

Г. С. Бокун, доцент; Д. В. Гапанюк, студент; В. С. Вихренко, профессор

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ

The stationary distribution function of a lattice gas in a nonuniform temperature field is derived on the basis of the master equation. Monte-Carlo simulations are used for investigating the stationary states of two-dimensional lattice gas systems.

Решеточные системы широко используются для моделирования процессов переноса в кристаллах и на их поверхностях [1-6]. Рассмотрению процессов переноса массы и заряда в изотермических условиях посвящены значительные исследования, однако практически отсутствуют методы теоретического описания процессов переноса в решеточных системах при неизотермических условиях.

Эволюция решеточных систем описывается стохастическими уравнениями, в которых вероятность W_{ij} перехода частицы из i в j узел является заданной функцией состояния системы. Состояние системы задается набором чисел заполнения $\{n_i\}=\{n_1, n_2, \dots, n_i, n_N\}$ на всех узлах решетки. При этом $n_i=0$ или 1, если i -й узел вакантен или оккупирован частицей.

Энергия системы представляется аддитивной функцией парных взаимодействий и энергией внешнекристаллического поля:

$$H_N = \sum_{j>i=1}^N \Phi_{ij} n_i n_j + U_i n_i, \quad (1)$$

где Φ_{ij} – энергия взаимодействия частиц в i -м и j -м узлах решетки; U_i – потенциал внешнего поля в i -м узле; N – общее число узлов решетки.

В дальнейшем рассматривается модель ловушек [7], когда все барьеры, которые должны преодолевать частицы при переходе из одного узла в соседний, имеют одинаковую высоту, а глубина потенциальной ямы (ловушки) зависит от взаимодействия перемещающейся частицы с частицами, ее окружающими. В работе ограничимся рассмотрением стационарного процесса в неоднородном температурном поле.

Рассмотрим поток частиц, перетекающих из j -й ячейки через общую границу в соседнюю i -ю ячейку, когда состояние системы задано набором чисел заполнения $\{n_k\}$ во всех ячейках системы:

$$I_{\{n_k\}}^{ij} = W_{ij} n_j (1 - n_i). \quad (2)$$

Для случая неоднородного распределения температуры вероятность перехода W_{ij} определим следующим выражением [8,9]:

$$W_{ij} = v_0 \exp \left\{ \sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_j n_k + \beta_j U_j n_j \right\}. \quad (3)$$

Здесь β_j – обратная температура, отнесенная к j -му узлу решетки; U_j – потенциал внешнего одночастичного поля; $\beta_{jk} = (\beta_j + \beta_k)/2$ – средняя обратная температура в

межузельной точке, где преодолевается потенциальный барьер при перескоке частицы; ν_0 – частота колебаний частицы вблизи узла решетки.

Так как n_j принимает значения 0 либо 1 и входит в качестве множителя в (2), n_j в соотношении (3) можно положить равным единице и записать последнее в форме, включающей числа заполнения узлов, кроме i и j :

$$W_{ij} = \nu_0 \exp \left(\sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_k n_j + \beta_j U_j n_j \right). \quad (4)$$

В итоге переменные в произведении (2) оказываются разделенными, что позволяет выполнить усреднение потока (2) по всем реализациям при выбранных значениях $n_l (l \neq i, j)$ и прийти к усредненному потоку для текущего момента времени t в форме

$$I_{\{n_l\}}^{ij} = W_{ij} \{n_l\} F_2(n_l, 0_i, t / \{n_l\}). \quad (5)$$

В соотношении (5) F_2 – вероятность того, что в момент времени t j -й узел занят, а i -й пустой при условии, что остальные $(n-1)$ частицы расположены на узлах решетки в соответствии с выбранным набором $\{n_l\} (l \neq i, j)$. Ограничиваясь в (5) случаем стационарности, находим с учетом (3) выражение для условной функции распределения в виде

$$F_2(n_j, n_i / \{n_l\}) = C \exp \left\{ - \sum_{k \neq i, j} \Phi_{jk} \beta_{jk} n_k n_j - \beta_j U_j n_j \right\}. \quad (6)$$

Ввиду того что (6) справедливо для произвольных $n_i, n_j, \{n_l\}$ и исходя из определения

$$F_2(n_j, n_i / \{n_l\}) = \frac{D_n(n_1, \dots, n_N)}{D_{n-2}(\{n_l\})}, \quad l \neq i, j, \quad (7)$$

находим, что стационарному решению отвечает функция распределения частиц по узлам в форме локально-равновесного распределения, которое следует из условия экстремальности информационной энтропии при заданном значении средней плотности энергии системы. При этом $\beta_j (j = 1 \dots N)$ будут иметь смысл множителей Лагранжа [10].

Для удобства дальнейшего моделирования перейдем к большому каноническому ансамблю и запишем искомое распределение в виде

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ -J \sum_{ij} \beta_{ij} n_i n_j - \sum_{i=1}^N \beta_i n_i U_i + \beta_\mu \sum_{i=1}^N n_i \right\}. \quad (8)$$

В данной работе ограничимся рассмотрением случая, когда учитывается взаимодействие между частицами, являющимися ближайшими соседями. Тогда параметр J в (8) – энергия такого взаимодействия. Расчеты выполним для исследования свойств двумерной системы – плоской квадратной решетки, используемой для моделирования свойств поверхности твердого тела. В таком подходе параметры β_i выступают как

внешние параметры, определяемые температурой узлов поверхности. Поэтому неоднородность распределения β_i по объему системы будет оказывать влияние на ее свойства, близкое к тому, что может быть получено варьированием одночастичного внешнего кристаллического потенциала U_i , входящего в (8). В дальнейшем рассмотрим однородный внешний потенциал $U_i = U = 0$.

Как видно из (8), изменение множителя $\bar{\beta}\mu$ на постоянное слагаемое можно представить соответствующим изменением кристаллического потенциала. Содержащаяся в (8) постоянная $\bar{\beta}\mu$ фактически является множителем Лагранжа, определяющим среднее число частиц на решетке из N узлов или среднюю концентрацию частиц в системе. Представление этого множителя в форме, принятой в (8), позволяет придать параметру μ смысл химического потенциала, тогда $\bar{\beta}$ – средняя обратная температура в системе.

При исследовании термодинамических характеристик системы в методе Монте-Карло принято рассматривать систему, содержащую периодически повторяющиеся области из ограниченного числа частиц [11,12]. Аналогично для удовлетворения требованию периодичности задаем изменение температуры следующей зависимостью:

$$T_k = T_0 + \Delta T \sin\left(\pi \frac{(k-1)}{K}\right). \quad (9)$$

Здесь индекс k использован для перечисления параллельных слоев, на которые разбивается решетка, K – число слоев в пределах полуволны изменения концентрации, ΔT – амплитуда колебаний температуры. В свою очередь, каждый слой ячейки содержит K узлов с одинаковой температурой.

Характеристики системы определяются по результатам усреднения случайных конфигураций в ячейке периодичности, содержащей $K \times K$ узлов. При этом случайно выбирается узел решетки. Если он заполнен – частица изымается, если вакантен, то заполняется частицей и определяется изменение энергии ΔU , вызванное этой трансформацией. Если $\Delta U < 0$, то изменение состояния системы принимается.

В противном случае вычисляется $P = \exp(-\beta_i \Delta U)$. Полученное число сопоставляется со случайно выбранным из интервала $[0,1]$ числом P_0 . Если $P \geq P_0$, то изменение в системе принимается, при $P < P_0$ состояние системы остается прежним. После выполнения нескольких тысяч проб в расчете на один узел решетки производится усреднение соответствующих микроскопических величин по реализациям системы. Нами определялась средняя концентрация частиц в каждом слое, изменение которой вызвано неоднородностью температуры, задаваемой формулой (9).

Компьютерное моделирование неоднородных систем потребовало значительно большего объема вычислений по сравнению со случаем однородного распределения плотности и температуры по пространству решетки. Так, если при моделировании свойств однородной среды с погрешностью в 1% достаточно 2000 шагов метода при размере ячейки периодичности $8 \times 8 = 64$ узла, то в данном случае для получения достоверных результатов понадобилось выполнить ≈ 10000 шагов и увеличить область периодичности до размера 64×64 узла. На рисунках *a – г* представлено изменение концентрации, осредненной отдельно по горизонтальным и вертикальным рядам периодичности. Все вычисления выполнены при одной и той же средней температуре $T = 1,2T_{\text{кр}}$ и

при одинаковом градиенте температуры $\approx 0,001T_{кр}$ на каждый слой решётки. Температура изменялась послойно вдоль горизонтальной оси, а в каждом вертикальном слое оставалась неизменной. Контролем точности расчётов служило колебание концентраций в различных горизонтальных слоях, представленное на рисунках кривыми 2.

Вследствие применения метода Монте-Карло, стохастического по своей сути, наблюдаются послойные флуктуации концентрации относительно среднего значения. Устойчивость результатов ухудшается при приближении средней концентрации к значению 0,5, что обусловлено ростом флуктуаций плотности в окрестности критической точки (рис. 1в). При значениях же химического потенциала, отвечающих средним концентрациям, удалённым от критического значения (рис. 1а, 1б, 1г), флуктуационные эффекты не существенны, амплитуды колебаний кривых 2 незначительны.

Кривыми 1 на рисунках представлено изменение концентрации в вертикальных слоях, обусловленное неоднородностью температуры. При плотностях частиц меньше критической (рис. 1а, 1б) в областях с повышенной температурой возникает уменьшение концентрации частиц. Характер изменения плотности частиц качественно отвечает характеру изменения температуры. Однако амплитуда колебаний плотности зависит и от средней концентрации в системе.

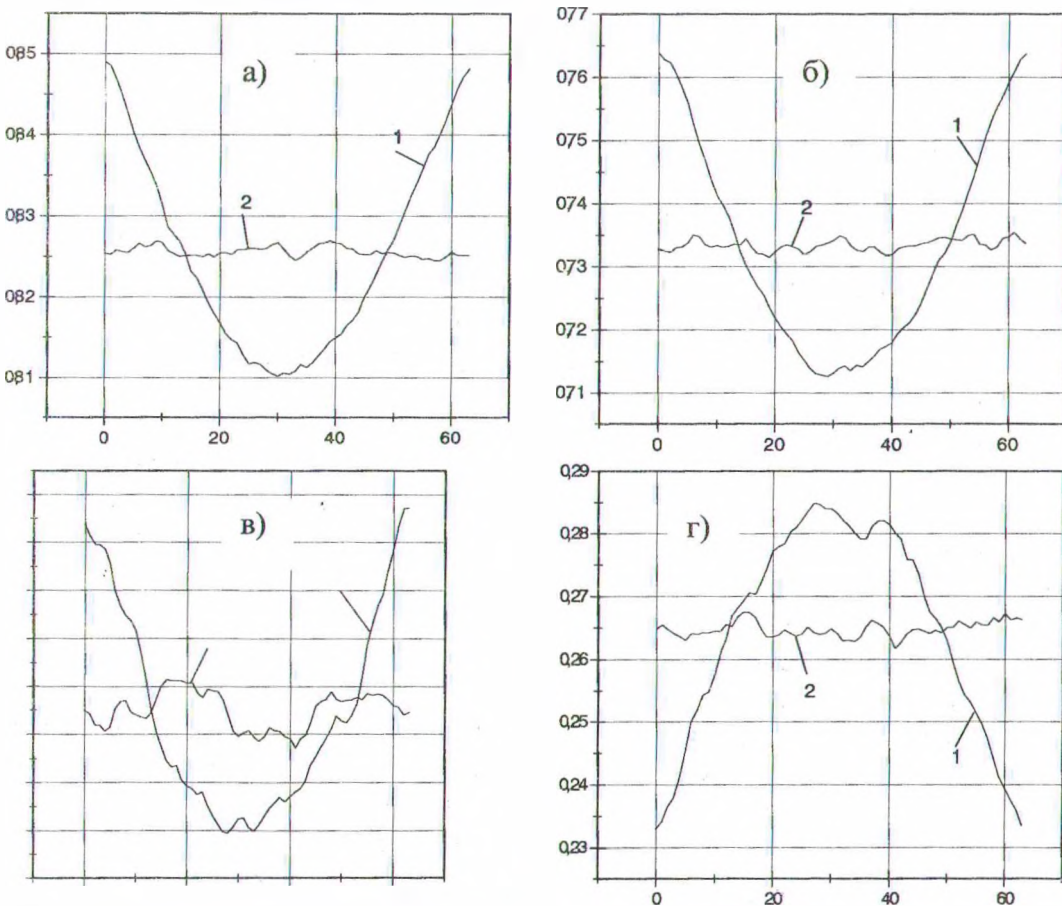


Рис. 1. Зависимость концентраций вдоль горизонтального (1) и вертикального (2) направлений при: а) $\mu/kT = -2,787$; б) $\mu/kT = -2,860$; в) $\mu/kT = -2,915$; г) $\mu/kT = -2,988$

Отношение амплитуды колебания концентраций на рис. *a* – *z* к амплитуде изменения температуры характеризует отношение коэффициентов диффузии и термодиффузии, поскольку градиенты соответствующих величин пропорциональны амплитудам их изменения. Как видно из графиков рис. *a* и *б* это отношение изменяется более чем в два раза при рассмотренной температуре. При средней концентрации в системе, превышающей критическую ($\theta_c = 0.5$, $\mu/kT_c = -3.53$), распределение плотности в зависимости от температуры (рис. *z*) становится инверсным по сравнению с рис. *a* – *в*. Характер поведения системы сохраняется таким же, как и в предыдущем случае, но уже не по отношению к частицам, а по отношению к вакансиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces // Rep. Progr. Phys. – 1990. – V.53. – P.917 – 1002.
2. Allnatt A.R., Lidiard A.B. Atomic transport in crystals. Cambridge: Cambridge University Press. – 1993. – 572 p.
3. Zhdanov V.P. Elementary physicochemical processes on solidsurfaces. New York: Plenum. – 1991. – 324 p.
4. Bokun G.S., Uebing C., Vikhrenko V.S. and Zhuk V.A. Diffusion coefficients of an interacting lattice gas beyond the quasichemical approximation // Solid State Ionics. – 1999. – V. 119. – P. 331 – 335.
5. Бокун Г. С., Грода Я. Г., Убинг К., Вихренко В. С. // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, №11. – С. 1 – 8.
6. Bokun G.S., Groda Ya.G., Uebing C. and Vikhrenko V.S. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases // Physica A. – 2001. – V. 294. – P. 1 – 23.
7. Hans J., Kher K.W. // Phys. Rep. – 1987. – V.150. – P.263.
8. Гапанюк Д. В. Моделирование по методу Монте-Карло распределения взаимодействующих частиц в квадратной решетке / Тезисы 51-ой студенческой научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 2000.
9. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Грода Я. Г., Гапанюк Д. В. Статистический расчет и моделирование по методу Монте-Карло кинетических коэффициентов двухмерной решеточной системы / Материалы Международной научно-технической конференции. Минск: БГТУ, 2000.
10. Zubarev D., Morozov V. and Repke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. Vol. 1,2. Berlin: Akademie Verlag, 1996.
11. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под. ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982.
12. Allen M. P., Tildesly D. J. Computer simulation of liquids. Oxford: Oxford University Press, 1997.