

01;03;05

Корреляционные эффекты в диффузии и электропроводности взаимодействующего решеточного газа

© Г.С. Бокун,¹ Я.Г. Грода,¹ К. Убинг,² В.С. Вихренко¹¹ Белорусский государственный технологический университет, 220050 Минск, Белоруссия² Институт исследований стали им. Макса Планка, D-40237 Дюссельдорф, Германия

(Поступило в Редакцию 26 января 2000 г.)

Предложена простая и эффективная самосогласованная схема определения средних потенциалов, позволяющая при небольших затратах машинного времени вычислять термодинамические функции и другие равновесные характеристики решеточных систем с высокой точностью. Эта схема использована для анализа выражений для коэффициентов диффузии и электропроводности, полученных на основе современной статистической теории неравновесных процессов. Результаты вычислений сопоставляются с данными моделирования по методу Монте-Карло, полученными с помощью параллельных векторных алгоритмов на ЭВМ Крэй ТЗЕ общества Макса Планка (Германия).

Введение

Перенос массы и связанная с ним электропроводность в кристаллах и на их поверхностях играют ключевую роль в многочисленных явлениях, примерами которых являются ионная проводимость, химические реакции, рост кристаллов, интеркаляция, фазовые переходы в неравновесных условиях и т.п. [1–9]. Вместе с тем теоретическое описание процессов массопереноса в твердых телах наталкивается на существенные трудности, обусловленные сильно различающимися характерными масштабами времени. Решеточные модели оказываются полезными для рассмотрения явлений на временах, значительно превосходящих период колебания частиц вблизи их оседлых положений.

Для описания равновесных свойств решеточных систем широко используются различные приближения среднего поля [10,11], но они способны в лучшем случае обеспечить полуколичественные результаты. Более сложные варианты среднего поля [12] и приближение Кикучи [13] хотя и являются более точным по сравнению с методом молекулярного поля (или квазихимическим приближением), все же не обеспечивают достаточной точности и в то же время существенно более сложны в приложениях [14].

Процессы массопереноса в решеточных системах рассматривались в основном применительно к двумерным системам [4,6,14–17], и В.П. Ждановым [18] коэффициент химической диффузии был выражен через равновесные характеристики решеточной системы: химический потенциал и вероятность того, что два соседних узла плоской решетки останутся не занятыми частицами. Однако точность и границы применимости этого выражения до последнего времени были неизвестны.

Самосогласованное диаграммное приближение

Рассмотрим систему n частиц, расположенных на $N \geq n$ узлах решетки. Состояние системы задается набором чисел заполнения n_i ($i = 1, 2, \dots, N$), которые принимают значение 1, если узел i занят частицей, или 0 в противном случае. Заполнение узла более чем одной частицей запрещено, так что имеет место условие нормировки

$$\sum_{i=1}^N n_i = n. \quad (1)$$

Энергия системы определена в приближении парных взаимодействий

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \Phi_{ij} n_i n_j, \quad (2)$$

где Φ_{ij} равно энергии взаимодействия частиц, расположенных в узлах i и j .

Количество независимых констант взаимодействия может быть существенно уменьшено, если учесть симметрию решетки и ввести обозначение $J_k = \Phi_{ij}$ для узлов i и j , являющихся соседями k -го порядка, т.е. принадлежащих k -й координационной сфере по отношению друг к другу.

Рассмотрим также базисную систему описываемую потенциалами $\varphi_j(n_i)$ взаимодействия частицы ($n_i = 1$) или вакансии ($n_i = 0$), расположенных в i -м узле с j -м узлом решетки. Ее энергия

$$U_N^{(0)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varphi_j(n_i). \quad (3)$$

Эти потенциалы имеют смысл средних, поскольку не зависят от состояния узла j , т.е. можно сказать, что

по этим состояниям произведено усреднение. Предполагается, что взаимодействие частицы или вакансии с собственным узлом отсутствует $\varphi_j(n_j) = 0$.

Равновесные свойства системы определяются ее свободной энергией, отнесенной к одному узлу

$$F = -(k_B T / N) \ln Q_N, \quad (4)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, Q_N — статистическая сумма.

Последнюю запишем как

$$\begin{aligned} Q_N &= Sp_{\{n_1, \dots, n_N\}} \{ \exp(-\beta U_N) \} \\ &= Q_N^{(0)} \langle \exp[-\beta(U_N - U_N^{(0)})] \rangle_0, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, $Sp_{\{n_1, \dots, n_N\}}$ обозначает суммирование по всем возможным наборам чисел заполнения, соответствующим условию нормировки (1); угловые скобки $\langle \dots \rangle_0$ означают усреднение по состояниям базисной системы, а статистическая сумма последней легко факторизуется благодаря одночастичному характеру ее потенциальной энергии (3)

$$\begin{aligned} Q_N^{(0)} &= Sp_{\{n_1, \dots, n_N\}} \{ \exp(-\beta U_N^{(0)}) \} \\ &= Sp_{\{n_1, \dots, n_N\}} \left\{ \prod_{i=1}^N \exp \left[-\beta \sum_{j=1, j \neq i}^N \varphi_j(n_i) \right] \right\} \\ &= \left[\prod_{l=0}^1 (Q_l / \Theta_l)^N \Theta_l \right]^N, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Theta_0 = (N - n) / N, \quad \Theta_1 = n / N. \quad (7)$$

Статистическая сумма на узел решетки

$$Q_{n_i} = \exp \left[-\beta \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \varphi_j(n_i) \right) \right] \quad (8)$$

определена для двух состояний узла ($n_i = 0$ или 1).

Вводя перенормированные майеровские функции

$$f_{ij}(n_i, n_j) = \exp \left\{ -\beta [\Phi_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j)] \right\} - 1, \quad (9)$$

представим статистическую сумму исходной системы как

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N (1 + f_{ij}) \right\rangle_0. \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет записать свободную энергию системы в диаграммном виде

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \left(\Theta_0 \ln \frac{Q_0}{\Theta_0} + \Theta_1 \ln \frac{Q_1}{\Theta_1} \right) \\ &\quad - \frac{k_B T}{2} (b_2 + b_3 + b_4 + \dots), \end{aligned} \quad (11)$$

где b_j представляют совокупность диаграмм, определенных на j -узлах решетки. В частности,

$$b_2 = \sum_{k=1}^{k_{\max}} \sum_{i,j=0}^1 f_{ij}^{(k)} \Theta_i \Theta_j z_k,$$

$$b_3 = \sum_{k=1}^{k_{\max}} \sum_{l=1}^{k_{\max}} \sum_{i,j,m=0}^1 f_{ij}^{(k)} f_{jm}^{(l)} \Theta_i \Theta_j \Theta_m z_k z_l'. \quad (12)$$

Суммирование по k и l выполняется до некоторого предельного значения k_{\max} , определяемого учитываемым радиусом взаимодействия частиц, а усреднение по состояниям базисной системы в первом приближении может быть сведено к умножению на концентрации частиц и вакансий (Θ_0 и Θ_1) и суммированию по этим состояниям узлов.

Если учитывать все члены разложения, выражение (11) является тождественным соотношению (4) при любом выборе потенциалов $\varphi_j(n_i)$. Поэтому можно сформулировать принцип самосогласованного определения последних, потребовав, чтобы сумма нескольких первых членов в (11), рассматриваемая в качестве приближенного значения свободной энергии, также не зависела от выбора средних потенциалов. Это требование эквивалентно условию экстремальности удерживаемой части ряда по отношению к варьированию средних потенциалов.

В дальнейшем ограничимся учетом взаимодействия только между ближайшими соседями. Принимая во внимание лишь двухузловые диаграммы, приходим к обычному квазихимическому приближению, когда средние потенциалы отличны от нуля только для ближайших соседних узлов. Они определяются уравнениями

$$X_i = \sum_{j=0}^1 \frac{W_{ij} \Theta_j}{X_j}; \quad i = 0, 1, \quad (13)$$

$$W_{ij} = \exp(-\beta \Phi_{ij} n_i n_j), \quad X_i = \exp(-\beta \varphi(i)). \quad (14)$$

Здесь введена сокращенная система обозначений, когда под индексами i и j понимаются и индексы узлов, и индексы, определяющие состояние этих узлов (0 или 1). Поэтому при учете взаимодействия между ближайшими соседями $\Phi_{00} = \Phi_{01} = 0$, $\Phi_{11} = J$, где J — потенциал взаимодействия ближайших соседей. Потенциалы $\varphi(0)$ и $\varphi(1)$ также определены для ближайших соседей. Уравнение (13) эквивалентно выражению

$$\sum_{j=0}^1 f_{ij} \Theta_j = 0, \quad (15)$$

которое означает, что перенормированная функция Майера, усредненная по состояниям одного из узлов, равна нулю. В результате приходим к новой интерпретации квазихимического приближения: при самосогласованном выборе средних потенциалов в соответствии с уравнениями (13), (14) все диаграммы, входящие в разложение (11) и имеющие хотя бы одну вершину, из которой

выходит лишь одна связь, обращаются в нуль. Другими словами, квазихимическое приближение через условия самосогласования учитывает большой класс диаграмм в разложении свободной энергии по функциям Майера.

В квазихимическом приближении радиусы действия средних и исходных потенциалов совпадают. Поэтому при взаимодействии ближайших соседей средние потенциалы отличны от нуля тоже только для ближайших соседей.

Следующий шаг состоит в учете диаграмм, построенных на трех и четырех узлах. Средние потенциалы для ближайших узлов удобно принять равными их квазихимическим значениям, определяемым согласно уравнениям (13), (14), а для средних потенциалов $\varphi^{(2)}(i)$ вторых соседей приходим к системе уравнений, аналогичной квазихимическому приближению,

$$X_i^{(2)} = \sum_{j=0}^1 \frac{K_{ij}^2 \Theta_j}{X_j^{(2)}}, \quad (16)$$

где

$$K_{ij} = \sum_{k=0}^1 \frac{W_{ik} W_{jk} \Theta_k}{X_i X_j X_k^2}, \quad X_i^{(2)} = \exp(-\beta \varphi^{(2)}(i)). \quad (17)$$

Решение системы уравнений (16), (17) имеет вид

$$X_1^{(2)} = X_0^{(2)} \eta_2, \quad (18)$$

$$X_0^{(2)} = \sqrt{V_{00} \Theta_0 + (V_{01} \Theta_1 / \eta_2)}, \quad (19)$$

$$\eta_2 = \frac{-V_{01}(\Theta_1 - \Theta_0) + \sqrt{V_{01}^2(\Theta_1 - \Theta_0)^2 + 4V_{00}V_{11}\Theta_0\Theta_1}}{2V_{00}\Theta_0}, \quad (20)$$

$$V_{ij} = K_{ij}^2, \quad (21)$$

которое применимо и для квазихимического приближения, если заменить η_2 на η_1 при $V_{00} = V_{01} = 1$ и $V_{11} = W = \exp(-\beta J)$.

После вычисления средних потенциалов взаимодействия с ближайшими $\varphi(i)$ и следующими $\varphi^{(2)}(i)$ соседними узлами можно оценить вклад в свободную энергию (11) не учтенных диаграмм и получить выражение

$$F = k_B T \sum_{i=0}^1 \Theta_i \ln \Theta_i + \sum_{i=0}^1 \Theta_i (z_1 \varphi(i) + z_2 \varphi^{(2)}(i)) + 0.25 \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 (K_{ij} - 1)^2 \Theta_i \Theta_j. \quad (22)$$

Вероятность того, что два ближайших соседних узла решетки заняты частицами, определяется дифференцированием свободной энергии по параметру взаимодействия

$$F(1, 1) = \frac{\partial F}{\partial J}. \quad (23)$$

Вероятности нахождения в этих узлах частицы и вакансии ($F(1, 0)$) или двух вакансий ($F(1, 0)$) находятся из условия нормировки

$$F(1, 0) = \Theta_1 - F(1, 1), \quad F(0, 0) = \Theta_0 - F(0, 1). \quad (24)$$

Записанные соотношения (13), (14) и (16)–(24) позволяют исследовать как термодинамические свойства решеточного газа произвольной плотности, так и его корреляционные свойства, описываемые функциями распределения частиц и вакансий $F(i, j)$.

Коэффициенты электропроводности и диффузии

Для рассмотрения процессов, связанных с миграцией частиц решеточного газа (диффузии и электропроводности) выберем в качестве динамической переменной набор n_i чисел заполнения узлов решетки, которые будут определять и распределение зарядов в системе, если предположить, что каждая частица имеет заряд q . Электронейтральность системы обеспечивается однородно распределенным зарядом решетки.

В слабом электрическом поле E_i динамика малых отклонений δn_i концентрации частиц от ее равновесного значения $\Theta = \Theta_1$ описывается линейным уравнением, которое на основе метода неравновесных статистических ансамблей Д.Н. Зубарева [19,20] может быть записано в виде

$$\frac{d\delta n_i}{dt} - \beta \Theta \sum_j \Omega_{ij} (\delta \mu_j - q E_i) + \beta \Theta \sum_j \int_0^\infty \Theta_{ij}(\tau) [\delta \mu_j(t - \tau) - q E_j(t - \tau)] d\tau = 0, \quad (25)$$

где $\delta \mu_j$ есть отклонение химического потенциала на j -м узле от равновесного значения μ , Ω_{ij} и $\Theta_{ij}(\tau)$ — статическая корреляционная матрица и матрица памяти соответственно, определяемые как

$$\Omega_{ij} = \Theta^{-1} \langle \dot{n}_i n_j \rangle, \quad (26)$$

$$\Theta_{ij}(\tau) = \Theta^{-1} \langle Q \delta \dot{n}_i(0) Q \delta \dot{n}_j(\tau) \rangle. \quad (27)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по равновесному распределению, точкой над буквой отмечены производные по времени и оператор Q соответствует проектированию на пространство, ортогональное основной динамической переменной n_i . Уравнение (25) учитывает эффекты памяти (благодаря наличию интеграла по времени) и пространственной дисперсии (вследствие суммирования по узлам решетки).

В отличие от гамильтониановых систем, обычно рассматриваемых в статистической механике, динамика решеточного газа описывается необратимым основным

уравнением [5,6,14–18]

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j^z [w_{ij}n_j(1-n_i) - w_{ji}n_i(1-n_j)], \quad (28)$$

где w_{ij} — вероятность перехода частицы из узла j в узел i , отнесенная к единице времени (или частота перехода), а суммирование выполняется по z ближайшим соседям узла i ; вероятности переходов удовлетворяют принципу детального баланса.

Химический потенциал и электрическое поле входят в уравнение эволюции плотности числа частиц симметричным образом. Это означает, что плотность потока частиц пропорциональна термодинамической силе (градиенту химического потенциала) и градиенту электрического поля, причем коэффициенты пропорциональности одинаковы в обоих случаях.

В первый закон Фика для плотности потока частиц входит коэффициент химической диффузии, умноженный на градиент концентрации, либо кинетический коэффициент диффузии D_k , умноженный на градиент химического потенциала [4–6,14,17,18]. Через последний выражается коэффициент электропроводности

$$\sigma(\omega, \mathbf{k}) = \frac{q^2}{kT} D_k(\omega, \mathbf{k}) \rho, \quad (29)$$

где ρ — плотность числа частиц, ω и \mathbf{k} — частота и волновой вектор соответственно.

Из (25) следует, что соотношение (29) остается справедливым при произвольных значениях частоты и волнового вектора и, таким образом, является обобщением соотношения Эйнштейна, связывающего электропроводность с подвижностью частиц.

Для вычисления коэффициента диффузии исключим из уравнения (25) внешнее электрическое поле, положив его равным нулю, и запишем решение после преобразований Лапласа и Фурье

$$\delta n_{\mathbf{k}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\delta n_{\mathbf{k}}(0)}{i\omega - \Omega_{\mathbf{k}}\chi_{\mathbf{k}} + \Theta_{\mathbf{k}}(\omega)\chi_{\mathbf{k}}}, \quad (30)$$

где $\chi_{\mathbf{k}}$ определяется фурье-преобразованием обратной матрицы флуктуаций плотности

$$\chi_{ij}^{-1} = \Theta^{-1} \langle \delta n_i \delta n_j \rangle \quad (31)$$

и появляется вследствие перехода от химического потенциала к концентрации во втором и третьем слагаемых уравнения (25).

Матрица памяти Θ_{ij} имеет достаточно сложную структуру. В первом приближении ее вкладом можно пренебречь. Тогда из (30) следует выражение для низкочастотного предела зависящего от волнового вектора кинетического коэффициента диффузии

$$D_k(\mathbf{k}) = -\Omega_{\mathbf{k}}/k^2, \quad k = |\mathbf{k}|, \quad (32)$$

$$\Omega_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^N \Omega_{ij} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}}. \quad (33)$$

Здесь \mathbf{r}_{ij} — вектор, соединяющий узлы i и j . По известному коэффициенту диффузии $D_k(\mathbf{k})$ вычисляется коэффициент электропроводности $\sigma(\mathbf{k})$. Остановимся на вычислении матрицы $\Omega_{\mathbf{k}}$. Подставляя (28) в (26), используя принцип детального баланса и свойства симметрии, получим

$$\Omega_{\mathbf{k}} = -w \sum_j^z (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}), \quad (34)$$

где

$$w = \Theta^{-1} \langle w_{ij} n_i (1 - n_i) \rangle \quad (35)$$

есть средняя частота перескока частицы.

Принимая для частоты перескока величину, соответствующую модели ловушек

$$w_{li} = w_0 \exp(\beta \varepsilon_i), \quad \varepsilon_i = \sum_{j=1}^N \Phi_{ij} n_j, \quad (36)$$

где w_0 — частота перескока частицы, не взаимодействующей с остальными; ε_i — энергия ее взаимодействия с окружением.

В этом случае усреднение в (35) приводит к соотношению

$$w = w_0 \exp(\beta \mu) F(0, 0) / \Theta. \quad (37)$$

В гидродинамическом (длинноволновом) пределе ($k \rightarrow 0$) получим

$$D_k = D_0 \exp(\beta \mu) F(0, 0) / \Theta, \quad (38)$$

$$D_0 = (za^2/2d)\omega_0, \quad (39)$$

где D_0 — коэффициент химической диффузии лэнгмюровского (невзаимодействующего) решеточного газа, a — параметр решетки, d — размерность пространства.

Соотношение (38) представляет собой формулу В.П. Жданова [6,18]. Таким образом, можно сказать, что эта формула не учитывает эффекты памяти, обусловленные коллективным поведением частиц. Поэтому важно определить, насколько точно это выражение описывает диффузию в решеточных системах.

Корреляционные факторы

При исследовании диффузии и электропроводности в решеточных системах часто вводятся различные корреляционные факторы и обсуждаются взаимосвязи между ними. В частности, часто отношение Хавена f_H [21–23] отождествляют с корреляционным фактором самодиффузии f^* . Полученные выражения для различных коэффициентов диффузии и коэффициента электропроводности позволяют однозначно определить взаимосвязь между подобными корреляционными факторами.

Для кинетического коэффициента диффузии и коэффициента самодиффузии D^* могут быть записаны выражения типа формул Грина–Кубо через смещения частиц

системы [4,5]

$$D_k = \lim_{n,t \rightarrow \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i \sum_{j=1}^N \Delta \mathbf{r}_j \right\rangle, \quad (40)$$

$$D^* = \lim_{n,t \rightarrow \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^N (\Delta \mathbf{r}_i)^2 \right\rangle, \quad (41)$$

где $\Delta \mathbf{r}_i$ определяет смещение i -й частицы за время t .

Выражение (40) отличается от (41) недиагональными членами, носящими двухчастичный характер, т.е. непосредственно учитывающими корреляции между частицами. Введем корреляционный многочастичный фактор f_m , учитывающий также корреляции

$$D_k = f_m D^*. \quad (42)$$

Корреляционный фактор самодиффузии [24] определяется тем, что при миграции частиц по вакансионному механизму имеется повышенная вероятность повторного обмена местами данной частицы и вакансии. Он находится из соотношения

$$D^* = f^* D_0 (1 - \Theta). \quad (43)$$

В общем случае между f^* и f_m нет прямой связи, но для ленгмюровского газа можно показать, что

$$f_m = f^*. \quad (44)$$

Отношения Хавена [21–23]

$$f_H = D^* q / \xi k_B T \quad (45)$$

определяется из соотношения между коэффициентом самодиффузии и подвижностью ξ частицы, связанной с электропроводностью,

$$\xi = \sigma / \rho q. \quad (46)$$

Воспользовавшись соотношением (29) между коэффициентами диффузии и электропроводности, получим

$$f_H = D^* / D_k = f_m. \quad (47)$$

Следовательно, коэффициент f_H непосредственно связан с многочастичным корреляционным фактором, но не с f^* .

Результаты вычислений и моделирования по методу Монте-Карло

Полученные с помощью самосогласованного диаграммного приближения (СДП) соотношения для химического потенциала и функций распределения лишь незначительно сложнее аналогичных выражений в квазикимическом приближении (КХП) и могут быть легко

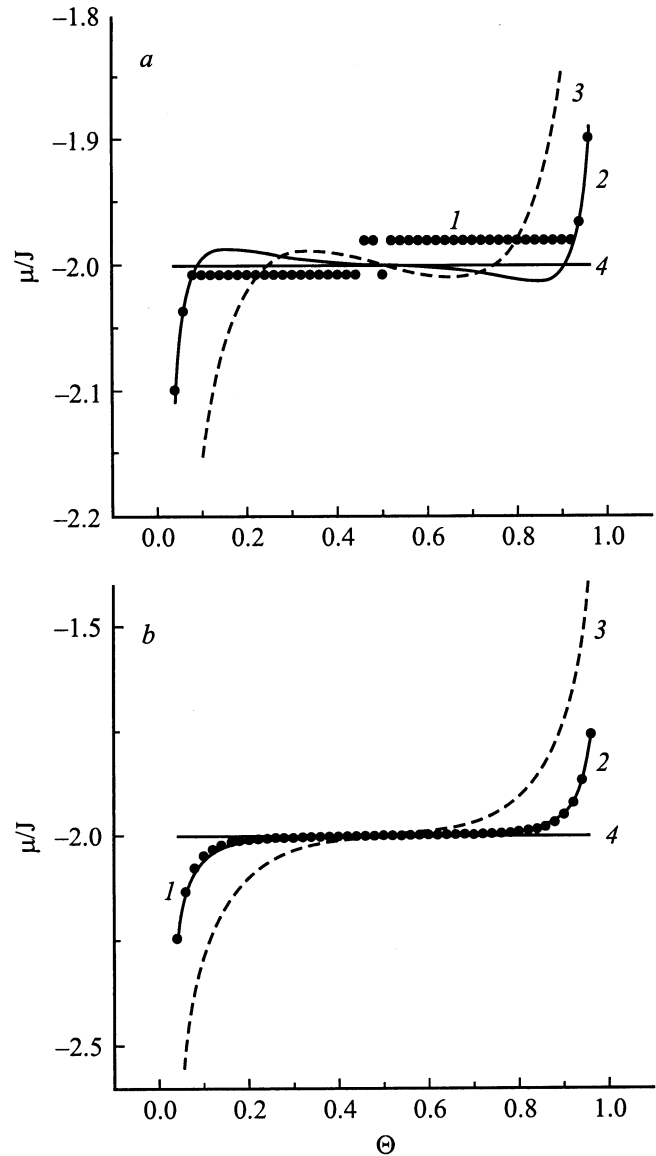


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации. T/T_c : $a - 0.95$, $b - 1.05$; 1 — результаты моделирования по методу Монте-Карло, 2 — СДП, 3 — КХП, 4 — линия $\mu = -2J$.

вычислены с помощью персональных ЭВМ с минимальными затратами машинного времени.

Для проверки точности предлагаемого подхода было проведено моделирование решеточных систем по методу Монте-Карло. Методика моделирования описана в работах [25,26].

На рис. 1 приведены изотермы химического потенциала в зависимости от концентрации частиц, полученные различными методами для системы частиц на плоской квадратной решетке с притяжением ближайших соседей. Этот рисунок показывает, что СДП в отличие от КХП воспроизводит данные моделирования по методу Монте-Карло в пределах погрешности последних. Следует подчеркнуть, что для сопоставления данных использованы

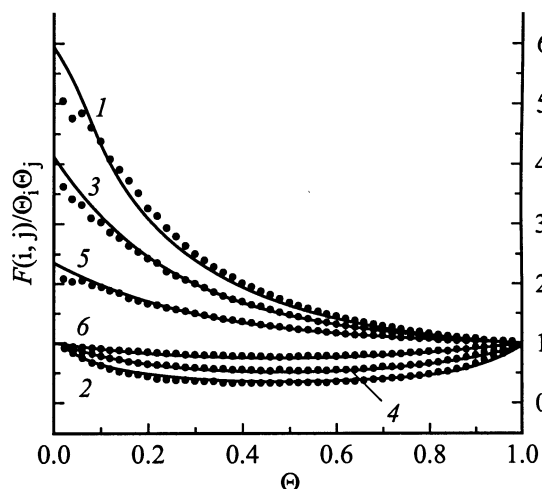


Рис. 2. Функции распределения. 1–3 — $F(1, 1)/\Theta^2$; 2, 4, 6 — $F(1, 0)/\Theta(1 - \Theta)$; T/T_c : 1, 2 — 0.95; 3, 4 — 1.2; 5, 6 — 2.0.

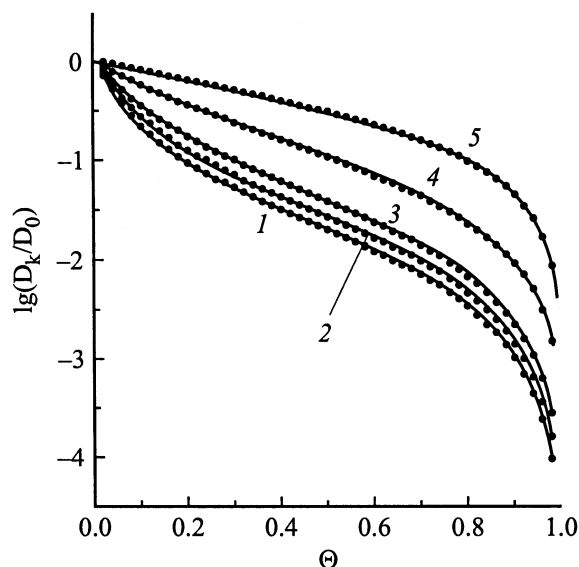


Рис. 3. Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации. T/T_c : 1 — 0.95, 2 — 1.5, 3 — 1.2, 4 — 2.0, 5 — 6.0.

температуры, приведенные к критической, T/T_c . Для модели Изинга известно [10,11] точное значение критической температуры $k_B T_c = 0.567J$ (здесь приведено ее округленное значение), с которым следует сравнить значение $0.565J$, полученное в рамках СДП, и $0.721J$ квазихимического приближения. Ясно, что в абсолютных температурных единицах КХП приводит к очень существенным погрешностям.

В соответствии с правилом Максвелла при $T < T_c$ пересечение изотермы химического потенциала с горизонтальной линией $\mu = -2J$ определяет точки фазового перехода решеточный газ–решеточная жидкость. Предложенная нами аппроксимация воспроизводит линию фазового перехода в пределах 2–3 процентов, тогда как

КХП дает значительно более узкую область сосуществования двух фаз.

Рис. 2 показывает, что и корреляционные свойства решеточного газа, описываемые функциями распределения, воспроизводятся СДП также с высокой точностью. На этом рисунке приведены отношения функций распределения к их значениям для невзаимодействующего газа $(\Theta_i \Theta_j)$, что более контрастно подчеркивает высокую точность СДП, так как сами функции распределения в области малых концентраций близки к нулю.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от концентрации вдоль нескольких изотерм показана на рис. 3. Кривые отражают результаты вычислений по соотношению (38) с использованием СДП для вычисления термодинамических характеристик. Можно констатировать, что соотношение В.П. Жданова хорошо воспроизводит результаты моделирования по методу Монте-Карло в широкой области изменения термодинамических параметров.

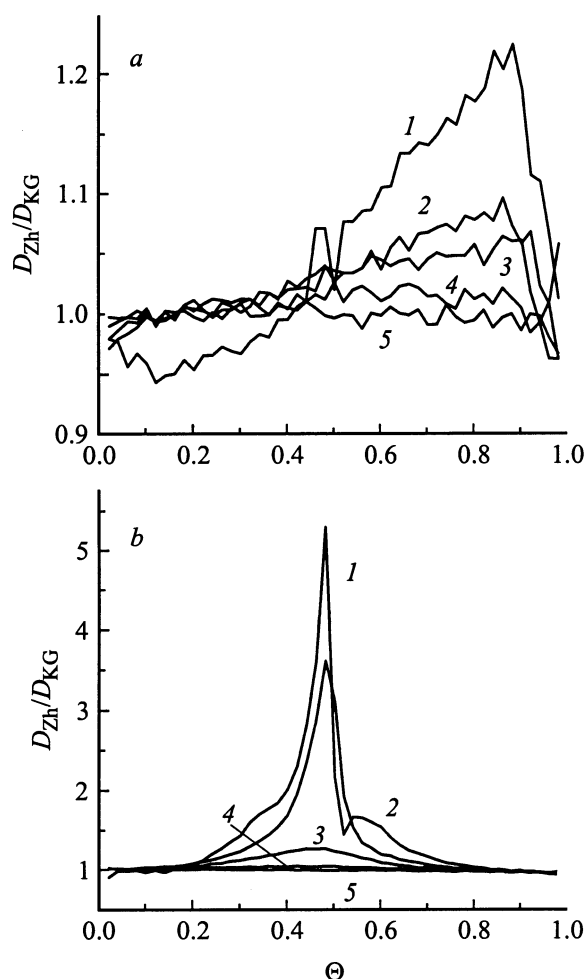


Рис. 4. Результаты моделирования кинетического коэффициента диффузии по формуле В.П. Жданова (D_{Zh}) и по соотношению Кубо–Грина (D_{KG}) решеточного газа с притяжением (a) и отталкиванием (b) ближайших соседей. a — T/T_c : 1 — 0.95, 2 — 1.05, 3 — 1.20, 4 — 2.00, 5 — 6.00; b — T/T_c : 1 — 0.50, 2 — 0.80, 3 — 1.20, 4 — 2.00, 5 — 6.00.

Притяжение между частицами увеличивает глубину ловушек, что приводит к существенному уменьшению коэффициента диффузии при увеличении концентрации частиц. Поскольку в модели заложен активационный механизм перескока частиц, то уменьшение температуры приводит к уменьшению коэффициента диффузии.

В логарифмическом масштабе на рис. 3 малые различия между данными моделирования по методу Монте-Карло и результатами вычислений по формуле В.П. Жданова не проявляются. Для анализа таких различий на рис. 4 приведены отношения коэффициента диффузии D_{Zh} , полученные с помощью соотношения (38) по химическому потенциалу и функции распределения $F(0, 0)$, найденным в машинном эксперименте по методу Монте-Карло, к коэффициенту D_{KG} , полученному также машинным моделированием, но уже с использованием выражения (40).

Для системы с притяжением (рис. 4, *a*) погрешность выражения (38) не превосходит 20% даже в области низких температур и высоких концентраций. Эту погрешность на фоне изменений коэффициента диффузии на 3–4 порядка (рис. 3) следует рассматривать как незначительную.

Для системы с отталкиванием ближайших соседей (рис. 4, *b*) в области существования упорядоченной 2×2 фазы ($T < T_c$, $\Theta \approx 0.5$) упомянутое отношение коэффициентов диффузии достигает нескольких единиц, увеличиваясь с уменьшением температуры. Это говорит о том, что в этой области соотношение (38) не может быть использовано. Поскольку выражение В.П. Жданова следует из точных соотношений для коэффициента диффузии в результате пренебрежения эффектами памяти, то можно утверждать, что роль этих эффектов в упорядоченной фазе существенна.

Заключение

Из общего уравнения эволюции плотности числа частиц, записанного в рамках метода неравновесных ансамблей Д.Н. Зубарева, получены строгие выражения для коэффициентов диффузии и электропроводности решеточных систем, учитывающие эффекты пространственной дисперсии и памяти. Установлено, что в общем случае коэффициент электропроводности пропорционален кинетическому коэффициенту диффузии.

В гидродинамическом (длинноволновом низкочастотном) пределе при пренебрежении эффектами памяти показано, что из общего выражения для коэффициента диффузии следует соотношение В.П. Жданова, представляющее его через равновесные характеристики решеточной системы.

Для вычисления термодинамических характеристик и функций распределения предложено самосогласованное диаграммное приближение. Оно приводит к простым выражениям для средних потенциалом, по структуре напоминающим квазихимическое приближение, но в отличие от последнего обеспечивает для системы с притя-

жением ближайших соседей точность вычисления термодинамических характеристик в пределах погрешности их моделирования по методу Монте-Карло. Использование равновесных величин, найденных с помощью СДП в соотношении В.П. Жданова, дает возможность с хорошей точностью воспроизвести значения кинетического коэффициента диффузии, полученные машинным моделированием. Показано, что для решеточного газа с взаимодействием ближайших соседей соотношение В.П. Жданова хорошо воспроизводит кинетический коэффициент диффузии во всей области термодинамических переменных, за исключением области упорядоченной фазы системы с отталкиванием.

Обсуждается взаимосвязь между корреляционными факторами самодиффузии, многочастичным и фактором Хавена.

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект № 96-0533).

Список литературы

- [1] *Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.И., Литилин А.С.* Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988. 232 с.
- [2] *Angell C.A.* // Chem. Rev. 1990. Vol. 90. P. 523–542.
- [3] *Clerc J.P., Giraund G., Laugier J.M., Luch J.M.* // Adv. Phys. 1990. Vol. 39. N 3. P. 191–309.
- [4] *Gomer R.* // Rep. Prog. Phys. 1990. Vol. 53. P. 917–1002.
- [5] *Allnatt A.R., Lidiard A.R.* Atomic Transport in Crystals. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 572 p.
- [6] *Zhdanov V.P.* Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces. New York: Plenum, 1991. 324 p.
- [7] *Funke K.* // Progr. Solid State Chem. 193. Vol. 22. P. 111–195.
- [8] *Nassif R., Boughaleb Y., Hekkouri A. et al.* // Eur. Phys. J. B. 1998. Vol. 1. P. 453–464.
- [9] *Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 21–69.
- [10] *Фишер М.Е.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 222 с. (Fisher M.E. The Nature of Critical Points. Boulder: University of Colorado Press, 1965).
- [11] *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York: John Wiley and Sons, 1963).
- [12] *Bokun G.S., Uebing C., Vikhrenko V.S., Zhuk V.A.* // Solid State Ionics. 1999. Vol. 119. N 1/4. P. 331–335.
- [13] *Kikuchi R.* // Prog. Theor. Phys. Suppl. 1994. Vol. 115. P. 1–26.
- [14] *Danani A., Ferrando R., Scalas E., Torri M.* // Intern. J. Modern Phys. 1997. Vol. 11. N 19. P. 2211–2279.
- [15] *Kadanoff L.P., Swift J.* // Phys. Rev. Vol. 165. N 1. P. 310–322.
- [16] *Тарасенко А.А., Чумак А.А.* // ФТТ. 1990. Т. 22. Вып. 10. С. 2939–2945.
- [17] *Redd D.A.* // Surf. Sci. 1981. Vol. 102. P. 588–609.
- [18] *Zhdanov V.P.* // Surf. Sci. 1985. Vol. 149. N 1. P. L13–L17.
- [19] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
- [20] *Zubarev D., Morozov V., Repke G.* Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes. Berlin: Akademik Verlag, 1997. Vol. 2. 375 p.

- [21] *Compaan K., Haven T.* // Trans. Farad. Soc. 1956. Vol. 52. P. 786–801.
- [22] *Okazaki H.* // J. Phys. Soc. 1967. Vol. 23. N 2. P. 355–360.
- [23] *Murch G.E.* // Solid State Ionics. 1982. Vol. 7. P. 177–198.
- [24] *Tahir-Kheli R.A.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 11. P. 5503–5508.
- [25] *Uebing C., Gomer R.A.* // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. N 10. P. 7626–7652.
- [26] *Uebing C., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 10. P. 7759–7766.