

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С МЕЖЧАСТИЧНЫМ ОТТАЛКИВАНИЕМ И ОТЛИЧАЮЩИМИСЯ ЭНЕРГИЯМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ С ПОДЛОЖКОЙ

Computer simulations are used to investigate concentration dependence of kinetic diffusion coefficients in two-component lattice systems of repulsively 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.

Решеточные системы рассматриваются как относительно простые модели реальных объектов, таких, как твердые электролиты, интеркаляционные соединения, адсорбированные слои на поверхности твердых тел и др. Большое количество работ посвящено исследованию однокомпонентных систем [1,2]. Вместе с тем уже двухкомпонентные системы проявляют качественные отличия в равновесных свойствах и кинетическом поведении, присущие и произвольным многокомпонентным системам.

Целью данной работы является определение коэффициентов диффузии двухкомпонентного решеточного газа с межчастичным отталкиванием и отличающимися энергиями взаимодействия компонентов с подложкой, что является продолжением исследований, выполненных в работах [3–5].

Рассматривается система N частиц сортов A и B на периодической двумерной решетке размером $L \times L$ ($L=32$) узлов при температуре T и концентрации компонентов c_A и c_B . Потенциалы взаимодействия между частицами соответствующих сортов, являющихся ближайшими соседями, определяются величинами $J_{AA} = J$, $J_{BB} = J_B J$, $J_{AB} = J_{AB} J$ (для частиц, которые отталкиваются друг от друга, J – положительно). Энергии взаимодействия частиц разных сортов с подложкой J_{A0} и J_{B0} различны: для частиц сорта B , характеризующихся более интенсивным межчастичным взаимодействием ($J_{BB} > J_{AA}$, $J_B > 1$), энергия взаимодействия с подложкой также большая $J_{B0} > J_{A0}$ (энергии взаимодействия с подложкой отрицательны, но здесь указаны их абсолютные значения в единицах J).

На рис. 1 изображен фрагмент квадратной решетки с одной частицей. Стрелочками показаны возможные направления перемещения частицы по решетке. Внизу рисунка указана величина потенциального барьера, которую необходимо преодолеть частице при перескоке из занятого узла в свободный. Частицам сорта B сложнее преодолеть барьер, являющийся более высоким, и, следовательно, они менее подвижны на пустой решетке.

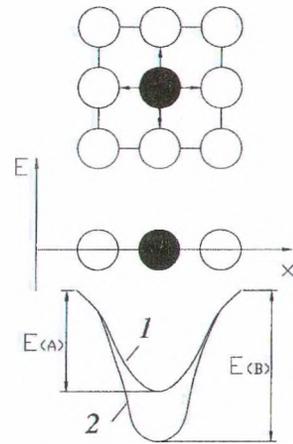


Рис. 1. Фрагмент квадратной решетки и энергия взаимодействия частиц с подложкой: 1 – для сорта A ; 2 – для сорта B

Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами (α, β) ($1 \leq \alpha \leq L$, $1 \leq \beta \leq L$, α и β – целые числа), в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось случайным заполнением узлов до числа частиц $N=N_A+N_B$, где $N_A = [L^2 c_A]$ и $N_B = [L^2 c_B]$ – 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 (α, β) решетки, занятый частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из четырех ближайших узлов, выбираемых случайным образом. Если узел был не занят, то вычислялась вероятность перехода частицы:

– если в узле частица сорта A , то

$$P_1 = \exp\left[\frac{J}{k_B T} (S_A + J_{AB} S_B)\right] \times \exp\left[-\frac{3J_{AB} J}{J_B k_B T}\right]; \quad (1)$$

– если частица сорта B , то

$$P_1 = \exp \left[\frac{J}{k_B T} (J_{AB} S_A + J_B S_B - J_{B0}) \right] \times \exp \left[- \frac{3J_{AB} J}{J_B k_B T} \right], \quad (2)$$

где S_A и S_B – число соседних с узлом (α, β) частиц сортов A и B соответственно; $J_{B0} = \bar{J}_{B0} - \bar{J}_{A0}$ – перенормированный потенциал взаимодействия частиц сорта B с подложкой. В результате такой перенормировки равновесные характеристики системы не изменяются (химические потенциалы смещаются на некоторую константу), а определяемые коэффициенты диффузии являются отношениями действительных значений к соответствующим коэффициентам диффузии при бесконечно малой концентрации частиц на решетке с потенциальными ямами в узлах глубиной \bar{J}_{A0} . Добавочные множители введены для того, чтобы величина P_1 имела смысл вероятности ($P_1 \leq 1$). Максимальная вероятность перехода ($P=1$) частицы в вакантный узел будет наблюдаться для частицы сорта B при трех ближайших соседях того же сорта (рис. 2, а), имеющих более интенсивное взаимодействие между частицами ($J_B > J_{AB} > J_A$). Учитывая, что значение J при отталкивании положительно, получаем следующие показатели степени:

$$\frac{J}{k_B T} (S_A + J_{AB} S_B - k_1 J_B);$$

$$\frac{J}{k_B T} (J_{AB} S_A + J_B S_B - J_{B0} - k_2 J_B).$$

При $S_B = 3$ ($S_A = 0$)

$$k_1 = \frac{3J_{AB}}{J_B}, \text{ а } k_2 = \frac{J_B - J_{B0}}{J_B}.$$

При подстановке числовых значений получим $k_1 > k_2$, что и определяет вид дополнительного множителя в выражениях (1) и (2).

На рис. 2, б показан фрагмент решетки, где частица из центрального узла имеет по одному соседу сортов A и B ($S_A = 1$ и $S_B = 1$) и два вакантных узла.

На рис. 3 изображены возможные комбинации нахождения частиц на решетке с соответствующими потенциальными барьерами, что демонстрирует большую подвижность частицы в положении 1 по сравнению со всеми другими. В положении 0 частица не может двигаться из-за эффекта блокировки.

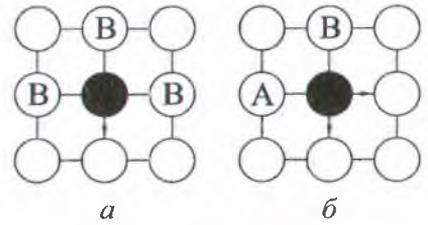


Рис. 2. Фрагмент квадратной решетки: ● – узел, занятый частицей любого сорта; A, B – частицы соответствующих сортов; ○ – пустые узлы решетки

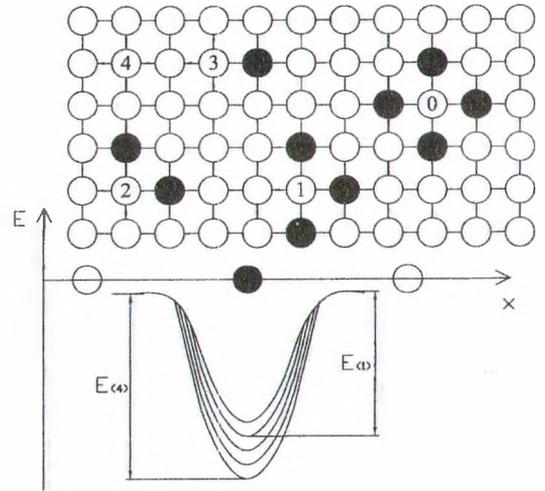


Рис. 3. Фрагмент квадратной решетки: ● – узел, занятый частицей любого сорта; 0, 1, 2, 3, 4 – одно из положений частицы любого сорта и одновременно количество возможных направлений перемещения

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 средний квадрат перемещения частиц соответствующего сорта как функция времени, которая пропорциональна числу МКШ. Моделировался ансамбль 10^3 траекторий, каждая из которых имела длину $5 \cdot 10^4$ МКШ, после чего определялось среднее по ансамблю значение квадрата перемещения частиц каждого сорта.

Формализм неравновесной термодинамики [6] дает следующее выражение для макроскопических потоков J_α компонентов:

$$J_{\alpha} = - \sum_{\gamma=1}^2 \rho_{\alpha} D_{\alpha\gamma} \nabla(\beta\mu_{\gamma}), \quad \alpha=1,2, \quad (3)$$

где нижние индексы α и γ обозначают сорт частиц; μ – химический потенциал; $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; $\rho_{\alpha} = c_{\alpha} / v$ – плотность числа частиц; $c_{\alpha} = N_{\alpha} / N$ – решеточная концентрация частиц; $v = V / N$ – объем системы в расчете на решеточный узел; ∇ – оператор градиента.

Уравнение (3) представлено в форме, когда коэффициенты диффузии $D_{\alpha\gamma}$ являются аналогами кинетических [7] (или прыжковых [8]) коэффициентов диффузии в однокомпонентной системе. Общие выражения имеют силу и для многокомпонентных систем при соответствующей замене пределов суммирования.

Соотношения взаимности Онзагера имеют вид

$$\rho_{\alpha} D_{\alpha\gamma} = \rho_{\gamma} D_{\gamma\alpha}, \quad \gamma \neq \alpha. \quad (4)$$

В обозначениях уравнения (3) коэффициенты диффузии могут быть представлены следующим образом [9]:

$$D_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2dN_{\alpha}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle \Delta r_{\alpha}(t) \cdot \Delta r_{\gamma}(t) \rangle;$$

$$\Delta r_{\alpha}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \Delta r_{\alpha i}(t), \quad (5)$$

где $\Delta r_{\alpha i}(t)$ – вектор смещения i -й частицы сорта α в течение времени t ; d – размерность пространства; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают равновесное усреднение по ансамблю траекторий.

Методика нахождения коэффициентов диффузии по результатам моделирования изложена в [4], и на рис. 4 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 ($k_B T_c = 0,567J$), и значении концентрации компонента A $c_A = 0,3$. Параметры взаимодействия приняты равными $J_B = 1,44$, $J_{AB} = 1,2$ ($J_{AB} = \sqrt{J_B}$), $J_{B0} = J$.

Анализируя полученные результаты, отметим, что при увеличении концентрации частиц сорта B коэффициенты диффузии компонентов сближаются. Объяснить это явление можно тем, что при малых концентрациях обоих компонентов на подвижность частиц влияет более сильное притяжение частиц

сорта B к подложке, а при увеличении концентрации наблюдается эффект «захватывания» частицами сорта A , который и определяет динамику всей системы.

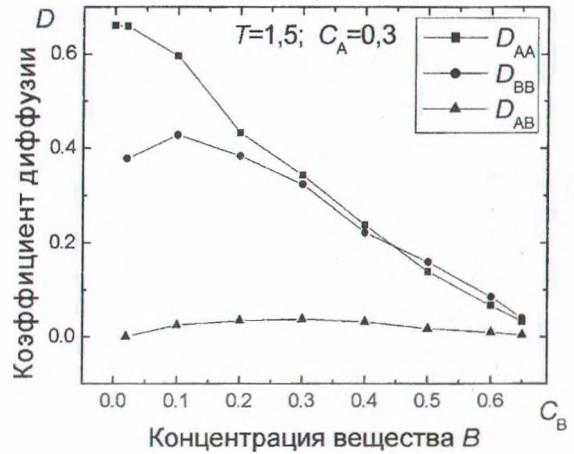


Рис. 4. Зависимости кинетических коэффициентов диффузии от концентраций компонентов:

■ – D_A ; ● – D_B ; ▲ – D_{BA}

Таким образом, предлагаемый алгоритм моделирования позволил изучить поведение кинетических коэффициентов диффузии в зависимости от концентрации частиц при отталивании между ними.

Литература

1. Surface diffusion. Atomic and Collective Processes / Ed. Tringides M.C. – New York: Plenum, 1997.
2. Bokun G. S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // Physica A. – 2001. – V. 296. – P. 83.
3. Бокун Г.С., Вихренко В.С., Гапанюк Д.В. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 63.
4. Гапанюк Д.В. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 32.
5. Bokun G.S., Gapanjuk D.V., Groda Ya.G., Vikhrenko V.S. // Electrochimica Acta. – 2005. – V. 50. – P. 1725.
6. de Groot, Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. – Amsterdam: North Holland, 1962.
7. V.P. Zhdanov. Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces. – New York: Plenum, 1991.
8. R. Gomer, Rep. Progr. Phys. – 1990. – V. 53. – P. 917.
9. Theodorou D.N., Snurr R.Q., Bell A.T. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol. 7 / Eds. Alberti G. and Bein T. – Oxford: Pergamon, 1996. – P. 507.