

РАВНОВЕСНЫЕ И ДИФFUЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ДВУХУРОВНЕВОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С ПРИТЯЖЕНИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

The equilibrium properties of the two-level lattice gas with attractive interactions between nearest neighbors are studied in the frame of the recently developed diagram approximation. The role of interparticle interactions is investigated. Monte Carlo simulations are used to demonstrate that the diagram approximation represents well equilibrium and structural lattice gas characteristics. Diffusion properties are investigated by means of Monte Carlo simulation.

Введение. Модель решеточного газа широко используется для интерпретации экспериментальных результатов при изучении электрохимических систем [1–3]. Различные типы таких систем требуют для своего описания различных вариантов решеточных моделей – как по отношению к их симметрии (квадратные, кубические, ГЦК, ОЦК и т. д. решетки), так и по отношению к их энергетической однородности (решетки с энергетически эквивалентными и неэквивалентными узлами). В частности, модель решеточного газа на плоской двухуровневой решетке оказывается полезной при описании интерколяционных соединений, например графита с внедренными ионами лития [2].

В работе [4] такая двухуровневая модель была исследована с помощью декорационно-итерационного преобразования [5], которое позволило свести задачу к рассмотрению решеточного газа на плоской однородной квадратной решетке и провести аналитическое исследование вида фазовой диаграммы. Другие равновесные [6] и диффузионные [7, 8] свойства изучались с помощью компьютерного моделирования системы по методу Монте-Карло (МКМ). При этом рассматривался не взаимодействующий решеточный газ. Учет же межчастичного взаимодействия делает задачу изучения решеточной системы более сложной.

В настоящей работе в рамках недавно предложенного диаграммного приближения (ДП) [9–12] и МКМ изучаются равновесные и диффузионные свойства решеточного газа с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке и рассматривается влияние характера межчастичного взаимодействия и энергетической неоднородности решетки на физические свойства модели.

1. Свободная энергия решеточного газа. Рассматриваемая модель представляет собой идеальную кристаллическую поверхность ГЦК-кристалла с кристаллографическими индексами (100). Адсорбированные на ней частицы могут занимать положения, отвечающие минимуму потенциальной энергии и формирующие некоторую решеточную структуру (см. рис. 1).

При этом узлы полученной решетки могут быть разделены на узлы двух типов – первые из них, α -узлы лежат на середине отрезка, соединяющего два ближайших атома подложки, а вторые – γ -узлы – на середине отрезка, соединяющего два атома, являющихся соседями второго порядка. В общем случае глубина потенциальных ям, отвечающих α - и γ -узлам, может быть разной ($\epsilon_\gamma \neq \epsilon_\alpha$), что позволяет представить исходную решетку в виде системы двух подрешеток, каждая из которых является плоской квадратной и содержит эквивалентные узлы.

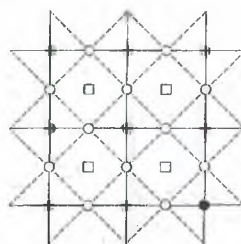


Рис. 1. Схема двухуровневой решеточной системы с учетом ее подрешеточной структуры: светлыми квадратами обозначены атомы кристаллической поверхности; светлыми и темными кругами – α - и γ -узлы, соответственно

Как показано в [10–12], свободная энергия данной системы в ДП может быть записана как

$$F = F^{QChA} - 1/3 \times \beta^{-1} \lambda d^8, \quad (1)$$

где первое слагаемое представляет собой свободную энергию системы в квазихимическом приближении (КХП):

$$F^{QChA} = 1/3 \sum_{\zeta=\alpha} z_\zeta^{-1} \times \left(c_i^\zeta \epsilon_\zeta + \beta^{-1} \sum_{i=0}^1 c_i^\zeta \ln \left[c_i^\zeta \left(X_i^\zeta \right)^{-z_\zeta} \right] \right), \quad (2)$$

где z_ζ – координационные числа для каждой из подрешеток ($z_\alpha=2$, $z_\gamma=4$); c_i^ζ – концентрация частиц ($i=1$) и вакансий ($i=0$) на каждой из подрешеток; ϵ_ζ – глубина потенциальной ямы, отвечающей решеточному узлу заданного типа; β – обратная температура ($\beta = 1/k_B T$). Величины X_i^ζ определяются решением уравнений вида

$$X_i^\alpha = \sum_{j=0}^1 c_j^\gamma W_{ij} / X_j^\gamma, \quad X_i^\gamma = \sum_{j=0}^1 c_j^\alpha W_{ij} / X_j^\alpha, \quad (3)$$

где $W_{00}=W_{01}=W_{10}=1$, $W_{11}=W=\exp(-\beta J)$, J – энергия взаимодействия частиц, занимающих ближайшие узлы. Второе слагаемое в соотношении (1) представляет собой т. н. диаграммную часть свободной энергии:

$$d = (W - 1) \sqrt{c_0^\alpha c_0^\gamma c_1^\alpha c_1^\gamma} / (X_0^\alpha X_0^\gamma X_1^\alpha X_1^\gamma). \quad (4)$$

Входящий в диаграммную часть свободной энергии коэффициент λ определяется из условия равенства критической температуры системы в ДП ее значению, полученному при МКМ. Для решеточного газа со взаимодействием ближайших соседей и при выполнении условия

$$\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma = J \quad (5)$$

этот коэффициент равен 1.7692.

2. Термодинамические свойства модели.

В качестве примера двухуровневой системы описанного выше типа рассмотрим решеточный газ с притяжением ближайших соседей. Моделирование равновесных свойств такой системы, проведенное в [4, 6], показало, что ее безразмерный критический параметр $\beta_c J$ приблизительно равен 3.06432.

На рис. 2 представлены изотермы химического потенциала при температурах выше и ниже T_c и проведено сравнение результатов ДП и МКМ. Для моделирования использовалась решетка, содержащая $3/4 \times 128 \times 128 = 1728$ узлов с периодическими граничными условиями.

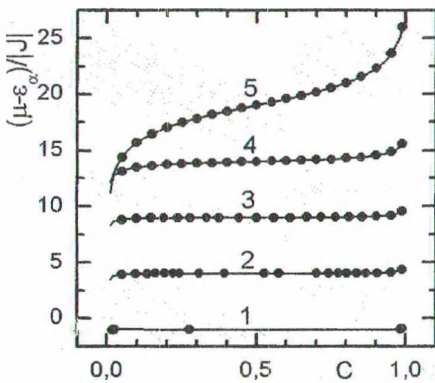


Рис. 2. Зависимость химического потенциала решеточного газа от концентрации: $T/T_c = 0.80$ (1); 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4); 6.00 (5). Каждая группа кривых 2–5 смещена относительно предыдущей на 5 единиц вдоль вертикальной оси (первоначальные положения кривых соответствуют $\mu/|J|=1.0$ при $c=0.5$). Линиями представлены результаты ДП, точками – МКМ

Из проведенного сравнения видно, что результаты ДП хорошо согласуются с данными МКМ во всем диапазоне рассмотренных температур и концентраций. Даже в двухфазной области различия между результатами МКМ и ДП малы. МКМ отражает здесь постоянство химического потенциала,

в то время как теоретические расчеты дают ван-дер-ваальсову петлю, соответствующую фазовому переходу первого рода. Теоретическая кривая характеризуется незначительными колебаниями относительно горизонтальной прямой.

Построение Максвелла позволяет определять точки фазового перехода. Построенная таким образом фазовая диаграмма представлена на рис. 3.

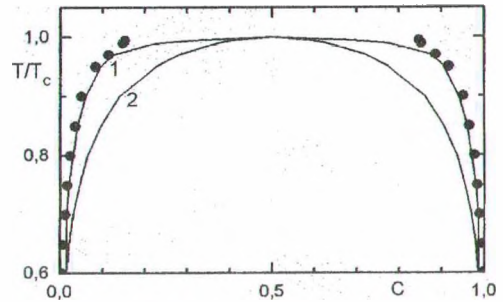


Рис. 3. Фазовая диаграмма решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке. Точками представлены результаты МКМ, линиями – КХП (1) и ДП (2)

Сопоставление фазовых диаграмм показывает, что переход от КХП к ДП положительным образом сказывается на виде фазовой диаграммы, приближая ее к результатам МКМ. Как и в случае одноуровневых систем с притяжением [13], фазовая диаграмма является широкой и обладает плоской вершиной.

3. Структурные свойства.

Важнейшей структурной характеристикой двухуровневого решеточного газа является параметр порядка, определяемый как разность концентрации частиц на подрешетках:

$$\delta c = c_\gamma - c_\alpha. \quad (6)$$

Зависимость параметра порядка от концентрации для температур выше и ниже критической представлена на рис. 4.

Сопоставление полученных результатов с аналогичными результатами для двухуровневых систем с отталкиванием ближайших соседей [10, 12] показывает, что изменение характера взаимодействия приводит к резкому падению параметра порядка, т. е. подрешеточные концентрации частиц отличаются достаточно слабо. Также следует отметить немонотонную зависимость параметра порядка от температуры – для температур от 0.8 до 2.0 от критической наблюдается рост параметра порядка (рис. 4, кривые 1–4), в то же время видно, что для более высоких температур (6.0 T_c , рис. 4, кривая 5) параметр порядка снижается.

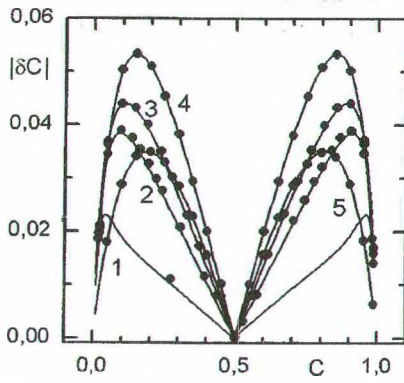


Рис. 4. Зависимость параметра порядка (6) от концентрации:

$T/T_c = 0.80$ (1); 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4); 6.00 (5)

Такое поведение параметра порядка может быть объяснено тем, что, в отличие от двухуровневой системы с отталкиванием, в системе с притяжением межчастичное взаимодействие разрушает подрешеточную структуру исходной решетки. С ростом температуры влияние межчастичного взаимодействия ослабевает, что и приводит к росту параметра порядка. В то же время при достаточно высоких температурах решеточный газ становится практически идеальным решеточным газом и энергетической неоднородностью решетки можно пренебречь.

Термодинамический фактор решеточного газа определяется логарифмической производной химического потенциала по концентрации:

$$\chi_T = \beta(\partial\mu/\partial \ln c). \quad (7)$$

Зависимости термодинамического фактора системы от концентрации при различных температурах представлены на рис. 5.

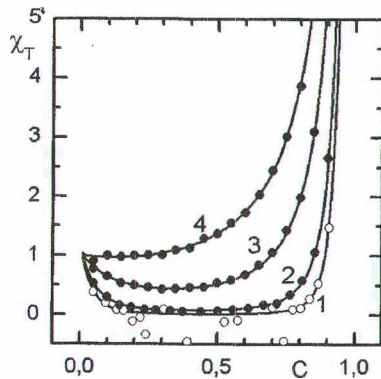


Рис. 5. Зависимость термодинамического фактора (7) от концентрации:

$T/T_c = 1.05$ (1); 1.20 (2); 2.00 (3); 6.00 (4)

Величина, обратная термодинамическому фактору, характеризует флуктуации концентрации частиц в системе и может рассматриваться как некоторая интегральная структурная характеристика системы, играющая важную

роль в коллективных динамических процессах, таких, как, например диффузия.

Малые значения термодинамического фактора в широком диапазоне концентраций являются характерной особенностью околоскритической изотермы $T=1.05T_c$ и отражают наличие больших флуктуаций концентрации.

Статические корреляции могут быть также исследованы посредством функций $P(1,1)$, определяющих вероятность того, что два ближайших решеточные узла заняты частицами:

$$P(1,1) = 3/4 \times (\partial F / \partial J)_T. \quad (8)$$

Такие вероятности являются аналогами двухчастичной функции распределения в случае непрерывных систем. Для демонстрации влияния взаимодействия и с целью получения большей наглядности при высоких и низких концентрациях, где значения функций вероятности близки к нулю либо единице, значения этих функций разделены на соответствующие значения для лэнгмюровского газа, т. е. введены корреляционные функции $g(1,1)$:

$$g(1,1) = P(1,1)/c_\alpha c_\gamma. \quad (9)$$

Зависимость корреляционных функций решеточного газа от концентрации представлена на рис. 6.

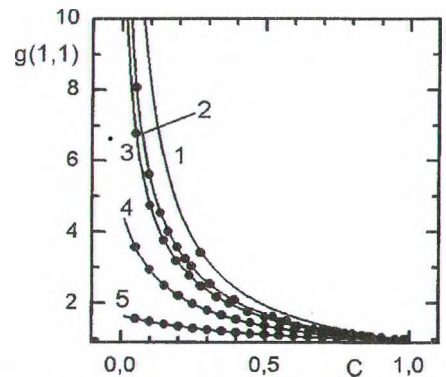


Рис. 6. Зависимость корреляционных функций (9) от концентрации:

$T/T_c = 0.80$ (1), 1.05 (2); 1.20 (3); 2.00 (4); 6.00 (5)

В целом можно отметить, что сопоставление термодинамических факторов одно- [13] и двухуровневых решеточных систем с притяжением ближайших соседей не обнаруживает новых качественных особенностей, обусловленных двухуровневостью системы.

4. Диффузионные свойства двухуровневого решеточного газа с притяжением ближайших соседей. Кинетический коэффициент диффузии D_j решеточного газа может быть определен через средний квадрат смещения центра масс системы частиц:

$$D_J = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{4}{n a^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \Delta r_i(t) \sum_{j=1}^n \Delta r_j(t) \right\rangle, \quad (10)$$

где n – число частиц в системе; a – постоянная решетки; $\Delta r_i(t)$ – величина смещения i -той частицы к моменту времени t .

Для машинного моделирования диффузионного процесса в решеточном газе на двухуровневой решетке может быть применен стандартный алгоритм Метрополиса, подвергнутый небольшой модификации. В рамках данного алгоритма случайным образом выбирается узел, занятый частицей. После чего, также случайно, выбирается направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов. 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

$$P_\zeta = \exp \left\{ \beta \left[\varepsilon_\zeta - \varepsilon_\gamma + J s \right] \right\}, \quad (11)$$

где индекс ζ определяется типом подрешетки, в которой первоначально находилась частица; s – число ее ближайших соседей. Для этого выбирается случайное P_r число из диапазона $[0;1]$. Если $P_r > P_\zeta$, 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 $1/4 \cdot 40 \cdot 40 = 1200$ решеточных узлов. Выбор столь небольших размеров системы обусловлен тем, что моделирование диффузионных процессов требует значительных затрат машинного времени. Как и при моделировании равновесных свойств системы, для уменьшения влияния размеров системы на результат моделирования используются периодические граничные условия. Процедура моделирования состоит из 50.000 МКШ, из которых первые 10.000 отводятся на эквilibризацию системы и в дальнейшем не учитываются. Конечный результат получается в результате усреднения 1000 траекторий, полученных таким образом.

Коэффициент диффузии, определяемый соотношениями (10)–(11), вычисляется в единицах D_0 – коэффициента диффузии решеточного газа на энергетически однородной решетке с глубиной решеточного узла ε_γ в пределе низких концентраций:

$$D_0 = \frac{1}{4} v_0 a^2 \exp(\beta \varepsilon_\gamma), \quad (12)$$

где v_0 – априорная вероятность прыжка частицы; a – постоянная решетки.

Алгоритм моделирования был протестирован рассмотрением диффузии при высокой температуре $T=1000T_c$, когда можно пренебречь межчастичным взаимодействием и энергетической неоднородностью системы.

Как видно из рис. 7, кинетический коэффициент диффузии при этой температуре близок к значению $(1-c)D_0$, характерному для системы невзаимодействующих частиц на плоской квадратной решетке. Малые отклонения от этого значения могут быть объяснены тем, что при дополнении изучаемой решетки до квадратной $1/4$ всех решеточных узлов отвечают атомам подложки и являются недоступными для диффундирующих частиц. Следовательно, если на квадратной решетке частица может быть заблокирована четырьмя другими, и вероятность такого события пропорциональна c^5 , то для частицы на α -подрешетке (см. рис. 1) достаточно двух частиц, и вероятность блокировки становится пропорциональной c^3 .

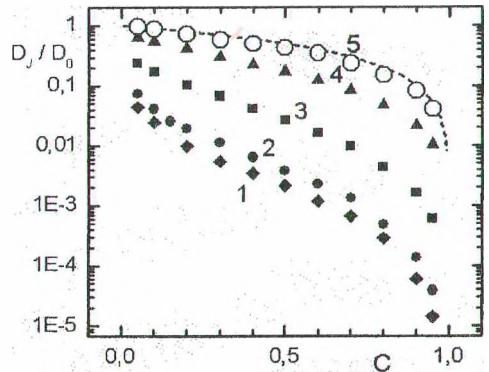


Рис. 7. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке: $T/T_c = 1.05$ (1); 1.20 (2); 2.00 (3); 6.00 (4) и 10^3 (5). Точками представлены результаты МКМ, линией – коэффициент диффузии идеального решеточного газа на квадратной решетке в пределе низких концентраций

Анализ зависимостей кинетического коэффициента диффузии от концентрации показал, что с ростом концентрации диффундирующих частиц, в особенности в области высоких концентраций, наблюдается быстрое уменьшение коэффициента диффузии. Это объясняется двумя причинами: во-первых, уменьшается количество доступных вакантных узлов в окрестности той или иной частицы, и, во-вторых, притяжение между частицами увеличивает глубину ловушек и делает перескок частиц менее вероятным.

На рис. 8 представлена зависимость от температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке.

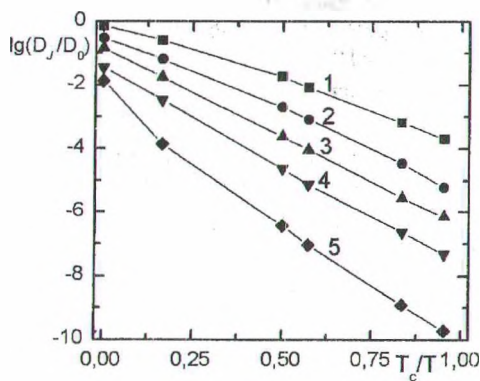


Рис. 8. Зависимость от температуры логарифма кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением ближайших соседей на двухуровневой решетке: $c = 0.10$ (1); 0.30 (2); 0.50 (3); 0.70 (4) и 0.90 (5)

Поскольку диффузия носит активационный характер, то снижение температуры приводит к уменьшению вероятности перескока и, соответственно, коэффициента диффузии. При концентрации частиц $c=0.5$ зависимость кинетического коэффициента диффузии от температуры носит почти аррениусовский характер. Для более высоких и низких концентраций наблюдаются отклонения от аррениусовской зависимости. При низких концентрациях такие отклонения являются достаточно малыми. Область же высоких концентраций характеризуется тем, что темп изменения коэффициента диффузии сильнее для высоких температур и слабее для низких.

Заключение. Таким образом, подводя итог, можно сделать вывод о том, что в отличие от решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей на двухуровневой решетке [10, 12] решеточный газ с притяжением при выполнении условия (5) не обнаруживает никаких качественно новых свойств в своих равновесных и диффузионных характеристиках по сравнению с аналогичной системой на любой одноуровневой плоской решетке [9, 13, 14]. А именно, при температуре ниже некоторой критической данные системы испытывают фазовый переход первого рода (см. рис. 2). Соответствующая фазовая диаграмма является широкой и обладает плоской вершиной (см. рис. 3). Хотя параметр порядка (6) в двухуровневой системе и отличен от нуля, его значения малы (см. рис. 4), а значит под-

решеточная структура выражена слабо. Характерными особенностями зависимости термодинамического фактора от концентрации (см. рис. 5) являются малые значения термодинамического фактора для околоритических изотерм.

Зависимости от концентрации (рис. 7) и температуры (рис. 8) кинетического коэффициента диффузии одно- и двухуровневых систем в целом также идентичны с качественной точки зрения. В них не обнаруживается никаких специфических свойств, обусловленных двухуровневостью модели.

Литература

1. Bisquert J., Vikhrenko V.S. // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47. – P. 3977.
2. Levi M.D. et al // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – Vol. 562. – P. 187.
3. Garcia-Belmonte G. et al // *Solid State Ionics.* – 2004. – Vol. 170. – P. 123.
4. Tarasenko A.A. et al. // *Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 482. – P. 396.
5. I. Suozi, in *Phase Transitions and Crystalline Phenomena*, edited by C. Domb and M.S. Green (Academic Press, London, 1972). – Vol. 1.
6. Tarasenko A.A. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63, art. no. 165423.
7. Tarasenko A.A., Jastrabik L. // *Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 507–510. – P. 108.
8. Chvoj Z. et al // *Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 329. – P. 121; 1996. – Vol. 352–354. – P. 983; 1997. – Vol. 376. – P. 205; 1999. – Vol. 426. – P. 8; 1999. – Vol. 442. – P. 455.
9. Vikhrenko V. S. et al // *Phys. Let. A.* – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127.
10. Грода Я. Г. // *Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ.* – 2004. – Вып. XII. – С. 37.
11. Грода Я. Г., Ласовский Р.Н. // *СІР-2004: Материалы школы-семинара молодых ученых и специалистов / ИФ НАН Беларуси*, 2004. – С. 139.
12. Groda Ya. G. et al // *Solid State Ionic* – (in press).
13. Bokun G.S. et al // *Euro. Phys. Journ. B.* – 2000. – Vol. 15, № 2. – P. 297.
14. Bokun G. S. et al // *Physica A.* – 2000. – Vol. 296, № 1/2. – P. 83.