

УДК 531.19

Я. Г. Грода, кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В СЕДЛОВОЙ ТОЧКЕ НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ: РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И СУПЕРПОЗИЦИОННОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Рассмотрен процесс диффузии решеточного флюида с дополнительным взаимодействием в седловой точке на простой кубической решетке. Предложена методика получения аналитического выражения для оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида. Определен кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида с притяжением (отталкиванием) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке. Результаты аналитических расчетов сопоставлены с данными компьютерного моделирования диффузионного процесса в исследуемой системе по методу Монте-Карло.

The diffusion process of the lattice fluid with additional interaction in the saddle point on a simple cubic lattice is considered. The technique of obtaining an analytic expression for the jump diffusion coefficient of the lattice fluid is proposed. The jump diffusion coefficient of the system with nearest neighbor attractive/repulsive interaction and interaction in the saddle point of the same energy is calculated. The analytical results are compared with Monte Carlo simulation data.

Введение. Как было показано ранее для решеточных флюидов на плоских квадратной [1] и треугольной [2] решетках, при исследовании процесса диффузии решеточного флюида может быть рассмотрена модель, в которой наряду с взаимодействием частиц, занимающих ближайшие соседние узлы, может быть учтено взаимодействие частиц, находящихся в так называемой седловой точке, которая совпадает с вершиной межузельного барьера, с ее ближайшими соседями. Его учет вызывает изменение эффективного межузельного барьера и, очевидно, будет влиять на диффузионные свойства системы [3].

Для оценки кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида в рассмотренных системах было предложено суперпозиционное приближение [1], в котором непосредственно учитываются лишь парные корреляции в заполнении ближайших соседних узлов, а корреляционные функции более высоких порядков определяются посредством парных.

В настоящей работе приводится обобщение предложенного подхода на случай пространственной решеточной системы. В качестве примера рассмотрен процесс диффузии решеточного флюида на простой кубической решетке.

Модель. Модель представляет собой систему из n частиц, расположенных в узлах регулярной кубической решетки, содержащей N узлов. Каждый узел может быть либо занят частицей, либо быть вакантным. Состояние узла i определяется числом заполнения $n_i = 1$ или $n_i = 0$ в зависимости от того, занят узел частицей или вакантен. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено.

Находящаяся в узле O частица может взаимодействовать с энергией J с частицами, занимающими ближайшие соседние узлы, т. е. узлы

a, g, c, d, e и f (см. рис. 1). При ее последующем переходе в узел a при прохождении седловой точки Σ она также взаимодействует с узлами g, c, d, f, b, k, h и s . Энергия последнего взаимодействия принимается равной J_Σ .

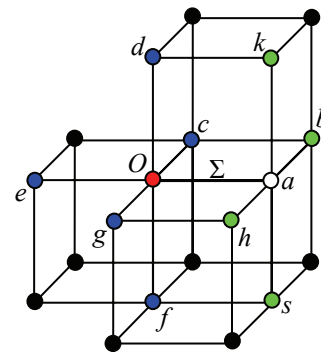


Рис. 1. Простая кубическая решетка. Узлы a, g, c, d, e и f – ближайшие соседи узла O . Узлы g, c, d, f, b, k, h и s – ближайшие соседи седловой точки Σ

Таким образом, для перехода из узла O в ближайший вакантный узел a частице необходимо преодолеть активационный барьер E_a , величина которого может быть определена как

$$E_a = E(\Sigma) - E(0), \quad (1)$$

где $E(\Sigma)$ – энергия частицы в седловой точке, равная

$$E(\Sigma) = E_0 + J_\Sigma (n_c + n_b + n_h + n_g + n_d + n_k + n_f + n_s), \quad (2)$$

здесь E_0 – исходная высота межузельного барьера; $E(0)$ – начальная энергия частицы, вычисляемая по формуле

$$E(0) = J(n_c + n_d + n_e + n_f + n_g). \quad (3)$$

Это позволяет представить активационный барьер в следующем виде:

$$E_a = E_0 - Jn_e + J_\Sigma(n_k + n_b + n_s + n_h) - \Delta(n_c + n_d + n_g + n_f), \quad (4)$$

где $\Delta = J - J_\Sigma$.

Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида в суперпозиционном приближении. В рамках общей теории диффузионных процессов в решеточных системах [4] и с учетом результатов для решеточных флюидов на плоских решетках [1–3] для кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида может быть предложено следующее выражение:

$$D_J = \frac{D_0}{c} \langle n_0(1 - n_a)(1 + n_e\sigma) \times \\ \times (1 + n_k\xi)(1 + n_b\xi)(1 + n_s\xi)(1 + n_h\xi) \times \\ \times (1 + n_c\gamma)(1 + n_d\gamma)(1 + n_g\gamma)(1 + n_f\gamma) \rangle; \quad (5)$$

$$D_0 = \frac{za^2}{2d} v e^{-\beta E_0}; \quad (6)$$

$$\sigma = \exp(\beta J) - 1; \quad \gamma = \exp(\beta \Delta) - 1; \\ \xi = \exp(-\beta J_\Sigma) - 1, \quad (7)$$

где c – равновесное значение концентрации частиц; z – число ближайших соседей на решетке рассматриваемого типа; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства; v – частота, имеющая порядок частоты колебаний частицы вблизи узла решетки и определяющая временную шкалу диффузионных процессов; $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Определяя корреляционные функции для заполнения решеточных узлов соотношением вида

$$\langle n_{i_1} n_{i_2} n_{i_3}, \dots, n_{i_n} \rangle = c^n g_n(l_1, l_2, l_3, \dots, l_n), \quad (8)$$

можно получить выражение для кинетического коэффициента диффузии через многочастичные корреляционные функции, которые, в свою очередь, в рамках суперпозиционного приближения могут быть выражены через парные корреляционные функции для ближайших соседей.

В целом нетрудно видеть, что применение указанного подхода, хотя и позволяет получить выражение для кинетического коэффициента диффузии, требует ручного анализа 2^{10} слагаемых. Поэтому в дальнейшем была рассмотрена решеточная система, в которой $J = J_\Sigma$ и $\gamma = 0$. Это позволяет избавиться от четырех множителей в выражении (5) и получить выражение для кинетического коэффициента диффузии следующего вида:

$$\frac{D_J}{D_0} = (1 + \theta g \sigma) \times$$

$$\times \left[(1 - \theta g) + 4\theta \xi (1 - \theta g^2) + 6\theta^2 \xi^2 (1 - \theta g^3) + \right. \\ \left. + 4\theta^3 \xi^3 (1 - \theta g^4) + 6\theta^4 \xi^4 (1 - \theta g^5) \right]. \quad (9)$$

Входящая в соотношение (9) парная корреляционная функция двух ближайших соседних узлов g может быть найдена, например, в рамках диаграммного приближения [5, 6].

Алгоритм моделирования. С целью верификации предложенных выражений для кинетического коэффициента диффузии может быть выполнено компьютерное моделирование диффузионных процессов по методу Монте-Карло с помощью алгоритма Метрополиса [7], модифицированного с целью учета взаимодействия в седловой точке.

В рамках этого алгоритма случайным образом выбирается узел i , занятый частицей. После этого также случайно определяется направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов j . 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

$$P_{a0} = P_0^{-1} \exp\{-\beta[J_\Sigma s_\Sigma - J_s]\}, \quad (10)$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, равный $\exp(-4\beta J)$ для системы с притяжением ближайших соседей и $\exp(4\beta J)$ для системы с отталкиванием, его физический смысл состоит в том, чтобы наиболее энергетически выгодный переход частицы осуществлялся с вероятностью, равной 1; s_Σ – число ближайших соседей частицы, находящейся в седловой точке; s – число ближайших соседей частицы, находящейся в исходном узле O . Например, при перескоке частицы из узла O в узел a

$$s = n_c + n_d + n_e + n_f + n_g; \\ s_\Sigma = n_c + n_b + n_h + n_g + n_d + n_k + n_f + n_s. \quad (11)$$

Если $P_r > P_{a0}$, где P_r – случайное число из диапазона $[0; 1]$, то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры n раз, где n – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка с периодическими граничными условиями, содержащая $10^3 = 1000$ решеточных узлов. Процедура моделирования состояла из 50 000 МКШ. Дополнительно первые 10 000 МКШ отводились на эквиприлизацию системы и не учитывались в дальнейшем.

Последующее усреднение по 1000 траекторий позволяло изучить зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ, и определить, соответственно, коэффициент кинетической диффузии D_J и коэффициент диффузии меченых атомов D_{tr} .

Для снижения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты использовались периодические граничные условия.

Результаты моделирования. На рис. 2 представлены зависимости от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с взаимодействием ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке и проведено сопоставление результатов моделирования с данными, полученными на основании соотношения (9).

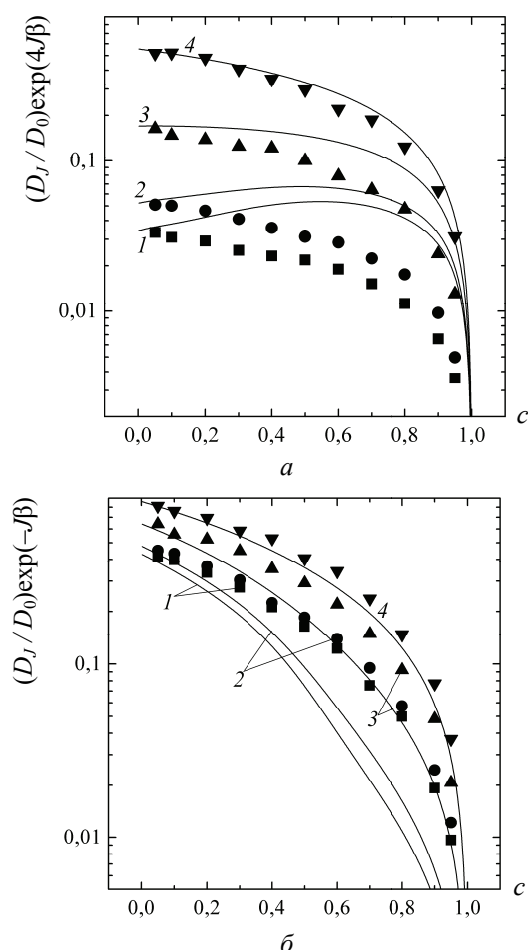


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей и равным ему взаимодействием в седловой точке на простой кубической:

1 – $T/T_c = 1,05$; 2 – $T/T_c = 1,20$;

3 – $T/T_c = 1,50$; 4 – $T/T_c = 2,00$.

Точками представлены результаты МКМ, линиями – результаты использования соотношения (9)

Данное сопоставление ясно показывает, что в отличие от случая плоских решеток точность предлагаемого приближенного аналитического подхода позволяет получать лишь полуколичественные результаты даже для достаточно высоких температур ($T \geq 2,0T_c$). И лишь при повышении температуры до $6,0T_c$ результаты аналитических расчетов можно считать полностью адекватными данным моделирования.

Более того, при температурах $1,05T_c$ и $1,20T_c$ суперпозиционное приближение демонстрирует некоторый рост коэффициента диффузии с максимумом в окрестности концентрации 0,5, в то время как моделирование показывает монотонное падение коэффициента диффузии.

Для преодоления отмеченных трудностей может быть предложено приближение следующего порядка, в котором наряду с корреляционными функциями для ближайших соседей непосредственно учитываются парные корреляции между вторыми соседями.

Литература

1. Грода, Я. Г. Коэффициент диффузии решеточного флюида с взаимодействием в седловой точке: суперпозиционное приближение / Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2011. – № 6 (144): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 27–30.

2. Грода, Я. Г. Диффузия решеточного флюида на плоской треугольной решетке с учетом взаимодействия в седловой точке / Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2012. – № 6 (153): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 51–53.

3. Collective surface diffusion on triangular and square interacting lattice gases / A. Danani [et al.] // Surf. Science. – 1998. – Vol. 409. – P. 117–129.

4. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // Physica A. – 2000. – Vol. 296, No. 1/2. – P. 83–105.

5. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.

6. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // Phys. Let. A. – 2001. – Vol. 286, No. 2/3. – P. 127–133.

7. Uebing, C. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. A. Gomer // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95, No. 10. – P. 7626–7652.

Поступила 01.03.2013