

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ЭНЕРГИЯХ СВЯЗИ С ПОДЛОЖКОЙ

Computer simulations are used to investigate concentration dependence of kinetic diffusion coefficients and particle distribution functions in 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.

Диффузия и термодиффузия являются явлениями, контролирующими перераспределение компонентов в системе, и поэтому играющими важнейшую роль во многих производственных процессах. В свою очередь, решеточные системы рассматриваются как относительно простые модели реальных объектов, таких, как твердые электролиты, интеркаляционные соединения, адсорбированные слои на поверхности твердых тел и другие, где взаимодействие примесной (которая рассматривается в решеточном приближении) и базисной подсистем может быть приближенно принято в расчет перенормировкой взаимодействия между примесными частицами.

Ввиду широкого практического использования реальных прототипов моделируемых систем и хорошего отображения их свойств решеточными моделями исследованию последних посвящено большое количество работ, но основные усилия были направлены на изучение однокомпонентных систем [1–4]. Вместе с тем уже двухкомпонентные системы проявляют качественные отличия в равновесных свойствах и кинетическом поведении, присущие и произвольным многокомпонентным системам.

В работе [5] приведены результаты статистико-механического исследования диффузии в двухкомпонентных решеточных системах, а также ее моделирования по методу Монте-Карло при условии, что энергии взаимодействия с подложкой для обоих сортов одинаковы. В данной работе компьютерное моделирование использовано для исследования коэффициентов диффузии и функций распределения при различающихся энергиях связи частиц разных сортов с подложкой.

Рассматривается система N частиц сортов A и B на периодической двухмерной 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 $J_{AA}=J$, $J_{BB}=J_B J$, $J_{AB}=J_{AB} J$. Энергии взаимодействия частиц разных сортов с подложкой \tilde{J}_{A0} и \tilde{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 ($\tilde{J}_{B0} > \tilde{J}_{A0}$).

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 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:

$$- \text{если в узле частица сорта } A, \text{ то } P_1 = \exp \left[- \frac{J}{k_B T} (S_A + J_{AB} S_B) \right], \quad (1)$$

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

где S_A и S_B – число соседних с узлом (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} .

На рис. 1 показан фрагмент квадратной решетки. В первом случае частица из центрального узла может переместиться в любом из направлений, указанных стрелкой (все соседние узлы свободны). Во втором случае – только вниз и вправо. Число соседних с узлом частиц $S_A=1$, $S_B=1$, $S_0=2$ (S_0 – количество вакантных узлов).

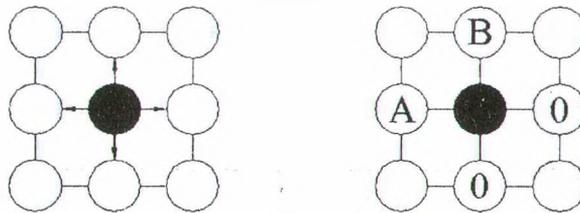


Рис. 1. Фрагмент квадратной решетки:

- – узел, занятый частицей любого сорта; A, B – частицы соответствующих сортов;
- и 0 – пустые узлы решетки

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 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 \mathbf{J}_α компонентов:

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

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; $v = V/N$ – объем системы в расчете на решеточный узел; ∇ – оператор пространственного градиента.

Уравнение (3) представлено в такой форме, что 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 [11]:

$$D_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2dN_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle \Delta \bar{\mathbf{r}}_\alpha(t) \cdot \Delta \bar{\mathbf{r}}_\gamma(t) \rangle, \quad \Delta \bar{\mathbf{r}}_\alpha(t) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \Delta \bar{\mathbf{r}}_{\alpha i}(t), \quad (5)$$

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

Так как выражение в угловых скобках в среднем линейно возрастает со временем (см. рис. 2), то соответствующие коэффициенты диффузии могут быть определены как тангенсы углов наклона прямых, аппроксимирующих приведенные линии.

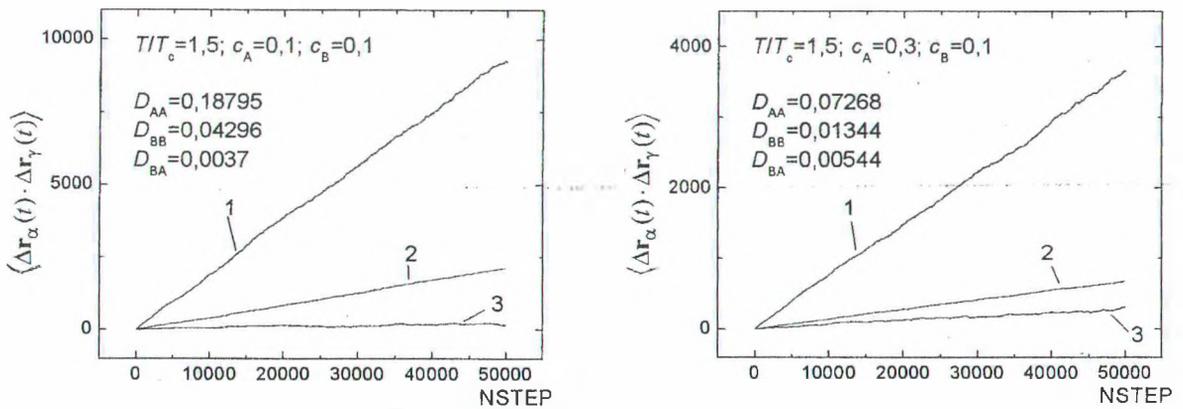


Рис. 2. Средние квадраты смещения частиц сортов A (кривая 1), B (кривая 2) и скалярное произведение смещений частиц сортов A и B (кривая 3)

На рис. 2 приведены примеры зависимости характеристик смещения частиц от времени, роль которого играет число МКШ. Аналогичные вычисления были проведены при различных концентрациях компонентов.

На рис. 3 приведены результаты моделирования в области изменения концентраций компонента B от 0 до 0,95 при значении приведенной температуры $T/T_c=1,5$, выраженной в единицах критической температуры чистого компонента A ($k_B T_c=0,567J$), и двух значениях концентрации компонента A . Параметры взаимодействия приняты положительными и 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 большой концентрации компонента B более подвижный компонент A оказывается встроенным в перколяционный кластер сильнее взаимодействующих между собой и решеткой частиц компонента B , который и определяет динамику всей системы. По сравнению с системой, в которой взаимодействие обоих компонентов с подложкой было одинаковым [5], в рассматриваемом случае разность коэффициентов диффузии индивидуальных компонентов увеличилась и отмеченный выше эффект не столь ярко выражен.

Помимо диффузионных характеристик, были исследованы функции распределения частиц по решетке:

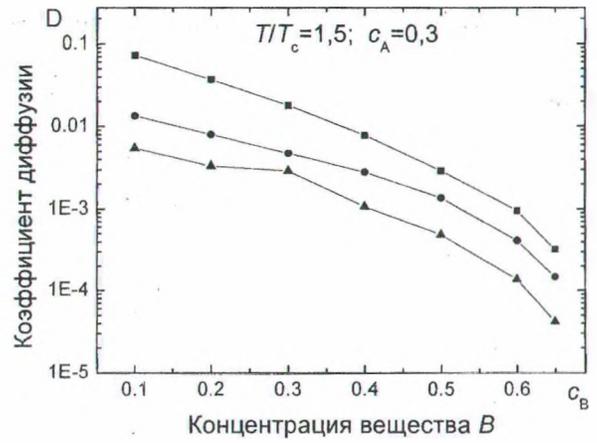
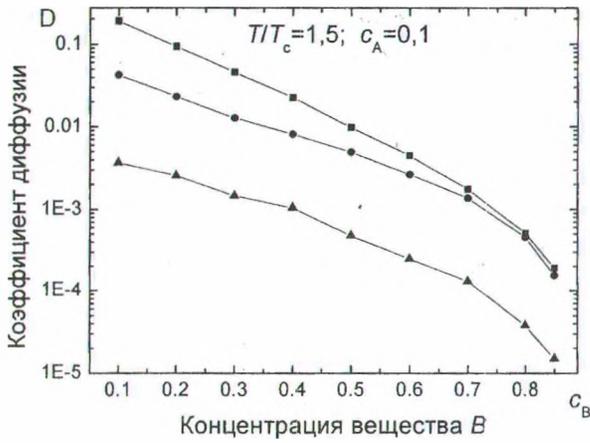


Рис. 3. Зависимости кинетических коэффициентов диффузии от концентраций компонентов: \blacksquare - D_A ; \bullet - D_B ; \blacktriangle - D_{BA}

$$\begin{aligned}
 g_{AA} &= P_{AA}/c_A^2, & g_{BB} &= P_{BB}/c_B^2, & g_{00} &= P_{00}/c_0^2, \\
 g_{AB} &= P_{AB}/c_A c_B, & g_{A0} &= P_{A0}/c_A c_0, & g_{B0} &= P_{B0}/c_B c_0,
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

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

Результаты вычислений функций распределения представлены на рис. 4. Из приведенных графиков видно, что функции распределения пар частиц в значительной мере определяются суммарной концентрацией частиц сортов A и B . Так, например, при суммарной концентрации $c_A + c_B = 0,4$ значения функций распределения в обоих случаях приблизительно равны (см. таблицу). При увеличении суммарной концентрации наблюдается кластеризация вакантных узлов (см. поведение кривых g_{00} на рис. 4).

Таблица

Сопоставление функции распределения при суммарной концентрации частиц $c_A + c_B = 0,4$

Концентрации	g_{AA}	g_{BB}	g_{00}	g_{AB}	g_{A0}	g_{B0}
$c_A = 0,1; c_B = 0,3$	1,510	1,873	1,335	1,627	0,602	0,460
$c_A = 0,3; c_B = 0,1$	1,488	1,907	1,253	1,643	0,650	0,529

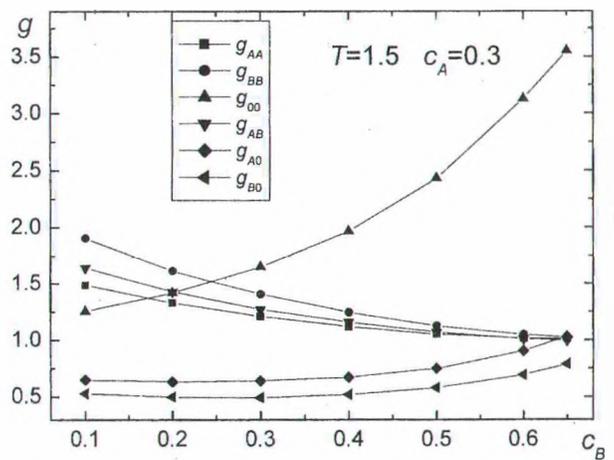
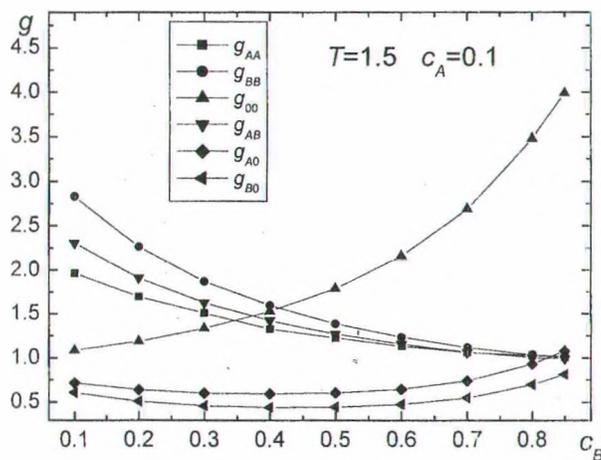


Рис. 4. Функции распределения частиц по системе

Таким образом, предлагаемый алгоритм моделирования позволил изучить поведение кинетических коэффициентов диффузии и функций распределения частиц по решетке в зависимости от концентрации компонентов.

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. // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ. Вып. XI. 2003. С. 63.
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. 53 (1990) 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.