

# ДИФфуЗИЯ И ТЕРМОДИФфуЗИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Д.В. Гапанюк, В.С. Вихренко  
Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова 13а, Минск, 220050, Беларусь  
E-mail: [vvikhre@bstu.unibel.by](mailto:vvikhre@bstu.unibel.by)

## 1. Введение.

Диффузия и термодиффузия контролируют перераспределение компонентов в системе, и поэтому играют 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 [1–3]. Вместе с тем, уже двухкомпонентные системы проявляют качественные отличия в равновесных свойствах и кинетическом поведении, присущие и произвольным многокомпонентным системам.

## 2. Диффузия.

Моделирование динамики частиц в системе производилось по методу Монте-Карло. Алгоритм моделирования [4, 5] модифицирован к особенностям исследования двухкомпонентных систем следующим образом.

Рассматривалась система частиц сортов  $A$  и  $B$  на периодической  $d$ -мерной решетке. Исходными данными для моделирования являлись температура  $T$ , решеточная концентрация компонентов  $c_A$  и  $c_B$ , потенциал взаимодействия между ближайшими соседями  $J_{AA}=J$ ,  $J_{BB}=J_B J$  и  $J_{AB}=J_{AB} J$ , заданные на квадратной решетке размером  $L \times L$  ( $L=32$ ) узлов с периодическими граничными условиями, которые позволяют существенно уменьшить влияние конечных размеров моделируемой системы на результаты моделирования. Начальное состояние системы генерировалось путем случайного выбора узла решетки с координатами  $(\alpha, \beta)$  ( $1 \leq \alpha \leq L$ ,  $1 \leq \beta \leq L$ ), где  $\alpha$  и  $\beta$  – целые числа, в который помещалась частица. Заполнение решетки производилось до числа частиц  $N = (c_A + c_B) L^2$ .

Моделирование динамики частиц осуществлялось случайным выбором узла  $(\alpha, \beta)$  решетки, занятого частицей любого сорта. Затем разыгрывался переход этой частицы в один из четырех ближайших узлов, также выбираемых случайным образом. Если узел не был занят, то вычислялась вероятность перехода частицы в этот узел:

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

если в узле  $(\alpha, \beta)$  частица сорта  $B$ , то  $P_i = \exp \left[ -\frac{J}{k_B T} (J_{AB} S_A + J_B S_B) \right]$ ,

где  $S_A, S_B$  – числа соседних с узлом  $(\alpha, \beta)$  частиц сортов  $A$  и  $B$  соответственно.

Эта вероятность сопоставлялась со случайной величиной  $0 \leq P \leq 1$ . При  $P \leq P_i$  переход частицы принимался, в противоположном случае состояния узлов оставались прежними, и осуществлялся переход к анализу следующего узла.

Один шаг процедуры Монте-Карло (МКШ) состоял из числа попыток перемещения частиц, равного числу частиц в системе. Типичная длина траектории составила 50000 МКШ, и усреднение производилось по  $10^3$  траекторий. Как и следовало ожидать, зависимость среднего квадрата перемещения частиц от времени близка к линейной:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \approx \frac{2d}{z} D^* t, \quad (1)$$

где  $d$  – размерность решетки ( $d=2$ );  $z$  – количество соседних узлов ( $z=4$ );  $t$  – время, выраженное в МКШ. Аппроксимировав полученные кривые линейными зависимостями, находим соответствующие кинетические коэффициенты диффузии.

Моделирование было выполнено в области изменения концентраций компонентов от 0 до 0,95 ( $c_A + c_B < 1$ ) при двух значениях приведенной температуры  $T/T_c = 1,5$  и 2,0, выраженной в единицах критической температуры компонента  $A$  ( $k_B T_c = 0,567J$ ). Параметры взаимодействия приняты равными  $J_B = 1,44$ ,  $J_{AB} = 1,2$  ( $J_{AB} = \sqrt{J_B}$ ).

Межчастичное притяжение увеличивает высоту барьера, который частицы преодолевают при перемещении. С этой точки зрения кинетический коэффициент диффузии частиц сорта  $A$ , характеризующихся менее интенсивным взаимодействием, должен превышать коэффициент диффузии частиц сорта  $B$ . Результаты моделирования в целом подтверждают этот вывод, но по мере уменьшения концентрации компонента  $A$  и увеличения концентрации компонента  $B$  различие между коэффициентами диффузии уменьшается или исчезает вовсе. Такое поведение объясняется корреляциями в распределении частиц. При концентрации компонента  $B$  около 0,5 и выше его частицы образуют перколяционный кластер и частицы сорта  $A$  способны перемещаться лишь вследствие перемещений частиц сорта  $B$ , что и приводит к выравниванию их коэффициентов диффузии.

### 3. Термодиффузия.

Выполненное исследование термодиффузии основано на представлении потоков вещества компонентов в виде линейных выражений по градиентам химических потенциалов и обратной температуры

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -L_{11} \nabla \mu_1 - L_{12} \nabla \mu_2 - L_{1T} \nabla \beta, \\ \mathbf{J}_2 &= -L_{21} \nabla \mu_1 - L_{22} \nabla \mu_2 - L_{2T} \nabla \beta, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $L_{ij}, L_{iT}$  – кинетические коэффициенты;  $\nabla \mu_i$  – градиент химического потенциала соответствующего компонента ( $i = 1, 2$ );  $\nabla \beta$  – градиент обратной температуры ( $\beta = 1/k_B T$ ),  $T$

– абсолютная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана).

В этих выражениях в качестве коэффициентов выступают кинетические коэффициенты, для которых могут быть записаны соотношения через временные корреляционные функции соответствующих микроскопических потоков. Коэффициенты при градиентах химических потенциалов выражаются через средние квадраты смещений центров масс частиц соответствующих сортов [6], тогда как соотношение для коэффициента при градиенте обратной температуры имеет более сложную структуру [7].

Контролировать химические потенциалы в неравновесных условиях затруднительно как в реальных, так и в машинных экспериментах. Поэтому составляющие потоков компонентов, обусловленные градиентами химических потенциалов, целесообразно записать в форме законов Фика и перейти к градиентам концентрации, коэффициенты при которых являются коэффициентами химической диффузии.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\frac{1}{V} D_{11} \nabla c_1 - \frac{1}{V} D_{12} \nabla c_2 - \frac{1}{VT} D_{1T} \nabla T, \\ \mathbf{J}_2 &= -\frac{1}{V} D_{21} \nabla c_1 - \frac{1}{V} D_{22} \nabla c_2 - \frac{1}{VT} D_{2T} \nabla T, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $D_{11}$ ,  $D_{12}$ ,  $D_{21}$ ,  $D_{22}$  – соответствующие коэффициенты химической диффузии;  $D_{1T}$ ,  $D_{2T}$  – коэффициенты термодиффузии,  $V$  – объем, приходящийся на один узел.

Коэффициенты химической диффузии связаны с коэффициентами кинетической диффузии, определяемыми посредством моделирования по методу Монте Карло, через производные химических потенциалов по концентрациям компонентов. Для определения этих производных выполнено равновесное моделирование двухкомпонентной системы взаимодействующих частиц в большом каноническом ансамбле, что позволило сначала определить частные производные концентраций компонентов по химическим потенциалам при заданной температуре, а затем обратить матрицу этих производных и вычислить коэффициенты химической диффузии.

Для определения коэффициентов термодиффузии компонентов выполнено моделирование неоднородного стационарного состояния системы, задаваемого синусоидальным распределением температуры вдоль некоторого направления в пространстве

$$\beta_i = \beta \left( 1 + a_\beta \sin \left( \frac{2\pi(i-1)}{L} \right) \right), \quad (4)$$

где  $a_\beta$  – относительная амплитуда изменения обратной температуры;  $i$  – индекс слоя в направлении изменения температуры.

Поскольку при этом суммарный поток частиц равен нулю, коэффициенты термодиффузии оказываются выраженными через коэффициенты химической диффузии и отношения амплитуд колебаний температуры и концентраций компонентов

$$D_{1T} = D_{11} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_\beta} + D_{12} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_\beta}, \quad D_{2T} = D_{21} \frac{c_1 a_{c_1}}{a_\beta} + D_{22} \frac{c_2 a_{c_2}}{a_\beta}. \quad (5)$$

По результатам моделирования получены значения амплитуд изменения концентраций при заданной амплитуде изменения обратной температуры для ряда значений химических потенциалов. Найдены соответствующие коэффициенты химической диффузии, подстановка которых в выражения (5) позволила определить значения коэффициентов термодиффузии. Например при  $T = 1,5T_c$ ,  $c_A = 0,1543$ ,  $c_B = 0,3203$  и  $a_\beta = 0,005$  получены значения

$D_{1T} = 5,718 \cdot 10^{-3}$ ,  $D_{2T} = 11,888 \cdot 10^{-3}$  в единицах  $\nu b^2$ , где  $b$  – параметр решетки,  $\nu$  – характерная частота колебаний частиц относительно узлов решетки.

#### 4. Заключение.

В работе предложена методика определения коэффициентов диффузии и термодиффузии в двухкомпонентном решеточном газе с межчастичным притяжением на основе компьютерного моделирования по методу Монте-Карло. Получена связь между этими коэффициентами. Исследованы зависимости коэффициентов термодиффузии от химических потенциалов и концентраций компонентов.

#### Литература

- [1] Collective Diffusion on Surfaces: Correlation Effects and Adatom Interactions. Eds. M.C. Tringides and Z. Chvoj. Kluwer, Amsterdam (2001).
- [2] A. Danani, R. Ferrando, E. Scalas and M. Torry. Internat. Journ. Modern Phys. B **11**, 2217 (1997).
- [3] G.S. Bokun, Ya.G. Groda, C. Uebing, V.S. Vikhrenko. Physica A **296**, 83 (2001).
- [4] M.C. Tringides and R. Gomer. Surf. Sci. **145**, 121 (1984).
- [5] C. Uebing and R. Gomer. J. Chem. Phys. **95**, 7626 (1991).
- [6] D.N. Theodorou, R.Q. Snurr, A.T. Bell. Comprehensive Supramolecular Chemistry. Edited by T. Bein. Pergamon Press, Oxford **7**, 507 (1996).
- [7] V.S. Vikhrenko, G.S. Bokun, D.V. Gapanjuk, Y.G. Groda. Solid State Ionics **157**, 221 (2003).