

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЧИСЛА БЛОКИРОВАННЫХ УЗЛОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА НА ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

<sup>1</sup>Грода Я.Г., <sup>2</sup>ди Каприо Д., <sup>1</sup>Вихренко В.С.

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск

<sup>2</sup>Высшая национальная школа химии, Париж

**Введение.** Рассматриваемая в работе модель представляет собой пространственную простую кубическую решетку, каждый узел которой может находиться в одном из трех возможных состояний: быть занятым примесной частицей, быть вакантным либо заблокированным. При этом примесные частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы, могут взаимодействовать друг с другом с энергией  $J$ . Занятие узла более чем одной частицей считается невозможным.

С практической точки зрения построенная модель пригодна для описания свойств ансамбля примесных частиц, абсорбированных на поверхности кристалла. В этом случае реальные атомы кристалла, взаимодействуя друг с другом, формируют некоторый профиль потенциальной энергии, минимумы которого являются наиболее предпочтительными положениями для размещения в них примесных частиц. Данные положения и выступают в качестве условных узлов рассматриваемой решеточной модели. Запрет частицам занимать некоторые из этих узлов – блокировка узлов – может быть вызван, например, дефектами кристаллической структуры исходного кристалла либо нахождения в нем тяжелых примесных частиц, обладающих низкой подвижностью.

Для определения равновесных характеристик рассматриваемой модели в работах [1, 2] было предложено квазихимическое приближение, которое позволило получить простые аналитические выражения для нахождения ее термодинамических и структурных характеристик в случае систем любых размерностей. Сопоставление результатов, полученных в рамках данного приближения, с данными моделирования равновесных свойств решеточных систем по методу Монте-Карло показало [3], что оно может с успехом использоваться для оценки равновесных свойств трехмерных решеток с заблокированными узлами, по меньшей мере, в случае решеточного флюида, не обладающего упорядоченной фазой, либо при температурах выше критической. Также в работе [4] был рассмотрен процесс диффузии решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами. В частности, было установлено, что при  $k_B T > |J|$  кинетический коэффициент диффузии может быть оценен с достаточной степенью точности с помощью соотношения Жданова [5] на основе информации о равновесных значениях термодинамических параметров системы.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами компьютерного моделирования диффузионных характеристик решеточного флюида с притяжением/отталкиванием ближайших соседей на простой кубической решетке при различном количестве заблокированных узлов на ней.

**Квазихимическое приближение.** В основе построения квазихимического приближения для определения равновесных характеристик рассматриваемой системы лежит рассмотрение наряду с исходной подобной ей базисной системы, которая определяется одночастичными средними потенциалами. В рамках этого приближения для таких величин, как свободная энергия  $F$ , химический потенциал  $\mu$ , термодинамический фактор  $\chi_T$  и вероятность  $F(1; 1)$  двум ближайшим узлам решетки быть занятыми частицами, были получены следующие аналитические выражения [1, 6]:

$$\beta F = \theta \ln \theta + (1 - \theta - c) \ln(1 - \theta - c) + c \ln c - \frac{z}{2} \ln Y + \frac{z}{2} (1 - 2c) \ln \eta, \quad (1)$$

$$\beta \mu = \ln \frac{c}{1 - \theta - c} - z \ln \frac{Y - c}{1 - c}, \quad (2)$$

$$\chi_T = \frac{1 - \theta}{1 - \theta - c} + z \frac{c}{1 - 2Y} \left( \frac{W}{Y - c} - \frac{1}{1 - c} \right), \quad (3)$$

$$F(1; 1) = \frac{c^2(1 - c)}{Y(Y - c)} W, \quad (4)$$

где

$$Y = 0,5 \left( 1 + \sqrt{1 + 4c(1 - c)(W - 1)} \right), \quad \eta = \frac{Y - c}{1 - c}, \quad W = \exp(-\beta J), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (5)$$

$c$  и  $\theta$  – концентрации частиц и заблокированных узлов соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $J$  – энергия взаимодействия двух примесных частиц, занимающих ближайшие решеточные узлы ( $J < 0$  в случае системы с притяжением между частицами и  $J > 0$  для системы с межчастичным отталкиванием).

Необходимо отметить, что соотношения (1) – (5) справедливы лишь для систем, не обладающих макроскопической упорядоченностью. Применительно к рассматриваемой модели это соответствует рассмотрению решеточного флюида с притяжением ближайших соседей либо флюида с отталкиванием ближайших соседей, но при температурах выше критической. Для описания упорядоченной фазы необходимо рассмотреть исходную решетку как систему нескольких подрешеток (в случаях квадратной и кубической решеток – двух) и ввести параметр порядка в виде разности концентраций на них [1, 2]. Данный параметр порядка может быть определен из условия равенства химических потенциалов на подрешетках либо из эквивалентного ему условия экстремальности свободной энергии при его варьировании. При таком подходе может быть записано выражение для свободной энергии решеточного флюида, но производные от этого выражения, определяющие химический потенциал, термодинамический фактор и функцию распределения могут быть вычислены лишь численно и не допускают представления в замкнутой форме.

**Алгоритм моделирования.** Как равновесные, так и транспортные характеристики рассматриваемых систем могут быть определены в ходе их компьютерного моделирования по методу Монте-Карло [7].

При этом равновесные свойства решеточного флюида моделируются в большом каноническом ансамбле. Для этого первоначально рассматривается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей  $N = L^d$  узлов ( $L$  – линейный размер решетки,  $d$  – размерность пространства). Затем произвольным образом выбирается незаблокированный узел решетки. Если этот узел занят частицей, то эта частица изымается, если же он вакантен, то частица добавляется, и определяется изменение энергии  $\delta E_N$ . Если  $\delta E_N \leq 0$ , то новая конфигурация принимается, если  $\delta E_N > 0$ , то она принимается с вероятностью  $W = \exp(-E_N/k_B T)$ . Для этого случайным образом генерируется число  $W_0$  из интервала  $[0; 1]$ , и если  $W \geq W_0$ , то новая конфигурация принимается. В противном случае новая конфигурация отвергается, и система возвращается в прежнее состояние. Повторение описанной процедуры  $n$  раз, где  $n$  – число частиц на решетке, формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Поскольку первоначальное состояние моделируемой системы является произвольным и может существенно отличаться от равновесного, для перехода системы в состояние термодинамического равновесия требуется некоторое число МКШ. При определении средних значений термодинамических величин эти начальные шаги не учитываются.

В свою очередь, диффузионный процесс во флюиде моделируется в каноническом

ансамбле, т.е. при постоянном числе примесных частиц. При этом моделирование, как и в первом случае, начинается со случайного распределения частиц. В рамках используемого 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 либо является заблокированным, 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:

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp(\beta J s), \quad (6)$$

где  $P_0$  – нормировочный коэффициент, равный 1 для системы с притяжением ближайших соседей и  $\exp(5\beta J)$  для системы с отталкиванием и его смысл состоит в том, чтобы вероятности перехода не превышали единицу, а наиболее энергетически выгодный переход частицы осуществлялся с вероятностью, равной 1;  $s$  – число ближайших соседей частицы, находящейся в исходном узле  $i$ .

Это означает, что если  $P_r > P_{ij}$ , 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).

При моделировании использовалась решетка, содержащая  $12^3 = 1728$  решеточных узлов в сочетании с периодическими граничными условиями. Полная длина процедуры моделирования состояла из 100 000 шагов алгоритма Монте-Карло (МКШ). При этом первые 10 000 МКШ отводились на процесс эквilibризации и не учитывались при дальнейших усреднениях. Необходимо также отметить, что выполнение 90 000 существенных МКШ формировало одну траекторию движения центра масс системы примесных частиц, а окончательные результаты получались путем усреднения не менее чем по 3 584 таких траекторий (количество траекторий варьировалось в зависимости от температуры моделируемой системы и числа частиц в ней). Также необходимо отметить, что при моделировании каждой из траекторий происходила новая расстановка заблокированных узлов на решетке в соответствии с заданной их концентрацией.

Таким образом, в результате моделирования определялась зависимость среднего квадрата смещения всех частиц системы от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло. Кинетический коэффициент диффузии системы  $D_J$  определялся путем ее линейной аппроксимации.

Типичный вид зависимости среднего квадрата смещения частиц системы от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло, представлен на рис. 1 для случая системы с притяжением и отталкиванием между ближайшими соседями при концентрации заблокированных узлов равной 0.30% и параметре взаимодействия равном  $\beta J = 0.845$ .

Прежде всего можно отметить, что в отличие от решеточного флюида на плоских решетках, в случае пространственной системы субдиффузионный режим, проявляющийся в нелинейном характере зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени, практически не проявляется даже при относительно высокой концентрации заблокированных узлов. Данное обстоятельство позволяет использовать для определения кинетического коэффициента диффузии всю траекторию, полученную в ходе моделирования, не отбрасывая как ранее некоторое начальное число шагов алгоритма Монте-Карло соответствующих субдиффузионной области.

Результат линейной аппроксимации полученной зависимости также представлен на рис. 1 в виде пунктирной прямой. Фактически тангенс угла данной прямой и определяет кинетический коэффициент диффузии исследуемой системы.

Можно также отметить, что исходя из данных, представленных на рис. 1, коэффициент диффузии для системы с отталкиванием оказывается приблизительно на порядок

меньше по сравнению с коэффициентом диффузии системы с притяжением. Однако в этом случае необходимо учесть, что при моделировании данные параметры определяются при различных значениях нормирующего множителя  $P_0$  (см. соотношение (6)).

Аналогичным образом может быть определен и одночастичный коэффициент диффузии меченных атомов  $D_{tr}$ . В этом случае при моделировании определяется не средний квадрат смещения всех частиц системы, а средний квадрат смещения одной частицы.

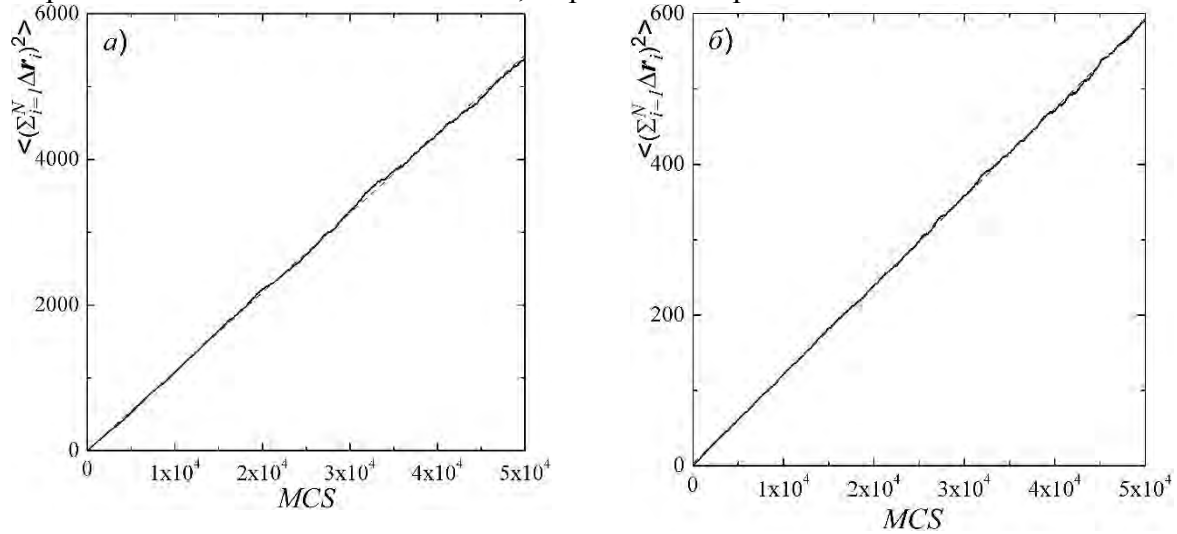


Рис. 1. Зависимость от времени, измеренного в шагах алгоритма Монте-Карло, среднего квадрата смещения всех частиц системы в случае решеточного флюида с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на простой кубической решетке, содержащей 30% при  $\beta|J| = 0.845$  и  $c = 0.21$

**Результаты моделирования и их обсуждение.** На рис. 2 представлены зависимости кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида от концентрации примесных частиц, определенные при рассмотрении систем с различным характером межчастичного взаимодействия ближайших соседей и при различном числе заблокированных решеточных узлов. В целом можно отметить, что полученные зависимости, с качественной точки зрения, соответствуют результатам для обычного решеточного флюида на кубической решетке [8].

В случае системы с отталкиванием уменьшение коэффициента диффузии в области средних концентраций при низких температурах обусловлено существованием в системе при этих условиях упорядоченной фазы. В упорядоченной фазе исходная решетка распадается на отдельные упорядоченные домены. Упорядоченные состояния доменов соответствует т.н. «шахматному» порядку, а их расположение определяется положениями заблокированных узлов. Очевидно, что в таком упорядоченном состоянии подвижность частиц снижается, что и проявляется в уменьшении коэффициента диффузии.

Наряду с определением кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида в ходе прямого компьютерного моделирования диффузионного процесса были выполнены его оценки на основе соотношения Жданова [5], позволяющего найти коэффициент диффузии через коэффициент диффузии лэнгмюровского газа  $D_0$  и равновесные характеристики системы:

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} F(0; 0). \quad (7)$$

Входящие в соотношение (7) равновесные значения химического потенциала  $\mu$ , концентрации  $c$  и вероятность двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными  $F(0; 0)$  могут быть найдены как в рамках развитого квазихимического приближения, так и непосредственно при моделировании равновесных параметров по методу Монте-Карло.

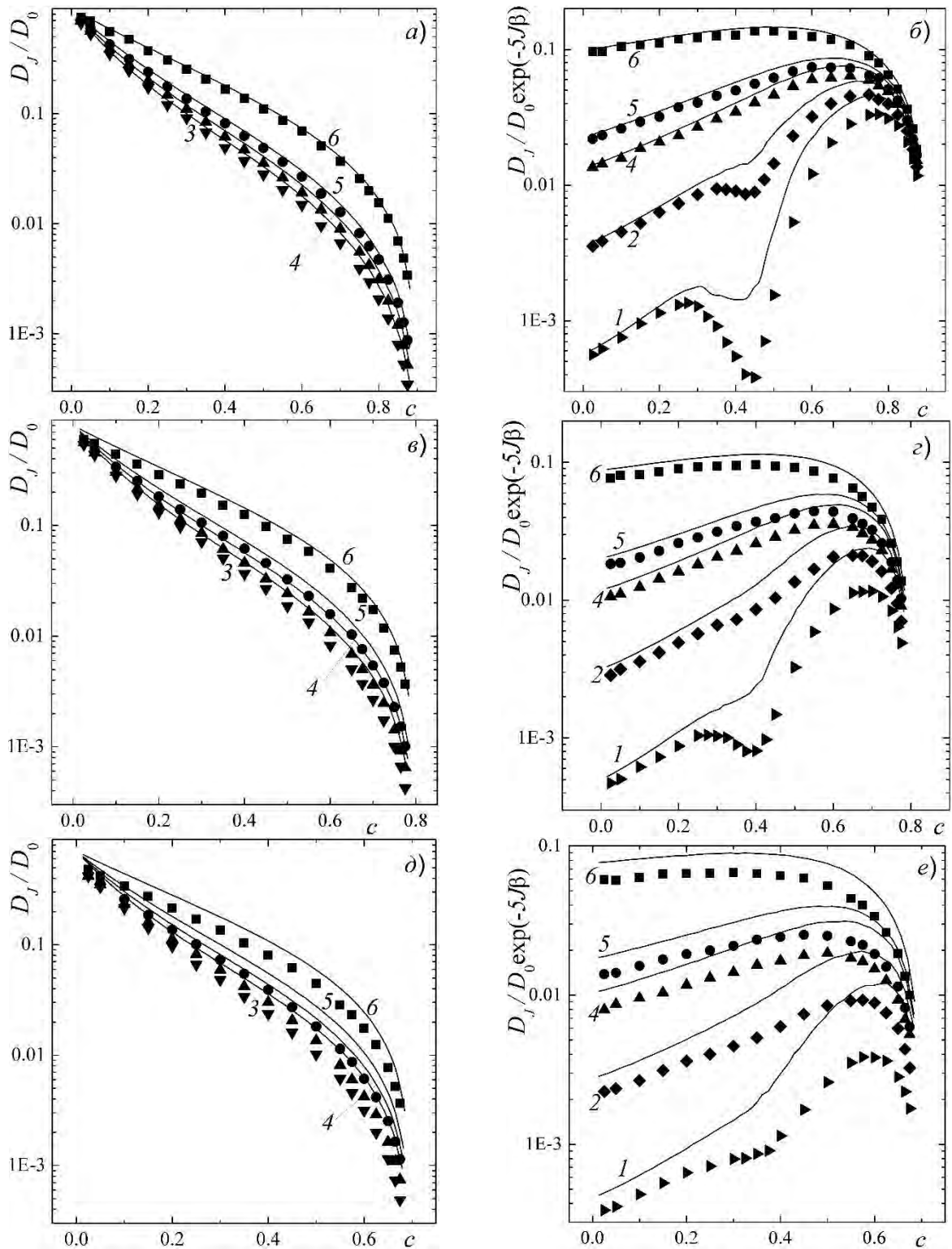


Рис. 2. Концентрационные зависимости кинетического коэффициента диффузии решеточного флюида с притяжением (а, в, д) и отталкиванием (б, г, е) ближайших соседей на простой кубической решетке, содержащей 10% (а, б), 20% (в, г) и 30% (д, е) заблокированных узлов.  $\beta|J| = 1.478$  (кривые 1); 1.108 (2); 0.933 (3); 0.845 (4); 0.739 (5) и 0.443 (6). Символы – результаты моделирования, кривые – результаты использования соотношения Жданова (7)

В последнем случае появляется возможность непосредственно проверить возможность применения соотношения (7) для оценки коэффициента диффузии. Полученные подобным образом результаты представлены на рис. 2 в виде сплошных линий.

Сопоставление результатов позволило сделать вывод, что соотношение (7) верно

отражает качественные особенности рассматриваемых зависимостей, но его точность недостаточна для количественной оценки коэффициента диффузии, особенно для систем, содержащих относительно большое число заблокированных узлов. В целом получаемые с его помощью результаты оказываются завышенными по сравнению с данными моделирования. Это может быть объяснено тем, что в соотношении (7) не учитывается снижения числа доступных для миграции решеточных узлов, вызванное эффектами блокировки части из них.

Исследования выполнены при грантовой поддержке Министерства образования Беларуси, научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN), а также Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №Ф16К-614).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Influence of Obstacles on Equilibrium Properties of the Lattice Fluid on a Surface / P. Argyrakis [et al.] // In: Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties – Zatoka, Ukraine, 10-15 September 2017 – Article 01PCSI15 (5 p.).*
2. *Аргиракис, П. Термодинамические и структурные свойства решеточного флюида на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами: квазихимическое приближение / П. Аргиракис, П. Гуазитзидис, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2015. – № 6 (179): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 48-52.*
3. *Грода, Я. Г. Равновесные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших соседей на простой кубической решетке с заблокированными узлами / Я. Г. Грода, Э. Э. Бильданов // Труды БГТУ. – 2017. – № 2 (200): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 40-44.*
4. *Аргиракис, П. Кинетический коэффициент диффузии решеточного флюида на плоской квадратной решетке с заблокированными узлами / П. Аргиракис, П. Гуазитзидис, Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2016. – № 6 (188): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 36-40.*
5. *Zhdanov, V. P. General Equation for Description of Surface Diffusion in the Framework of the Lattice Gas Model / V. P. Zhdanov // Surf. Sci. – 1985. – vol. 149. – L13–L17.*
6. *The self-consistent diagram approximation for lattice systems / G.S. Bokun [et al.] // The European Physical Journal B. 2000. Vol. 15, no. 2. P. 297–304.*
7. *Uebing, C. A Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions / C. Uebing, R. Gomer // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – Vol. 95, no. 10. – P. 7626–7652.*
8. *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.*