

# КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ДВУХУРОВНЕВОГО РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

Грода Я.Г., Вихренко В.С.

Белорусский государственный технологический университет,  
кафедра теоретической механики, ул. Свердлова 13а, 220050 Минск, Беларусь

Изучение процессов протекающих на поверхностях твердых тел является достаточно сложной задачей, поскольку требует учета как взаимодействия адсорбированных на поверхности частиц с подложкой, так и межчастичного взаимодействия. Многие качественные закономерности для таких систем могут быть исследованы в рамках относительно простых решеточных моделей с короткодействующими потенциалами межчастичных взаимодействия. Как правило, в таких системах решеточные узлы, моделирующие взаимодействие с подложкой, считаются эквивалентными, что лишь приближенно отражает свойства реальных физических объектов. Для оценки влияния неэквивалентности решеточных узлов на коэффициент диффузии решеточной системы может быть рассмотрен решеточный газ с взаимодействием ближайших соседей на плоской решетке содержащей узлы двух типов.

Рассматриваемая модель представляет собой идеальную кристаллическую поверхность ГЦК-кристалла с кристаллографическими индексами (100). Адсорбированные на ней частицы могут занимать положения, отвечающие минимуму потенциальной энергии и формирующие некоторую решеточную структуру (см. рис. 1).

При этом узлы решетки могут быть разделены на узлы двух типов – первые из них,  $\alpha$ -узлы, лежат на середине отрезка, соединяющего два ближайших атома подложки, а вторые,  $\gamma$ -узлы, – на середине отрезка, соединяющего два атома, являющихся соседями второго порядка. В общем случае глубина потенциальных ям, отвечающих  $\alpha$ - и  $\gamma$ -узлам, может быть разной ( $\varepsilon_\gamma \neq \varepsilon_\alpha$ ), что позволяет представить исходную решетку в виде системы двух подрешеток, каждая из которых является плоской квадратной и содержит эквивалентные узлы. Для построенной таким образом системы в рассмотрение может быть введен параметр  $\delta\varepsilon$ , определяемый как  $\delta\varepsilon = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\gamma$ . (1)

Равновесные свойства данной системы были рассмотрены в работах [1-3]. В частности, было показано, что при выполнении условия  $\delta\varepsilon = J$ , где  $J$  – энергия взаимодействия ближайших соседей, при температуре ниже критической система испытывает фазовый переход первого рода. Моделирование системы по методу Монте-Карло показало [1], что для систем с  $|J|=4$  кДж/моль критическая температура равна  $T_c \approx 157$  К, что позволяет определить критический параметр системы равным  $\beta_c |J| = 3.06432$ , где  $\beta_c = 1/k_B T_c$  – обратная критическая температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Для описания термически активированных переходов частиц между решеточными узлами может быть использована модель ловушек, в которой вероятность перескока частицы между двумя ближайшими узлами определяется соотношениями

$$W_{\gamma\alpha} = v_0 \exp[\beta(\varepsilon_\alpha + sJ)], \quad W_{\alpha\gamma} = v_0 \exp[\beta(\varepsilon_\gamma + sJ)], \quad (2)$$

где  $s$  – число частиц, являющихся ближайшими соседями прыгающей частицы,  $v_0$  –

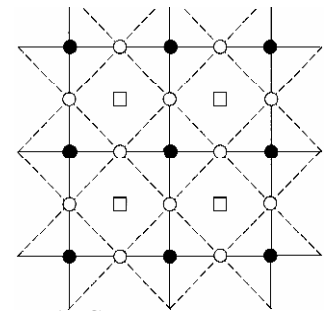


Рис. 1. Схема двухуровневой решеточной системы с учетом ее подрешеточной структуры. Светлыми квадратами обозначены атомы кристаллической поверхности, светлыми и темными кругами –  $\alpha$ - и  $\gamma$ -узлы, соответственно

характеристическая частота ( $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ).

Кинетический коэффициент диффузии  $D_J$  решеточного газа может быть определен через средний квадрат смещения центра масс системы частиц

$$D_J = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{4}{nta^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{r}_i(t) \sum_{j=1}^n \Delta \mathbf{r}_j(t) \right\rangle \quad (3)$$

где  $a$  – постоянная решетки;  $n$  – число частиц в системе;  $\Delta \mathbf{r}_i(t)$  – величина смещения  $i$ -ой частицы к моменту времени  $t$ .

Для машинного моделирования диффузионного процесса в решеточном газе на двухуровневой решетке может быть применен стандартный алгоритм Метрополиса [4], подвергнутый небольшой модификации [3, 5]. В рамках данного алгоритма случайным образом выбирается узел, занятый частицей. После чего, также случайно, выбирается направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов. 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  $P_\zeta$

$$P_\zeta = \exp \left\{ \beta \left[ \varepsilon_\zeta - \varepsilon_\gamma + J(s - 3\delta_J) \right] \right\}, \quad (4)$$

где индекс  $\zeta$  определяется типом первого выбранного решеточного узла ( $\zeta = \alpha, \gamma$ ),  $\delta_J = 0$  для системы с притяжением ( $J < 0$ ) и  $\delta_J = 1$  для системы с отталкиванием ( $J > 0$ ). Для этого выбирается случайное  $P_r$  число из диапазона  $[0; 1]$ . Если  $P_r > P_\zeta$ , то переход частицы между узлами не осуществляется, в противном случае он считается произошедшим. Повторение данной процедуры  $n$  раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Для моделирования диффузионных процессов использовалась решетка, содержащая  $3/4 \times 40 \times 40 = 1200$  решеточных узлов. Выбор столь небольших размеров системы обусловлен тем, что моделирование диффузионных процессов требует значительных затрат машинного времени. Как и при моделировании равновесных свойств системы, для уменьшения влияния размеров системы на результат моделирования используются периодические граничные условия. Процедура моделирования состоит из 50.000 МКШ, из которых первые 10.000 отводятся на эквilibризацию системы и в дальнейшем не учитываются. Конечный результат получается в результате усреднения 1000 траекторий, полученных таким образом.

Коэффициент диффузии, определяемый соотношениями (3)–(4), вычисляется в единицах  $D_0$  – коэффициента диффузии решеточного газа на энергетически однородной решетке с глубинной решеточного узла  $\varepsilon_\xi$  в пределе низких концентраций

$$D_0 = \frac{1}{4} \nu_0 a^2 \exp(\beta \varepsilon_\xi), \quad (5)$$

$$\text{где } \varepsilon_\xi = \max \{ \varepsilon_\alpha, \varepsilon_\gamma \}; \quad \varepsilon_\xi = \varepsilon_\alpha, \text{ при } J > 0; \quad \varepsilon_\xi = \varepsilon_\gamma, \text{ при } J < 0; \quad (6)$$

$\nu_0$  – априорная вероятность прыжка частицы.

Алгоритм моделирования был протестирован рассмотрением диффузии при высокой температуре  $T = 1000 T_c$ , когда можно пренебречь межчастичным взаимодействием и энергетической неоднородностью системы. Как видно из рис. 2, кинетический коэффициент диффузии при этой температуре близок к значению  $(1-c)D_0$ , характерному для системы невзаимодействующих частиц на плоской квадратной решетке. Малые отклонения от этого значения могут быть объяснены тем, что при дополнении изучаемой решетки до квадратной  $1/4$  всех решеточных узлов отвечают атомам подложки и являются недоступными для

диффундирующих частиц. Следовательно, если на квадратной решетке частица может быть заблокирована четырьмя другими, и вероятность такого события пропорциональна  $c^5$ , то для частицы на  $\alpha$ -подрешетке (см. рис. 1) достаточно двух частиц, и вероятность блокировки становится пропорциональной  $c^3$ .

Анализ зависимостей кинетического коэффициента диффузии от концентрации показал, что для систем с притяжением ростом с концентрации диффундирующих частиц, в особенности в области высоких концентраций, наблюдается быстрое уменьшение коэффициента диффузии. Это объясняется двумя причинами: во-первых, уменьшается количество доступных вакантных узлов в окрестности той или иной частицы (эффект блокировки), и, во-вторых, притяжение между частицами увеличивает глубину ловушек и делает перескок частиц менее вероятным.

Характерной особенностью зависимости коэффициента диффузии решеточного газа с отталкиванием является резкое падение коэффициента диффузии при низких температурах в окрестности точки  $c \approx 1/3$ . Такое его поведение может быть объяснено тем, что при  $c = 1/3$  частицы занимают преимущественно глубокие решеточные узлы ( $\gamma$ -узлы), а подрешетка  $\alpha$  практически пуста. При переходе частицы из  $\gamma$ -узла в соседний вакантный  $\alpha$ -узел вероятность ее обратного прыжка существенно больше чем вероятность повторного перехода соседней частицы из  $\gamma$ -узла в  $\alpha$ -узел. Это приводит к тому, что изменение конфигурации расположения частиц происходит достаточно медленно, что и проявляется в падении величины коэффициента кинетической диффузии.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры представлена на рис. 3. Анализ полученных результатов показал существенные качественные различия в температурной зависимости коэффициента диффузии для систем с притяжением (рис. 3а) и отталкиванием (рис. 3б) между частицами. В случае систем с притяжением наблюдается снижение коэффициента диффузии при понижении температуры. Это может быть объяснено тем, что диффузия носит активационный характер, то снижение температуры приводит к уменьшению вероятности перескока и, соответственно, кинетического коэффициента диффузии.

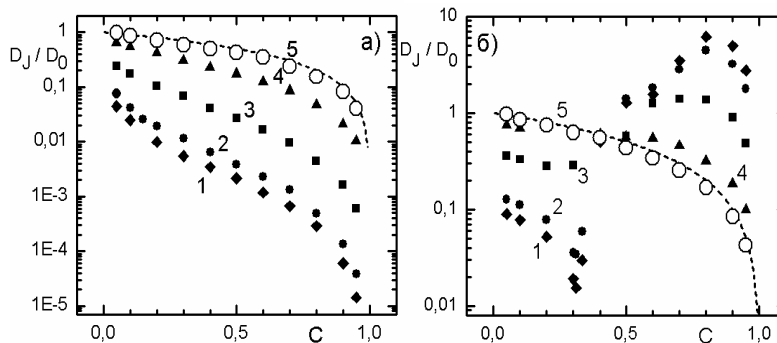


Рис. 2. Зависимость от концентрации кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на двухуровневой решетке:  $T/T_c = 1.05$  (1), 1.20 (2); 2.00 (3); 6.00 (4) и  $10^3$  (5). Точками представлены результаты МКМ, линией – коэффициент диффузии идеального решеточного газа на квадратной решетке в предельно низких концентрациях

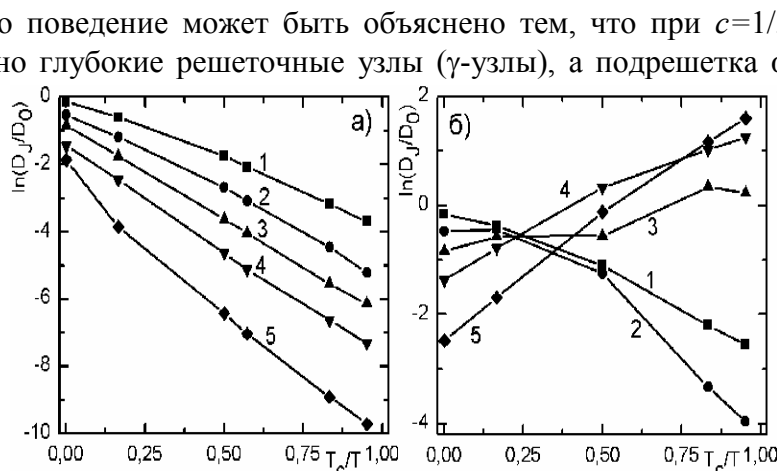


Рис. 3. Зависимость от температуры кинетического коэффициента диффузии решеточного газа с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на двухуровневой решетке:  $c = 0.10$  (1), 0.30 (2); 0.50 (3); 0.70 (4) и 0.90 (5).

Аналогичная зависимость коэффициента диффузии от температуры наблюдается и для системы с отталкиванием ближайших соседей при малых концентрациях диффундирующих частиц ( $c=0.10$  и  $0.30$ , кривые 1 и 2 на рис. 3б, соответственно). Однако при больших концентрациях характер зависимости меняется, и коэффициент диффузии понижается с ростом температуры. Для объяснения такой зависимости следует отметить, что макроскопическая упорядоченность систем с отталкиванием существенно больше, нежели для систем с притяжением. Это проявляется в четком разделении исходной решетки на систему двух подрешеток с различными концентрациями частиц на каждой. При средних концентрациях частиц больших  $1/3$  частицы распределены по двум подрешеткам, причем с ростом концентрации растет число частиц на подрешетке  $\alpha$ , содержащей узлы меньшей энергетической глубины. Также возрастает число взаимодействующих частиц. Обе эти тенденции приводят к повышению подвижности частиц в целом, а значит и к росту коэффициента кинетической диффузии. Рост же температуры разрушает подрешеточную структуру, снижая тем самым подвижность частиц.

В целом можно отметить, что зависимость кинетического коэффициента диффузии является неаррениусовской. Тем не менее линейная аппроксимация полученных зависимостей позволяет оценить среднюю энергию активации кинетической диффузии. Полученная таким образом зависимость энергии активации от концентрации представлена на рис. 4

Для системы с притяжением имеет место монотонный рост энергии активации, что объясняется увеличением числа пар взаимодействующих частиц при росте концентрации.

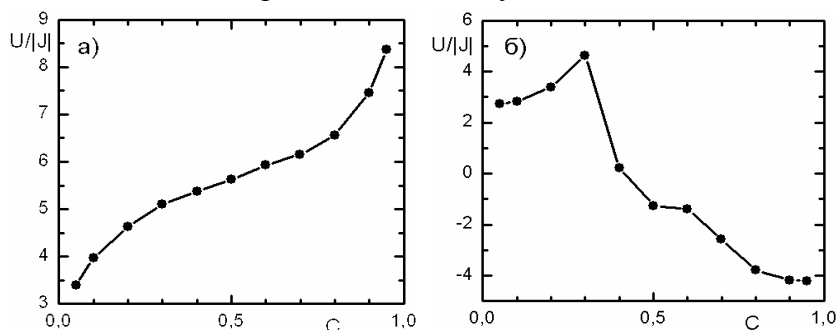


Рис. 4. Зависимость от концентрации средней энергии активации кинетической диффузии для решеточного газа с притяжением (а) и отталкиванием (б) ближайших соседей на двухуровневой решетке.

В отличие от системы с притяжением, в случае решеточного газа с отталкиванием ближайших соседей межчастичное взаимодействия повышает подвижность частиц, что и проявляется в снижении средней энергии активации с ростом концентрации. Характерной особенностью данной системы является наличие максимального значения энергии активации в окрестности точки  $c \approx 1/3$ . Как было отмечено выше, данная точка соответствует макроскопически упорядоченному состоянию системы при котором преимущественно занятыми являются более энергетически выгодные  $\gamma$ -узлы. Подвижность частиц в этом случае мала, что и проявляется в росте энергии активации. При этом необходимо отметить, что отрицательные значения энергии активации вовсе не означают, что энергетический барьер имеет отрицательную глубину. На рис. 4 представлена лишь часть энергии активации, обусловленная межчастичным взаимодействием. Полная энергия активации содержит дополнительный внешний узловый потенциал, абсолютная величина которого существенно превосходит энергию межчастичного взаимодействия.

1. A.A. Tarasenko, Z. Chvoj, L. Jastrabik, F. Nieto, C. Uebing // Surf. Sci. **482**, 396 (2001).
2. A.A. Tarasenko, Z. Chvoj, L. Jastrabik, F. Nieto, C. Uebing // Phys. Rev. **B63**, art. no. 165423 (2001).
3. Я.Г. Грода, Р.Н. Ласовский // Труды БГТУ (в печати)
4. C. Uebing, R. Gomer // J. Chem. Phys. **95**, 10, 7626 (1991).
5. Ya.G. Groda, R.N. Lasovsky, V.S. Vikhrenko // Solid State Ionic (in press).