

## ЭВОЛЮЦИЯ МНОГОЧАСТИЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СТОХАСТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Вихренко В.С., Грода Я.Г., Ласовский Р.Н.

*The description of stochastic dynamics of a many body system based on the master equation is considered. It is used for investigating diffusion processes in interacting lattice gases and for Monte-Carlo simulating of nonstationary battery discharge.*

Динамика систем многих частиц, атомные массы которых превосходят несколько десятков единиц, в основном адекватно описывается дифференциальными уравнениями движения классической механики [1,2]. Однако прямое интегрирование этих уравнений даже с использованием современных численных алгоритмов и мощной вычислительной техники не всегда возможно. В частности, при рассмотрении движения атомов или ионов в твердых телах или на их поверхностях существуют, по меньшей мере, два существенно отличающиеся (на несколько порядков величины) масштаба времени. Один из них определяется средним периодом колебаний частицы относительно узла решетки ( $t_1$ ), образованной потенциальным рельефом кристаллического или аморфного твердого тела, а второй – временем ее оседлой жизни ( $t_2$ ), обратно пропорциональном частоте перескоков между узлами  $i$  и  $j$ , причем  $t_1 \ll t_2$ . Последнее условие позволяет предположить, что за время оседлой жизни частица совершает много колебаний вблизи узла и "забывает" свою историю.

Вероятность частице перейти в новый узел зависит лишь от состояния системы в данный момент времени, но не зависит от состояний в более ранние моменты. В результате приходим к модели решеточного газа, для которого достаточно исследовать лишь движение частиц по узлам решетки. Более того, ввиду сказанного выше о масштабах времени это движение можно рассматривать как марковский процесс блуждания изображающей точки в дискретном фазовом пространстве. Важно отметить, что переход от обратимой во времени гамильтоновой динамики к необратимой стохастической модели решеточного газа является сложной процедурой, включающей усреднение по множеству степеней свободы и привлечение дополнительных гипотез. Если бы такой переход был реализован, все параметры решеточного газа были бы определены через параметры гамильтониана исходной системы. К сожалению, это трудно реализовать, и параметры модели (межчастичное взаимодействие, высота барьеров, вероятности переходов и др.) обычно рассматриваются как исходные величины, определяемые по экспериментальным данным или из рассмотрения дополнительных задач.

В качестве примера рассмотрим систему  $n$  частиц, расположенных на решетке, состоящей из  $N$  узлов. При постоянной температуре микросостояние решеточного газа определяется заданием набора чисел заполнения решеточных узлов  $\{n_i\}$  ( $n_i = 1$ , если узел  $i$  занят частицей, и  $n_i = 0$ , если узел вакантен), который может быть представлен в виде  $N$ -мерного вектора состояния системы  $\mathbf{n}$ . Поскольку блуждание частиц по решетке представляет собой марковский процесс, числа заполнения играют роль стохастических переменных, а  $\mathbf{n}(t)$  формирует марковскую цепь. Определяя  $\mathbf{P}(t)$  как вектор распределения вероятности некоторого неравновесного состояния решеточного газа [3,4]

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{\mathbf{n}_\alpha} P_\alpha(t) \mathbf{n}_\alpha, \quad (1)$$

где  $\{\mathbf{n}_\alpha\}$  – ортонормированный набор векторов состояния системы,  $P_\alpha(t)$  – вероятность найти решеточную систему в момент времени  $t$  в состоянии  $\mathbf{n}_\alpha$ , можно записать для рассматриваемого стохастического процесса уравнение Чемпмена-Колмогорова, которое в дифференциальной форме имеет вид основного кинетического уравнения решеточного газа [3]

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = \mathbf{W}\mathbf{P}(t), \quad (2)$$

а матрица перехода  $\mathbf{W}$  удовлетворяет условию детального баланса

$$\mathbf{W}\mathbf{P}_{\text{eq}} = 0. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{P}_{\text{eq}}$  – вектор равновесного распределения.

Основное кинетическое уравнение решеточного газа (2) является линейным дифференциальным уравнением и не симметрично относительно обращения времени, т.е. изначально описывает необратимые процессы. Условие (3) обеспечивает стремление системы с течением времени к равновесию при любом начальном состоянии. Прямое решение стохастического уравнения (2) является сложной задачей, поскольку требует определения полного вектора распределения вероятности в некоторый начальный и последующие моменты времени, но возможна постановка разнообразных задач и поиск их приближенных решений.

Одной из важных задач является определение кинетических коэффициентов, описывающих неравновесные процессы в решеточном газе при малых отклонениях от равновесного состояния. Для ее решения может быть использован метод неравновесных статистических ансамблей Д.Н. Зубарева [5]. В рамках этого подхода для описания диффузии частиц в решеточном газе в качестве динамических переменных необходимо выбрать числа заполнения  $n_i$ . При этом квазиравновесная функция распределения принимает вид

$$P_{\alpha}(t) = \exp \left\{ -\beta \left( \Phi + U_n(\mathbf{n}_{\alpha}) - \sum_{i=1}^N \mu_i n_i^{\alpha} \right) \right\}, \quad (4)$$

где  $U_n(\mathbf{n}_{\alpha})$  – энергия взаимодействия частиц системы в состоянии  $\mathbf{n}_{\alpha}$ . Химический потенциал  $\mu_i$  рассматривается как термодинамическая величина, сопряженная  $n_i$ . В общем случае квазиравновесная функция распределения зависит от времени и от распределения частиц по узлам. Верхний индекс  $\alpha$  у  $n_i^{\alpha}$  означает, что набор чисел  $\{n_i\}$  задан вектором состояния  $\mathbf{n}_{\alpha}$ . Функционал Массье-Планка  $\Phi$  нормирует на единицу квазиравновесную функцию распределения (4). Динамика малых отклонений квазиравновесных средних значений характеристических переменных и сопряженных им термодинамических параметров от соответствующих равновесных средних подчиняется интегро-дифференциальному уравнению, которое применительно к решеточному газу может быть записано в виде [4]

$$\frac{d\delta n_i(t)}{dt} - \sum_{j,k} \Omega_{ij} \chi_{jk}^T \delta n_k + \sum_{j,k} \int_0^{\infty} \Theta_{ij}(\tau) \chi_{jk}^T(t-\tau) \delta n_k(t-\tau) d\tau = 0, \quad (5)$$

где  $\Omega_{ij}$  и  $\Theta_{ij}(\tau)$  – статическая корреляционная матрица и матрица памяти соответственно:

$$\Omega_{ij} = c^{-1} \langle \delta \dot{n}_i \delta n_j \rangle = c^{-1} \langle \dot{n}_i n_j \rangle, \quad \Theta_{ij}(\tau) = c^{-1} \langle \mathbf{Q} \dot{n}_i(0) \mathbf{Q} \dot{n}_j(\tau) \rangle, \quad (6)$$

Последняя строится с помощью оператора  $\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$ , комплиментарного к проекционному оператору Мори  $\mathbf{P}$ , действующему на произвольную функцию  $b_i$  динамических переменных  $n_i$  следующим образом [5]

$$\mathbf{P}b_i = \langle b_i \rangle_{\text{eq}} + \frac{1}{c} \sum_{i,k} \chi_{ij} \langle b_i \delta n_k \rangle_{\text{eq}} \delta n_k. \quad (7)$$

Уравнение (5) записано для отклонения  $\delta n_i$  одночастичной плотности частиц  $n_i$  от равновесного состояния, и ее вычисление предполагает усреднение динамической переменной по неравновесному ансамблю. Поэтому, в отличие от марковского основного кинетического уравнения (2), уравнение (5) учитывает эффекты памяти (выражаемые интегралом по времени) и пространственной дисперсии (вследствие суммирования по узлам решетки). Так как основное кинетическое уравнение решеточного газа (1) необратимо, среднее произведение динамических величин различной временной четности оказывается отличным от нуля. По-

этому, в отличие от систем с гамильтоновой динамикой, матрица  $\Omega_{ij}$  в (5) отлична от нуля и играет важную роль в эволюции решеточного газа.

Последовательное применение к соотношению (5) преобразований Фурье и Лапласа позволяет получить выражение для коэффициента диффузии решеточного газа, которое в случае переходов частиц только между ближайшими узлами и при пренебрежении влиянием эффектов памяти и пространственной дисперсии принимает следующий вид

$$D_{\text{ch}} = \chi_T D_J = \frac{z_1 w_1 a_1^2}{2d} \chi_T, \quad (8)$$

где  $D_{\text{ch}}$  и  $D_J$  – химический и кинетический коэффициенты диффузии, соответственно,  $a_1$  – постоянная решетки,  $z_1$  – первое координационное число решетки,  $d$  – размерность пространства,  $w_1$  – вероятность перехода частицы между ближайшими узлами,  $\chi_T$  – термодинамический фактор

$$\chi_T = \frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial \ln c}. \quad (9)$$

При рассмотрении решеточного газа в рамках модели ловушек при постоянном уровне барьеров для вероятности перехода частицы между ближайшими узлами может быть получено [4] следующее соотношение

$$w_1 = c^{-1} w_0 \exp[\beta\mu] P_1(0,0). \quad (10)$$

Тогда выражение для кинетического коэффициента диффузии решеточного газа принимает вид соотношения Жданова [6]

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} P_1(0,0), \quad D_0 = \frac{z_1 a_1^2}{2d} w_0, \quad (11)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии ленгмюровского газа,  $w_1$  – вероятность перехода частицы в единицу времени.

Необходимо отметить, что соотношение (11) получено без ограничений на размерность и тип решеточной системы, что позволяет использовать его для систем с прыжковой динамикой на любых решетках, обладающих трансляционной и инверсионной симметрией. При выводе данного соотношения не использовались никакие предположения относительно вида потенциала взаимодействия. Это дает возможность использовать полученное выражение для различных моделей потенциалов взаимодействия (включая многочастичное взаимодействие), а также для неоднородного распределения узловых потенциалов  $u_i$ . В то же время, очевидно, что соотношение (11) является приближенным, поскольку не учитывает специфические эффекты памяти, возникающие при сокращении описания в процессе перехода от марковского основного кинетического уравнения решеточного газа (2) к интегро-дифференциальному уравнению Мори для флуктуаций плотности (5).

Наряду с аналитическими подходами, для исследования свойств основного кинетического уравнения (2) широко используется прямое компьютерное моделирование описываемых им стохастических процессов на основе метода Монте-Карло. Сопоставление результатов, полученных в ходе моделирования процесса диффузии частиц с аналогичными результатами, найденными с помощью соотношения (11), проведено в [4]. Показано, что соотношение (20) применимо для описания диффузии в решеточных газах как с притяжением, так и с отталкиванием ближайших соседей во всей области термодинамических состояний за исключением области структурного упорядочения, где важны эффекты памяти.

Как было отмечено выше, физические системы, поведение которых определяется уравнением (2), могут быть исследованы в рамках метода Монте-Карло. При этом можно моделировать как равновесные, так и неравновесные, в т. ч. нестационарные, процессы, протекающее в решеточном газе на двух- и трехмерных решетках различных типов [4,7,8]. Также могут быть смоделированы свойства и многокомпонентных решеточных систем [9].

Примером нестационарного процесса в решеточной системе может служить разряд наноразмерной интеркаляционной системы, прототипом которой служит литиевый источник тока. При таком моделировании данной системы [10] исходное состояние задавалось посредством равновероятного заполнения узлов решетки до равновесной концентрации плотной фазы, которая определялась из фазовой диаграммы системы. Для более эффективной эквilibризации системы рассматривались «дальние» перескоки частиц. Случайным образом выбирались два узла, не являющихся ближайшими соседями, с отличающимися числами заполнения  $n_{ij}$  ( $i$  и  $j$  – номера горизонтали и вертикали узла на решетке, соответственно;  $n_{ij}=1$  если узел занят частицей и  $n_{ij}=0$  в противоположном случае). Затем вычислялось изменение энергии системы, отнесенное к ее температуре, при переходе частицы из занятого узла в вакантный:

$$\Delta U = -\tau J_c (z_2 - z_1) \quad (12)$$

где  $\tau=T_c/T$  – обратная температура в единицах критической,  $J_c=J/k_B T_c$ ,  $z_{1,2}$  – число ближайших соседей занятого и вакантного узлов, соответственно,  $J$  – параметр взаимодействия между ближайшими соседями. В общем случае межчастичному притяжению соответствует  $J<0$ , однако для удобства последующих выкладок, принимается  $J>0$ , и в уравнение (1) вводится знак «минус». При  $\Delta U<0$  переход частицы из занятого узла в вакантный принимался. В противоположном случае определялась вероятность перехода  $P$ :

$$P = \exp(-\Delta U) \quad (13)$$

которая сопоставлялась со случайной величиной равномерно распределенной на интервале  $[0,1]$ , и в случае  $P \geq X$  переход частицы принимался, а в случае  $P < X$  – отвергался.

Повторение этой процедуры количество раз, равное числу частиц в системе, формирует один МКШ. На процесс эквilibризации отводилось 1000 МКШ. После завершения эквilibризации начиналось моделирование собственно процесса разряда системы. Случайно выбирались узел, пока не находился занятый частицей, и направление прыжка частицы в один из ближайших узлов. Если этот соседний узел был не занят, подсчитывалась вероятность перехода частицы:

из «граничного» в «граничный + 1» слой

$$P = \exp(-\tau J_c z) \exp(-\tau J_c R) \quad (14)$$

во всех остальных случаях

$$P = \exp(-\tau J_c z) \quad (15)$$

где  $z$  – число ближайших соседей выбранного узла,  $R$  – коэффициент высоты барьера «граничного» слоя, моделирующий сопротивление внешней цепи и уменьшающий интенсивность вылета частиц из системы.

Частица при переходе из «граничного» в «граничный + 1» слой изымалась из системы и в дальнейшем не рассматривалась. В связи с этим, продолжительность МКШ уменьшалась с течением времени ввиду уменьшения частиц в системе. Усреднение результатов моделирования производилось по ансамблю, состоящему из 1000 систем. Системы ансамбля отличались друг от друга начальным распределением частиц по узлам решетки ввиду случайного характера формирования начального состояния. Для уменьшения влияния граничных эффектов, связанных с ограниченностью размера моделируемой системы, на правую и левую, переднюю и заднюю стороны рассматриваемой решетки наложены периодические граничные условия. Помимо этого, вероятность найти соседа снизу для «глубинного» слоя принималась равной концентрации частиц в системе, а за пределами «граничного» слоя частицы отсутствовали.

На рис. 1 и 2 представлены результаты моделирования при температуре несколько ниже критической ( $T=0,95T_c$ ) эволюции распределения плотности интеркалянта по глубине пленки для двух- и трехмерных интеркаляционных систем, соответственно. Время представлено в наносекундах, единица длины порядка 0,3 нм (параметр решетки), по вертикали отложена решеточная концентрация (среднее значение вероятности заполнения узла решетки).

Как известно, в системах с межчастичным притяжением ниже критической точки могут существовать две фазы: конденсированная и разреженная. Моделирование выявляет кинетику разряда пленки – «испарение» частиц из конденсированной фазы.

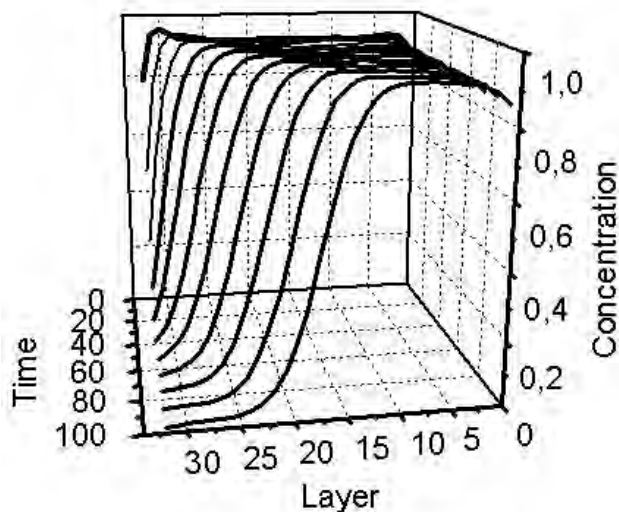


Рис. 1. Эволюция распределения плотности интеркалянта по глубине пленки для двухмерной интеркаляционной системы. Время – в наносекундах, расстояние между слоями около 0,3 нм.

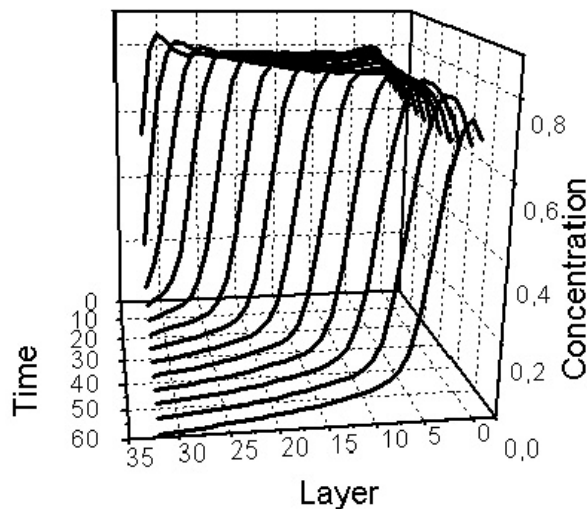


Рис. 2. Эволюция распределения плотности интеркалянта по глубине пленки для трехмерной интеркаляционной системы. Время – в наносекундах, расстояние между слоями около 0,3 нм.

Граница раздела фаз движется с примерно постоянной скоростью в сторону заблокированной границы. Установлено, что коэффициент химической диффузии, определенный как отношение плотности потока частиц к градиенту концентрации, оказался значительно ниже, чем определяемый в рамках статистической теории необратимых процессов в системах макроскопических размеров. В настоящее время ведется работа по установлению причин такого различия и по выяснению вопроса, пригодны ли макроскопические уравнения типа законов Фика для описания быстропротекающих процессов в низкоразмерных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1999.
2. Вихренко В.С. // Теоретическая и прикладная механика – 2004. – Вып. 17. – С. 14-19.
3. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.
4. Bokun G.S., Groda Ya.G., Uebing C., Vikhrenko V.S. // Physica A. – 2000. – Vol. 296, №1/2. – P. 83–105.
5. Zubarev D., Morozov V., Repke G. Statistical mechanics of nonequilibrium processes. – Berlin: Academic Verlag. In 2 v. – Vol.2, 1997. – 375 p.
6. Zhdanov V.P. // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13 – L17.
7. Argyrakis P., Groda Ya.G., Bokun G.S., Vikhrenko V.S. // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64, № 6. – P. 6108-1–6108-11.
8. Groda Ya.G., Argyrakis P., Bokun G.S., V.S. Vikhrenko // Eur. Phys. J. B. — 2003. – V. 32. – P. 527 - 535.
9. Bokun G.S., Gapanjuk D.V., Groda Ya.G., Vikhrenko V.S. // Electrochimica Acta – 2005 – vol. 50, no. 8. – P.1725-1731.
10. Ласовский Р.Н. // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2005. Вып. XIII. – С. 49-52.