

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С SALR-ПОТЕНЦИАЛОМ НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Я. Г. ГРОДА¹⁾, Р. Н. ЛАСОВСКИЙ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследованы транспортные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке. Выполнено компьютерное моделирование диффузионного процесса в указанной системе по методу Монте-Карло. Выявлены коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии. Изучена зависимость коэффициентов диффузии от концентрации примесных частиц и параметра взаимодействия модели. Определена энергия активации кинетической диффузии и самодиффузии. Показана возможность оценки коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями с помощью соотношения Жданова на основе информации о равновесных свойствах системы и коэффициенте диффузии ленгмюровского (невзаимодействующего) решеточного газа. В дальнейшем предполагается использовать полученные результаты для исследования транспортных процессов в пространственных решеточных системах, пригодных для описания переноса массы или заряда в объемах твердых тел.

Ключевые слова: решеточный флюид; квадратная решетка; конкурирующие взаимодействия; SALR-потенциал; алгоритм Монте-Карло; коэффициент диффузии; энергия активации.

Благодарность. Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке научной программы Евросоюза «Горизонт-2020» (проект № 734276) и Министерства образования Республики Беларусь.

TRANSPORT PROPERTIES OF LATTICE FLUID WITH SALR-POTENTIAL ON A SIMPLE SQUARE LATTICE

Ya. G. GRODA^a, R. N. LASOVSKY^a

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus
Corresponding author: Ya. G. Groda (yar.groda@gmail.com)

The transport properties of the lattice fluid with the attraction interaction between the nearest and repulsion interaction between the next-next-nearest neighbours on the square lattice are investigated. Computer simulation by the Monte Carlo method of the diffusion process in the specified system has been realised. The jump and tracer diffusion coefficients were determined. The dependence of the diffusion coefficients versus the concentration of adparticles and the interaction

Образец цитирования:

Грода ЯГ, Ласовский РН. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;1:90–101.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-90-101>

For citation:

Groda YaG, Lasovsky RN. Transport properties of lattice fluid with SALR-potential on a simple square lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:90–101. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-90-101>

Авторы:

Ярослав Геннадьевич Грода – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.

Руслан Николаевич Ласовский – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.

Authors:

Yaroslav G. Groda, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering.
yar.groda@gmail.com

Ruslan N. Lasovsky, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering.
lasovskyr@gmail.com

parameter of the model is investigated. The activation energy of jump and tracer diffusion determined. The possibility of estimating the jump diffusion coefficient of the lattice fluid with competing interactions using the Zhdanov's relation on the base of information on the equilibrium properties of the system and the diffusion coefficient of a Langmuir (non-interacting) lattice gas is shown. In the future, it is planned to use the obtained results to study transport processes in 3D lattice systems which is suitable for describing the processes of mass or charge transfer in the volumes of solids.

Keywords: lattice fluid; square lattice; competing interaction; SALR-potential; Monte Carlo simulation; diffusion coefficient; activation energy.

Acknowledgements. The project has received funding from European Union's research and innovation program «Horizon-2020» under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 734276 and the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

Диффузия – один из важнейших механизмов массопереноса в твердых телах и на их поверхностях. Во многих случаях электропроводность также может быть изучена на основе представлений о диффузии заряженных частиц [1]. Таким образом, коэффициенты диффузии являются важнейшими неравновесными характеристиками систем.

Описание процесса массопереноса в рамках модели решеточного флюида становится возможным при выполнении двух условий. Первое из них состоит в существовании в системе двух характеристических времен t_1 и t_2 , определяющих период оседлой жизни частицы в некотором положении, в дальнейшем называемом решеточным узлом, и частоту колебаний частицы в этом положении соответственно. При этом для указанных времен обязано выполняться условие $t_1 \gg t_2$. Второе условие заключается в требовании малости воздействия мигрирующих частиц на частицы, формирующие решеточную структуру. Фактически роль последних состоит только в образовании этой структуры, т. е. профиля потенциальной энергии, по которой могут двигаться другие частицы, часто называемые примесными (*adparticles*).

Коэффициенты диффузии взаимодействующих спинов в модели Изинга рассмотрены в работах [2–5]. В дальнейшем [6; 7] на основе полуфеноменологического подхода была введена средняя вероятность перескока частицы в соседний узел и получено аналитическое выражение для коэффициента диффузии взаимодействующего решеточного флюида.

Применение квазиравновесной функции распределения непосредственно для решения основного кинетического уравнения решеточного флюида позволило вывести простое выражение для средней частоты перескока частиц, содержащее только равновесные характеристики решеточного флюида и вероятность перескока в пределе малых концентраций [8]. В дальнейшем полученный результат был обобщен на случай туннельной диффузии [9] и диффузии с учетом переходов частиц между узлами, не являющимися ближайшими соседями [10; 11].

Изучение диффузионных свойств решеточного флюида на квадратной решетке при различных типах взаимодействия ближайших соседей было выполнено в цикле работ [12] с помощью компьютерного моделирования указанных систем по методу Монте-Карло (МК-моделирование).

Возросший интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах и возможность их описания в рамках модели решеточных флюидов с конкурирующими потенциалами межчастичных взаимодействий (модели SRLA (*short range repulsion long range attraction*) и SALR (*short range attraction long range repulsion*)) [13–20] делают актуальным исследование их транспортных характеристик. В частности, отдельный интерес представляет изучение возможности определения коэффициентов диффузии решеточных систем с SALR-потенциалом с помощью соотношения Жданова на основании информации о равновесных характеристиках таких систем. Установление этих характеристик допускается в рамках предложенного авторами работы квазихимического приближения.

Модель решеточного флюида и методы ее теоретического исследования

Алгоритм моделирования диффузионного процесса в решеточном флюиде. Рассматриваемая модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на плоской квадратной решетке, содержащей N решеточных узлов. Каждый из данных решеточных узлов может находиться в одном из двух состояний – быть занятым частицей либо быть вакантным. Занятие решеточного узла более чем одной частицей считается невозможным.

Поскольку в настоящей работе рассматриваются транспортные процессы, происходящие в решеточном флюиде, а именно процессы диффузии и самодиффузии в нем, частицы, занимающие решеточные

узлы, могут совершать термоактивированные переходы из занятого узла в один из вакантных узлов-соседей в рамках первой координационной сферы. Более далекие переходы частиц считаются невозможными.

Наряду с температурой вероятность совершения частицей перехода между решеточными узлами зависит от энергии взаимодействия между частицами.

Рассмотрим систему, в которой частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом положим, что $J_1 < 0$, а $J_3 > 0$, что означает притяжение ближайших соседей и отталкивание третьих (SALR-модель).

По аналогии с работой [18], в которой были изучены равновесные свойства описанной модели, примем, что $J_1 = -J$ и $J_3 = J^*J$, где $J^* = 3$. При этом в силу геометрии рассматриваемой системы $z_1 = z_3 = 4$, где z_k – k -е координационное число, т. е. число узлов-соседей k -го порядка к каждому решеточному узлу.

Компьютерное моделирование транспортных процессов в исследуемой решеточной системе по методу Монте-Карло может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [21], применение которого к модели решеточного флюида детально описано в работе [12]. Необходимо отметить, что, в отличие от моделирования равновесных свойств решеточного флюида [18], моделирование процесса диффузии в нем ведется в каноническом ансамбле, т. е. при фиксированном числе частиц в системе.

Применительно к рассматриваемой решеточной системе вычислительный алгоритм представляет собой следующее: первоначально изучается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей $N = L^d$ узлов (L – линейный размер решетки, d – размерность пространства, $d = 2$ в случае плоской квадратной решетки). При процедуре моделирования 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, не осуществим. Тем не менее попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него выполняется с вероятностью

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp(\beta J [3s_3 - s_1]), \quad (1)$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, смысл которого заключается в том, что вероятность для наиболее энергетически выгодного перехода частицы принимается равной 1; $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; s_1 и s_3 – число ближайших соседей и соседей третьего порядка для частицы, находящейся в начальном узле, соответственно. Очевидно, что в рассматриваемом случае $P_0 = \exp(z_3 \beta J^* J) = \exp(12 \beta J)$. Последнее выражение отражает физическую ситуацию, при которой занятый частицей узел не имеет ближайших соседей, а узлы-соседи третьего порядка полностью заполнены.

Вычисленная согласно соотношению (1) вероятность P_{ij} сопоставляется со случайным числом P_r из диапазона $[0; 1]$. При этом если $P_r \leq P_{ij}$, то переход считается произошедшим, в противном случае изменения состояния моделируемой системы не происходит. Повторение данной процедуры n раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Определяемыми на каждом шаге алгоритма величинами являются квадрат смещения центра масс системы примесных частиц и средний квадрат смещения отдельной частицы.

В представленной работе для моделирования диффузионных процессов применялась решетка, содержащая $32^2 = 2^{10}$ решеточных узлов. Для уменьшения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты были использованы периодические граничные условия. При этом сама процедура моделирования состояла из 80 000 МКШ, из которых первые 20 000 МКШ отводились на эквиприлизацию системы, т. е. на ее переход из произвольно заданного начального состояния в состояние термодинамического равновесия, и не учитывались при дальнейшем анализе результатов моделирования.

Усреднение по 1000 полученных описанным выше образом траекторий эволюции системы позволило изучить зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ.

Анализ хода и результатов моделирования показал, что для ускорения перехода системы в равновесное состояние может рассматриваться алгоритм моделирования, допускающий на этапе эквиприлизации системы переходы частиц в сколь угодно далекие решеточные узлы.

Аналитическая оценка коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида. Ранее в работе [22] предложена общая теория транспортных процессов в решеточных системах. В частности, установлено, что при рассмотрении модели решеточного флюида, в котором разрешены переходы частиц только в пределах первой координационной сферы, и пренебрежении влиянием эффектов памяти для оценки коэффициента кинетической диффузии может использоваться соотношение Жданова [8].

С его помощью коэффициент кинетической диффузии исследуемой системы D_J определяется через коэффициент диффузии невзаимодействующего (ленгмюровского) решеточного газа D_0 и равновесные характеристики модели:

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} F(0; 0), \quad (2)$$

где μ , c и $F(0; 0)$ – равновесные значения химического потенциала, концентрации частиц и вероятности двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными соответственно.

В свою очередь, коэффициент диффузии ленгмюровского решеточного газа не зависит от концентрации частиц и определяется простым соотношением [23]

$$D_0 = \frac{z_1 w a^2}{2d},$$

где z_1 – число ближайших соседних узлов ($z_1 = 4$ для плоской квадратной решетки); w – вероятность прыжка частицы в свободный соседний узел; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства ($d = 2$ для плоских решеток).

Входящие в соотношение (2) равновесные характеристики модели могут быть определены, например, в рамках квазихимического приближения (КХП) [18; 24; 25]. В рамках данного подхода с учетом возникновения в системе при низких температурах упорядоченных состояний [18] различных типов свободная энергия системы принимает вид

$$F(c, \delta c) = \frac{k_B T}{2} \sum_{i=0}^1 c_i \left(\ln(c_i^2 - \delta c^2) - 2z_1 \ln X_i \right) - \\ - \frac{k_B T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \frac{k_B T}{2} \delta c \left(\sum_{i=0}^1 \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right), \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура; c_1 , c_0 и δc – концентрации частиц, вакансий и параметр порядка системы соответственно. Все иные величины, входящие в соотношение (3), представлены уравнениями (4)–(8)

$$c = c_1, c_0 = 1 - c, \quad (4)$$

$$W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_B T}\right), \quad \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0} W}, \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}, \quad X_1 = \eta X_0, \quad (6)$$

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c} \Omega}, \quad (7)$$

$$Z_0^v Z_0^p = c_0 \mp \delta c + \frac{c_1 \pm \delta c}{\xi_{p(v)}}. \quad (8)$$

Отмеченный выше параметр порядка δc , определяющий подрешеточную структуру модели при низких температурах [18], может быть найден из условия экстремальности свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0$$

или эквивалентного ему условия равенства химических потенциалов на подрешетках.

После определения свободной энергии решеточной системы могут быть вычислены любые ее равновесные характеристики. В частности, представляющие интерес в данной работе химический потенциал решеточного флюида и вероятность ближайшим решеточным узлам быть вакантными рассчитываются по формулам

$$\beta\mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c} \right)_T, \quad F(0; 0) = 1 - 2c + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F}{\partial J_1} \right)_T.$$

Таким образом, сочетание соотношения Жданова и квазихимического приближения дает возможность оценить коэффициент кинетической диффузии. В дальнейшем полученные с его помощью результаты будут сопоставлены с данными прямого моделирования диффузионных процессов в решеточных системах.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент кинетической диффузии. На рис. 1 представлены зависимости от времени, измеренного в МКШ, и среднего квадрата смещения центра масс ансамбля примесных частиц, полученные при различных величинах параметра взаимодействия βJ и концентрации примесных частиц c . Анализ этих зависимостей позволяет сделать вывод о том, что при любых значениях параметра взаимодействия и концентрации примесных частиц рассматриваемая зависимость является с высокой степенью точности линейной. Следовательно, ее аппроксимация позволяет определить коэффициент кинетической диффузии системы.

На рис. 2 при различных значениях параметра взаимодействия βJ (температуры) показана зависимость полученного описанным выше способом коэффициента кинетической диффузии от концентрации примесных частиц. На этом же рисунке проводится сравнение данных прямого компьютерного моделирования диффузионного процесса с результатами использования соотношения Жданова в сочетании с квазихимическим приближением.

Проведенное сопоставление результатов аналитических расчетов и данных моделирования показало, что соотношение Жданова в сочетании с квазихимическим приближением позволяет получать адекватные оценки для коэффициента кинетической диффузии. С его помощью верно воспроизводятся все основные качественные особенности зависимости коэффициента диффузии от концентрации. С количественной точки зрения различие результатов двух подходов наблюдается лишь в области существования в системе упорядоченной фазы.

Наличие расхождений в результатах двух подходов в указанной области объясняется в первую очередь сильным влиянием эффектов памяти в упорядоченном состоянии системы на подвижность частиц. В этом случае после перехода частицы в вакантный узел наиболее вероятным оказывается ее обратный переход, что в целом снижает общую подвижность частиц и, соответственно, коэффициент кинетической диффузии рассматриваемой модели.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры представлена на рис. 3.

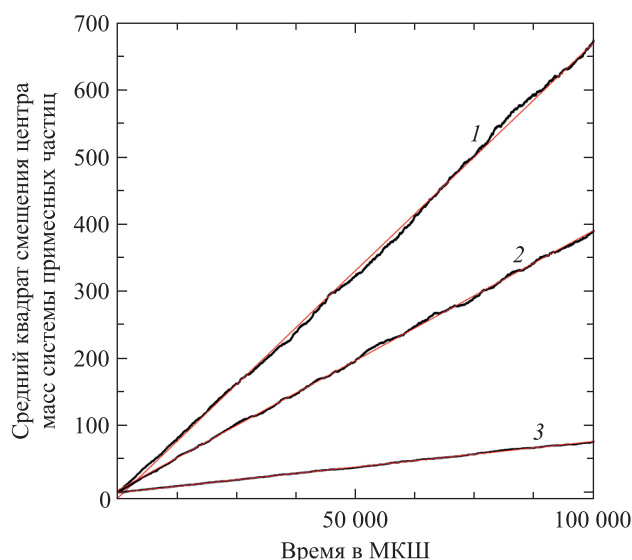


Рис. 1. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы примесных частиц от времени, измеренного в МКШ, при $c = 0,8$, $\beta J = 0,81875$ (кривая 1); $c = 0,5$, $\beta J = 0,54583$ (2); $c = 0,3$, $\beta J = 0,62381$ (3) и результаты ее линейной аппроксимации

Fig. 1. The mean square displacement the center of mass of the systems of adparticles versus time (in MC steps) at $c = 0.8$, $\beta J = 0.81875$ (line 1); $c = 0.5$, $\beta J = 0.54583$ (2); $c = 0.3$, $\beta J = 0.62381$ (3) and results of its linear approximation

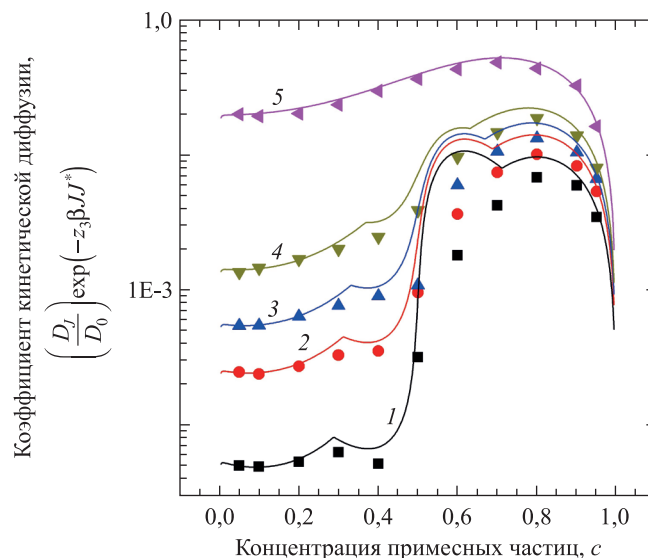


Рис. 2. Зависимость коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида от концентрации примесных частиц при $\beta J = 0,81875$ (кривая 1); $0,68947$ (2); $0,62381$ (3); $0,54583$ (4) и $0,3275$ (5).

Точками представлены данные МК-моделирования, сплошными линиями – результаты аналитических расчетов в соответствии с соотношением (2) в сочетании с КХП

Fig. 2. The jump diffusion coefficient of lattice fluid versus concentration of adparticles at $\beta J = 0.81875$ (line 1); 0.68947 (2); 0.62381 (3); 0.54583 (4) and 0.3275 (5). Solid points are represents MC simulation data, solid line – results of analytical calculation in accordance with expression (2) together with the quasi-chemical approximation for calculating equilibrium properties

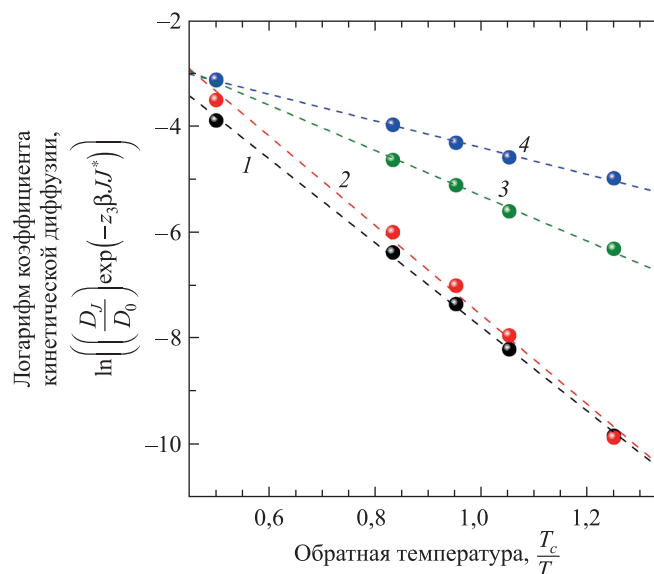


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида от обратной температуры при $c = 0,2$ (кривая 1); $0,4$ (2); $0,6$ (3) и $0,8$ (4).

Точками представлены результаты МК-моделирования, пунктирными линиями – результаты их линейной аппроксимации

Fig. 3. The logarithm of jump diffusion coefficient of lattice fluid versus inverse temperature at $c = 0.2$ (line 1); 0.4 (2); 0.6 (3) and 0.8 (4).

Solid circles are represents MC simulation data, dash line – results of their linear approximation

В целом можно утверждать, что зависимость коэффициента кинетической диффузии от обратной температуры является линейной. Это обстоятельство свидетельствует о так называемом аррениусовском характере указанного процесса. При этом энергия активации кинетической диффузии

$$U_J = - \frac{\partial \ln D_J}{\partial \beta}$$

может быть определена путем линейной аппроксимации данной зависимости.

Полученная описанным выше способом зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации примесных частиц представлена на рис. 4.

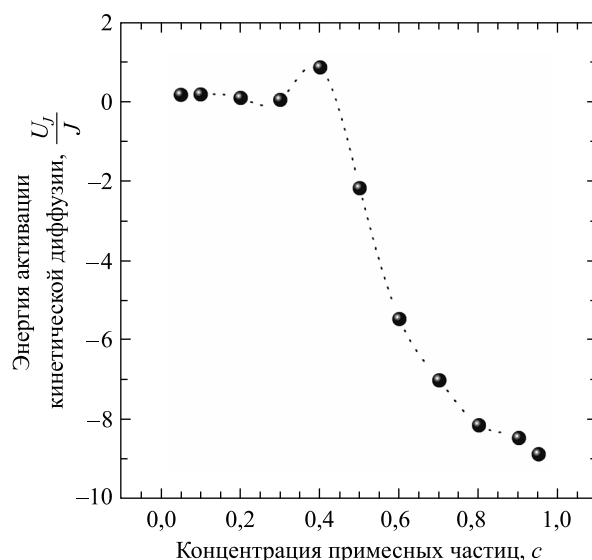


Рис. 4. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации примесных частиц

Fig. 4. The activation energy of the jump diffusion versus concentration of adparticles

Можно отметить, что энергия активации имеет ярко выраженный максимум в области существования в системе упорядоченной фазы. К подобному результату привело снижение подвижности частиц системы в упорядоченной фазе.

Для объяснения отрицательных значений энергии активации необходимо обозначить, что на рис. 4 представлена только часть энергии активации, обусловленная межчастичными взаимодействиями. Поэтому отрицательные значения энергии активации свидетельствуют только о снижении этой энергии, вызванном взаимодействиями между примесными частицами. Полная энергия активации содержит дополнительный внешний узловый потенциал, абсолютная величина которого существенно превосходит энергию межчастичного взаимодействия.

Коэффициент самодиффузии. Как отмечалось выше, наряду с квадратом среднего смещения центра масс системы примесных частиц в ходе моделирования диффузионного процесса по методу Монте-Карло может быть определен и средний квадрат смещения отдельной частицы. Моделирование показало, что данная зависимость также является линейной с высокой степенью точности при любых значениях параметров взаимодействия и концентрации примесных частиц (рис. 5). Как и при исследовании коэффициента кинетической диффузии, ее анализ позволяет определить соответствующий коэффициент самодиффузии (*tracer diffusion coefficient*).

Более гладкий вид приведенной зависимости, по сравнению с зависимостью среднего квадрата смещения центра масс всей системы, обусловлен тем, что в рассматриваемом случае наряду с усреднением по траекториям моделирования происходит дополнительное усреднение по всем частицам системы.

На рис. 6–8 представлены зависимости указанного коэффициента диффузии от концентрации примесных частиц и температуры и энергия активации соответственно. В целом можно отметить, что все приведенные зависимости не имеют никаких качественных особенностей по сравнению с рассмотренными в предыдущем разделе аналогичными зависимостями, относящимися к коэффициенту кинетической диффузии.

Вместе с тем имеют место заметные количественные различия между коэффициентами кинетической диффузии и самодиффузии. Для объяснения этих различий необходимо отметить, что коэффициент самодиффузии определяется подвижностью отдельной частицы, тогда как коэффициент кинетической диффузии относится ко всей системе частиц. Оба этих коэффициента связаны друг с другом соотношением вида [26]

$$D_J = f_m D_{tr},$$

где f_m – многочастичный корреляционный фактор, учитывающий корреляции в движении примесных частиц.

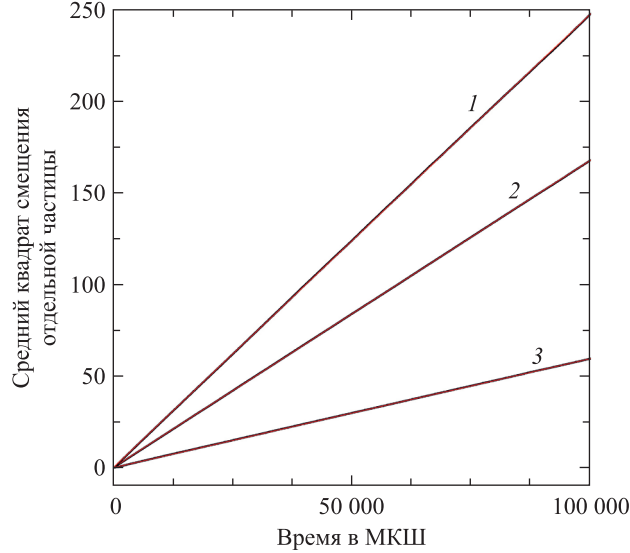


Рис. 5. Зависимость среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ, при $c = 0,5$, $\beta J = 0,545\,83$ (кривая 1); $c = 0,7$, $\beta J = 0,818\,75$ (2); $c = 0,3$, $\beta J = 0,623\,81$ (3) и результаты ее линейной аппроксимации

Fig. 5. The mean square displacement the single adparticle versus time (in MC steps) at $c = 0,5$, $\beta J = 0,545\,83$ (line 1); $c = 0,7$, $\beta J = 0,818\,75$ (2); $c = 0,3$, $\beta J = 0,623\,81$ (3) and results of its linear approximation

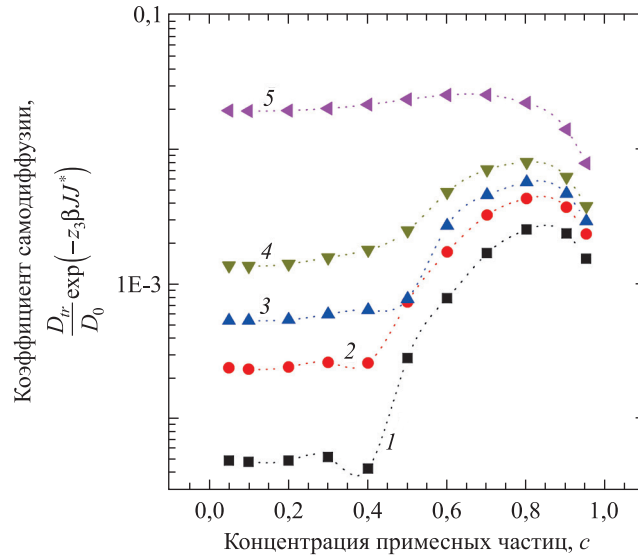


Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии решеточного флюида от концентрации примесных частиц при $\beta J = 0,818\,75$ (кривая 1); $0,689\,47$ (2); $0,623\,81$ (3); $0,545\,83$ (4) и $0,327\,5$ (5). Точками представлены данные МК-моделирования

Fig. 6. The tracer diffusion coefficient of lattice fluid versus concentration of adparticles at $\beta J = 0,818\,75$ (line 1); $0,689\,47$ (2); $0,623\,81$ (3); $0,545\,83$ (4) and $0,327\,5$ (5). Solid points are represents MC simulation data

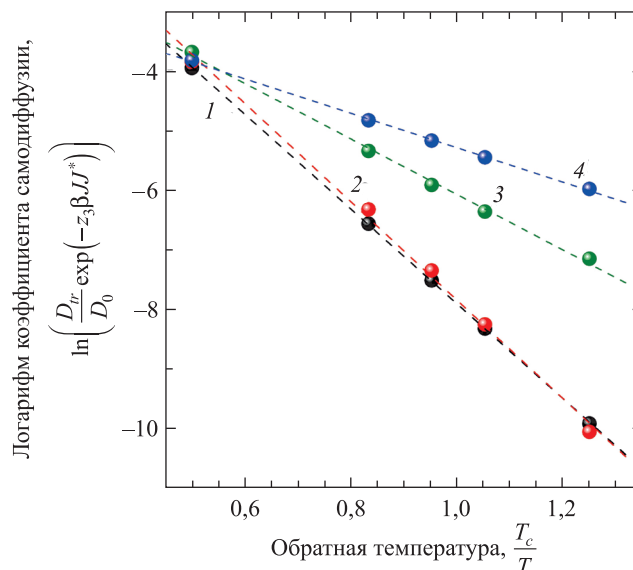


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента самодиффузии решеточного флюида от обратной температуры при $c = 0,2$ (кривая 1); $0,4$ (2); $0,6$ (3) и $0,8$ (4).

Точками представлены результаты МК-моделирования, пунктирными линиями – результаты их линейной аппроксимации

Fig. 7. The logarithm of tracer diffusion coefficient of lattice fluid versus inverse temperature at $c = 0.2$ (line 1); 0.4 (2); 0.6 (3) and 0.8 (4).

Solid circles are represents MC simulation data, dash line – results of their linear approximation

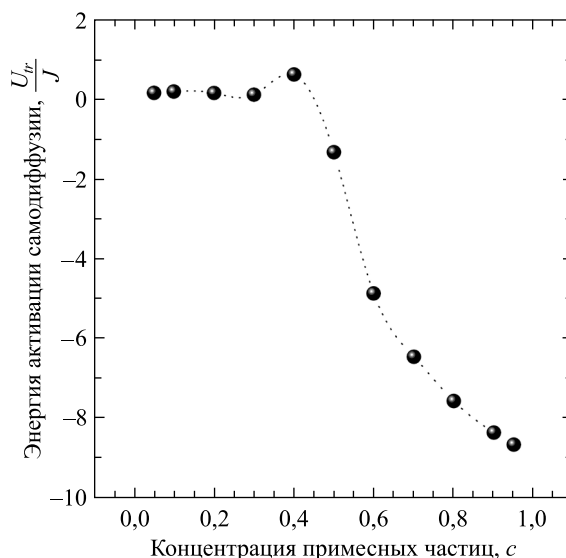


Рис. 8. Зависимость энергии активации самодиффузии атомов от концентрации примесных частиц

Fig. 8. The activation energy of the tracer diffusion versus concentration of adparticles

Для раскрытия физического смысла многочастичного корреляционного фактора f_m можно отметить, что коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии рассчитываются с помощью соотношений Грина – Кубо вида [27]

$$D_J = \lim_{n, t \rightarrow \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{r}_i \sum_{j=1}^n \Delta \mathbf{r}_j \right\rangle, \quad (9)$$

$$D_{tr} = \lim_{n, t \rightarrow \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^n (\Delta \mathbf{r}_i)^2 \right\rangle, \quad (10)$$

где вектор $\Delta \mathbf{r}_i$ показывает смещение i -й частицы за время t . Нетрудно видеть, что соотношение (9) отличается от (10) недиагональными членами, носящими двухчастичный характер, т. е. непосредственно учитывающими корреляции между частицами.

Отношение коэффициента кинетической диффузии и коэффициента самодиффузии, найденных в ходе МК-моделирования, позволяет определить многочастичный корреляционный фактор f_m . Зависимость данного фактора от концентрации примесных частиц представлена на рис. 9.

В целом можно отметить, что с ростом концентрации частиц корреляции между их движением возрастают при любых значениях параметра взаимодействия. В то же время наблюдается некоторое снижение роли межчастичных корреляций в области средних концентраций при температурах ниже критической, т. е. в области существования в системе упорядоченного состояния.

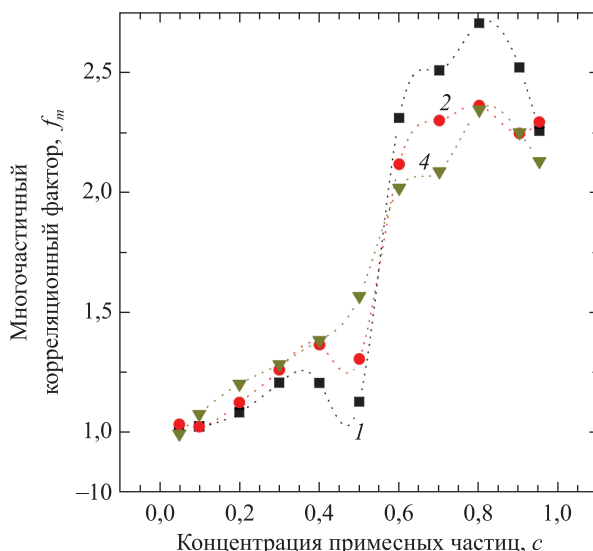


Рис. 9. Зависимость многочастичного корреляционного фактора решеточного флюида от концентрации примесных частиц при $\beta J = 0,81875$ (кривая 1); $0,68947$ (2) и $0,54583$ (4)

Fig. 9. The multiparticle correlation factor of the lattice fluid versus concentration of adparticles at $\beta J = 0.81875$ (line 1); 0.68947 (2) and 0.54583 (4)

Таким образом, наличие корреляций приводит к возрастанию коэффициента кинетической диффузии по сравнению с коэффициентом самодиффузии.

Заключение

Выполненное моделирование показывает, что транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом межчастичного взаимодействия в целом соответствуют свойствам решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей. Наиболее характерной их особенностью является резкое падение одночастичного (коэффициент самодиффузии) и многочастичного (коэффициент кинетической диффузии) коэффициентов диффузии при температурах ниже критической в области средних концентраций, т. е. в той области термодинамических параметров, где система находится в макроскопически упорядоченной фазе.

В данной упорядоченной фазе при концентрации ниже 0,5 частицы преимущественно заполненных подрешеток фактически не имеют соседей третьего порядка, но имеют по два ближайших соседа каждая. Характер межчастичных взаимодействий приводит к тому, что при этом расположении частиц потенциальный барьер, который должна преодолеть частица, является максимально высоким, что и приводит к снижению коэффициентов диффузии.

Вместе с этим необходимо учитывать, что после прыжка частица из преимущественно заполненной подрешетки попадает в преимущественно вакантную, где приобретает четыре соседа третьего порядка. Вследствие отталкивания между частицами-соседями третьего порядка ($J_3 > 0$) она в течение короткого времени возвращается на свое предыдущее место, и в результате никакого перераспределения плотности не происходит. Но иногда рассматриваемая частица после первого прыжка все же вынуждает совершить прыжок одну из соседних частиц, который и приводит к диффузионному процессу. Таким образом, результирующий прыжок оказывается обусловленным предысторией, и эффекты памяти проявляются в диффузионном процессе.

Именно влияние эффектов памяти на диффузионный процесс и приводит к тому, что соотношение Жданова (2) демонстрирует отклонение от данных моделирования при определении коэффициента

кинетической диффузии. Ранее было показано [22], что данное соотношение может быть получено в приведенном виде при пренебрежении влиянием как эффектов памяти, так и пространственной дисперсии на миграцию частиц. Таким образом, указанные расхождения вызваны в первую очередь приближенным характером самого соотношения Жданова, а не погрешностями квазихимического приближения, использованного для определения равновесных параметров решеточного флюида.

В практическом плане полученные результаты могут применяться при создании элементов нано- и биоэлектроники, например биосенсорных матриц и биоинтерфейсов, требующих изготовления макроскопических по размерам регулярных структур с нанометровой точностью расположения элементов в них [28; 29].

Библиографические ссылки

1. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction. *Progress of Theoretical Physics*. 1987;77(6):1364–1375. DOI: 10.1143/PTP.77.1364.
2. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I. *Physical Review*. 1966;145(1):224–230. DOI: 10.1103/PhysRev.145.224.
3. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. II. *Physical Review*. 1966;148(1):375–381. DOI: 10.1103/PhysRev.148.375.
4. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. III. Self-diffusion constant. *Physical Review*. 1966;150(1):285–290. DOI: 10.1103/PhysRev.150.285.
5. Kadanoff LP, Swift J. Transport coefficients near critical point: a master equation approach. *Physical Review*. 1968;165(1):310–322. DOI: 10.1103/PhysRev.165.310.
6. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics. *Surface Science*. 1981;102(2–3):588–609. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90048-0.
7. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations. *Surface Science*. 1981;105(2–3):603–628. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90021-2.
8. Zhdanov VP. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model. *Surface Science*. 1985;149(1):L13–L17. DOI: 10.1016/S0039-6028(85)80004-2.
9. Zhdanov VP. Effect of lateral interactions on tunnel diffusion of adsorbed particle. *Surface Science*. 1986;177(1):L896–L900. DOI: 10.1016/0167-2584(86)91064-9.
10. Wahnström G, Zhdanov VP. Dynamics and statistics diffusion at finite coverages. *Surface Science*. 1991;247(1):74–82. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90197-Z.
11. Torri M, Ferrando R. Chemical surface diffusion with long jumps. *Chemical Physics Letters*. 1997;274(4):323–327. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00696-9.
12. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7641–7647. DOI: 10.1063/1.461817.
13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110(9):4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.
14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.
15. Ciach A, Gózdź WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.
16. Pękalski J, Ciach A, Almaraz NG. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
17. Almaraz NG, Pękalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
18. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.
19. Грода ЯГ, Вихренко ВС, ди Каприо Д. Решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;2:84–95. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95.
20. Грода ЯГ, Гришина ВС, Цях А, Вихренко ВС. Фазовая диаграмма решеточного флюида с SRLA-потенциалом на плоской треугольной решетке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;3:81–91. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-3-81-91.
21. Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*. 1953;21(6):1087–1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
22. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.
23. Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles. *Physics Letters A*. 1981;81(4):239–240. DOI: 10.1016/0375-9601(81)90251-6.
24. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.
25. Вихренко ВС, Грода ЯГ, Бокун ГС. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск: БГТУ; 2008. 326 с.
26. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Correlation effects in diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas. *Technical Physics*. 2000;45(11):1375–1382. DOI: 10.1134/1.1325016.
27. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*. 1990;53(7):917–1002. DOI: 10.1088/0034-4885/53/7/002.

28. Vasudevan SA, Rauh A, Kröger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.
29. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40):7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.

References

1. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction. *Progress of Theoretical Physics*. 1987;77(6):1364–1375. DOI: 10.1143/PTP.77.1364.
2. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I. *Physical Review*. 1966;145(1):224–230. DOI: 10.1103/PhysRev.145.224.
3. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. II. *Physical Review*. 1966;148(1):375–381. DOI: 10.1103/PhysRev.148.375.
4. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. III. Self-diffusion constant. *Physical Review*. 1966;150(1):285–290. DOI: 10.1103/PhysRev.150.285.
5. Kadanoff LP, Swift J. Transport coefficients near critical point: a master equation approach. *Physical Review*. 1968;165(1):310–322. DOI: 10.1103/PhysRev.165.310.
6. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics. *Surface Science*. 1981;102(2–3):588–609. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90048-0.
7. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations. *Surface Science*. 1981;105(2–3):603–628. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90021-2.
8. Zhdanov VP. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model. *Surface Science*. 1985;149(1):L13–L17. DOI: 10.1016/S0039-6028(85)80004-2.
9. Zhdanov VP. Effect of lateral interactions on tunnel diffusion of adsorbed particle. *Surface Science*. 1986;177(1):L896–L900. DOI: 10.1016/0167-2584(86)91064-9.
10. Wahnström G, Zhdanov VP. Dynamics and statistics diffusion at finite coverages. *Surface Science*. 1991;247(1):74–82. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90197-Z.
11. Torri M, Ferrando R. Chemical surface diffusion with long jumps. *Chemical Physics Letters*. 1997;274(4):323–327. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00696-9.
12. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7641–7647. DOI: 10.1063/1.461817.
13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110(9):4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.
14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.
15. Ciach A, Gózdź WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.
16. Pękalski J, Ciach A, Almaraz NG. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.
17. Almaraz NG, Pękalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.
18. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.
19. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;2:84–95. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95. Russian.
20. Groda YaG, Grishina VS, Ciach A, Vikhrenko VS. Phase diagram of the lattice fluid with SRLA-potential on the plane triangular lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;3:81–91. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-3-81-91. Russian.
21. Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*. 1953;21(6):1087–1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
22. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.
23. Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles. *Physics Letters A*. 1981;81(4):239–240. DOI: 10.1016/0375-9601(81)90251-6.
24. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.
25. Vikhrenko VS, Groda YaG, Bokun GS. *Ravnovesnye i diffuzionnye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modelei* [Equilibrium and diffusion characteristics of the intercalation systems on the basis of the lattice models]. Minsk: Belarusian State Technological University; 2008. 326 p. Russian.
26. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Correlation effects in diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas. *Technical Physics*. 2000;45(11):1375–1382. DOI: 10.1134/1.1325016.
27. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*. 1990;53(7):917–1002. DOI: 10.1088/0034-4885/53/7/002.
28. Vasudevan SA, Rauh A, Kröger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.
29. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40):7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.