные вычисления показали, что коэффициент γ для всех температур и не слишком малых концентраций ($c > 0,05$) с высокой точностью равен 0,5.

На рис. 3 представлена зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии невзаимодействующего решеточного газа на статически и динамически неупорядоченных одномерных решетках.

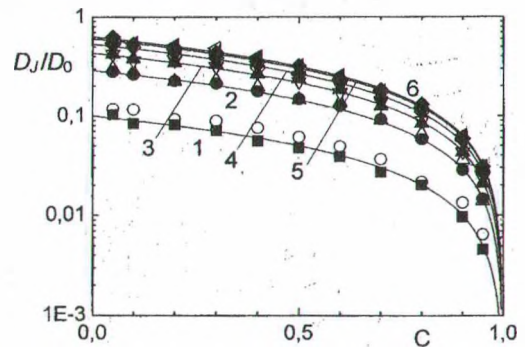


Рис. 3. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии. Темными точками представлены результаты компьютерного моделирования динамически неупорядоченной системы, светлыми – статически неупорядоченной системы. Линиями представлены результаты аналитического расчета коэффициента диффузии согласно соотношениям (6)–(9). $T = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5); $1,00$ (6)

Сопоставление результатов аналитических расчетов и компьютерного моделирования показало, что соотношение (6) адекватно описывает процесс диффузии невзаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной решетке. В случае же статически неупорядоченной решетки кинетический коэффициент диффузии оказывается более низким, что особенно заметно при низких температурах (группа кривых 2 на рис. 3 – светлые и темные точки).

С ростом температуры различие между статически и динамически неупорядоченными решетками сокращается.

Более низкие значения кинетического коэффициента диффузии могут быть объяснены тем, что в случае статической неупорядоченности исходная решетка оказывается разделенной на части энергетическими барьерами, чья высота существенно выше средней. Относительно большая высота этих барьеров затрудняет переход частиц между отдельными частями решетки, что и проявляется в уменьшении коэффициента диффузии. С ростом температуры возрастает энергия частиц, а значит, снижается влияние высоты барьера на диффузию частиц. Очевидно, что соотношение (6) не учитывает разделения решетки на подсистемы и не может использоваться для определения кинетического коэффициента диффузии для статически неупорядоченных систем, по меньшей мере, при низких температурах.

На рис. 4 представлена зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры для случая невзаимодействующего решеточного газа на одномерной динамически неупорядоченной решетке.

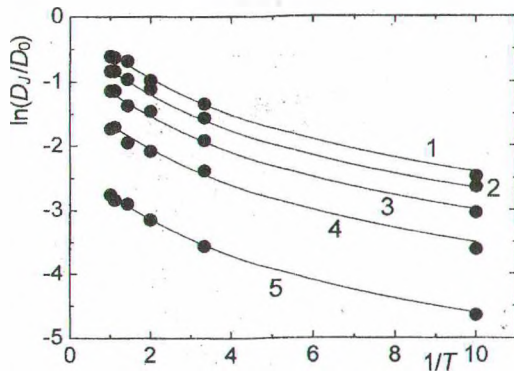


Рис. 4. Зависимость логарифма кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры для случая невзаимодействующего решеточного газа на одномерной динамически неупорядоченной решетке. $c = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5)

Как и в случае зависимости от концентрации результаты моделирования и аналитических расчетов находятся в хорошем соответствии. В целом можно отметить, что зависимость коэффициента кинетической диффузии от обратной температуры носит неарениусовский характер. Отклонение от арениусовского поведения обусловлено, в первую очередь, зависимостью коэффициента диффузии от величины максимального отклонения высоты межузельного барьера от своего среднего значения (см. соотношение (6)).

Энергия активации для рассматриваемой системы может быть определена путем дифференцирования логарифма кинетического коэф-

фициента диффузии по обратной температуре. Проведенные вычисления показали, что определенная таким образом энергия активации в случае невзаимодействующей системы не зависит от концентрации частиц. Ее зависимость от обратной температуры представлена на рис. 5.

Анализ данной зависимости показывает, что с ростом температуры энергия активации увеличивается. Такая зависимость может быть объяснена тем, что при повышении температуры частицы начинают активнее преодолевать более высокие межузельные барьеры, т. е. влияние таких барьеров на среднюю энергию активации возрастает, что и проявляется в ее увеличении.

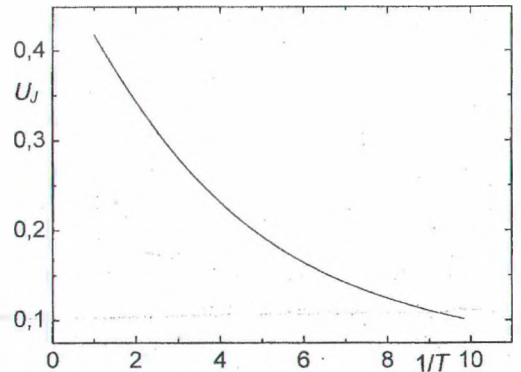


Рис. 5. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от обратной температуры

Определенные в соответствии с соотношением (12) коэффициенты диффузии меченых атомов при $\gamma = 0,5$ представлены на рис. 6–7 для случая динамически и статически неупорядоченных систем, соответственно. Представленные результаты получены в ходе компьютерного моделирования решеточной системы по методу Монте-Карло. Непосредственно данные моделирования отображены точками, а соединяющая их линия приведена для наглядности.

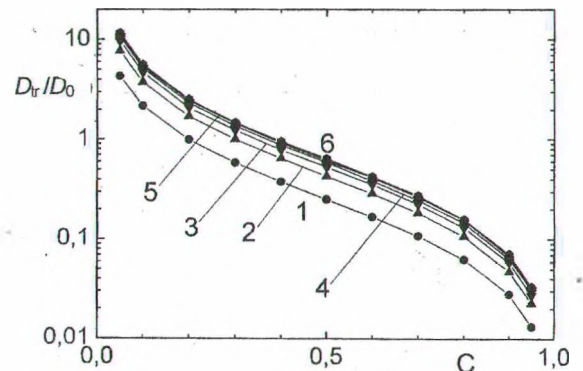


Рис. 6. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов невзаимодействующего решеточного газа на динамически неупорядоченной одномерной решетке, полученная при компьютерном моделировании: $T = 0,10$ (1); $0,30$ (2); $0,50$ (3); $0,70$ (4); $0,90$ (5); $1,00$ (6)

Для обеих систем наблюдается снижение коэффициента диффузии с ростом концентрации, обусловленное блокирующим эффектом со стороны других частиц. Также следует отметить нуждающееся в дальнейшем изучении постоянство коэффициента диффузии при концентрациях 0,6–0,7 в случае статически неупорядоченной системы.

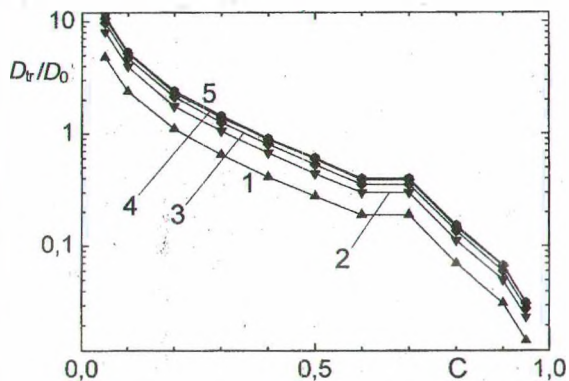


Рис. 7. Зависимость от концентрации коэффициента диффузии меченых атомов не взаимодействующего решеточного газа на статически неупорядоченной одномерной решетке. $T = 0,30$ (1); $0,50$ (2); $0,70$ (3); $0,90$ (4); $1,00$ (5)

Повышение температуры приводит к росту коэффициента диффузии меченых атомов. При этом зависимости коэффициента диффузии от обратной температуры являются приблизительно линейными, что позволяет оценить соответствующие энергии активации U_{ir} , которые принимают значения 0,1 и 0,33 для динамически и статически неупорядоченных систем, соответственно.

Заключение

Таким образом, подводя итог, можно сделать вывод о том, что неупорядоченность решеточной системы оказывает существенное влияние на ее диффузионные свойства. При этом в случае одномерных решеточных систем имеют место качественные различия между коллективной и одночастичной диффузией. Так, одночастичная диффузия носит аномальный характер, что проявляется в степенной зависимости среднего квадрата смещения частицы от времени.

Также наблюдаются существенные отличия диффузии в динамически и статически неупорядоченных системах. Система уравнений (6)–(9) позволяет вполне адекватно описать коллективную диффузию для динамически неупорядоченных систем. В то же время в указанных соотношениях не учитывается

факт разделения исходной решетки на отдельные части межузельными барьерами с высотой, близкой к максимальной. Поэтому для статически неупорядоченных систем при низких температурах уравнения (6)–(9) отражают лишь качественное поведение коэффициента диффузии. В то же время следует отметить, что с ростом температуры разница между статически и динамически неупорядоченными системами достаточно быстро нивелируется.

Литература

1. Weiss G. H., Rubin R. J. // *Adv. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 52. – P. 363.
2. Havlin S., Ben-Avraham D. // *Adv. Phys.* – 1987. – Vol. 36. – P. 695.
3. Zanette D. H., Alemany P. A. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 75. – P. 366.
4. Avramov I., Milchev A., Argyrakis P. // *Phys. Rev. E.* – 1993. – Vol. 47. – P. 2303.
5. Argyrakis P., Milchev A., Pereyra V., Kehr K. W. // *Phys. Rev. E.* – 1995. – Vol. 52. – P. 3623.
6. Arapaki E., Argyrakis P., Avramov I., Milchev A. // *Phys. Rev. E.* – 1997. – Vol. 56. – P. R29.
7. Avramov I., Milchev A., Arapaki E., Argyrakis P. // *Phys. Rev. E.* – 1998. – Vol. 58. – P. 2788.
8. Bokun G. S., Groda Ya. G., Uebing C., Vikhrenko V. S. // *Physica A.* – 2001. – Vol. 296. – P. 83.
9. Vikhrenko V. S., Bokun G. S., Groda Ya. G. // *Chaos, Solitons & Fractals.* – 2003. – Vol. 17. – P. 237 – 242.
10. Argyrakis P., Groda Ya. G., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. // *Phys. Rev. E.* – 2001. – Vol. E 64, art. N 066108.
11. Groda Ya. G., Argyrakis P., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. // *Euro Phys. Journ. B.* – 2003. – Vol. 32. – P. 527.
12. Zhdanov V. P. // *Surf. Sci.* – 1985. – Vol. 149. – P. L13.
13. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. // *Phys. Lett. A.* – 2001. – Vol. 286. – P. 127.
14. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V., Vikhrenko V. S., Uebing C. // *Euro. Phys. Journ. B.* – 2000. – Vol. 15. – P. 297.
15. Bokun G. S., Uebing C., Vikhrenko V. S., Zhuk V. A. // *Solid State Ionics.* – 1999. – Vol. 119. – P. 331.
16. Uebing C., Gomer R. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 95. – P. 7626.