

**Рухливість атомів і її зв'язок з коефіцієнтом дифузії.
Висхідна дифузія.
(Модель решіткового газу)**

Рухливість атомів в моделі решіткового газу.

Якщо частинки притягуються одна до одної, то існує тенденція до утворення згущень чи навіть кластерів. Коли сила взаємодії зростає (чи зменшується температура), то в системі відбувається фазовий перехід, в результаті якого вона розшаровується на дві, чи більше фаз з різною густиною.

Далі розглянемо двофазну систему, утворену в результаті фазового переходу першого роду. Знову використаємо модель решіткового газу, де врахована взаємодія лише найближчих сусідів. Критичне значення параметра взаємодії φ_c для двовимірної решітки з квадратною симетрією дорівнює (див. монографію [1]):

$$\varphi_c = -2 \ln(1 + \sqrt{2}) \approx -1.763.$$

Коли заповненість вузлів (n^d) у щільній фазі значно більша, ніж у розрідженій (n^r), тобто коли $n^d \gg n^r$, то розподіл частинок можна проілюструвати рисунком 1. Далі ми переконаємось, що згадана нерівність виконується практично завжди, якщо $|\varphi| > |\varphi_c|$.

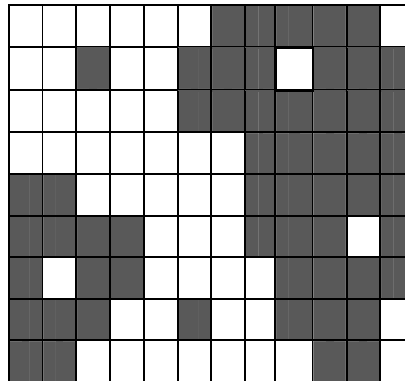


Рис. 1. Заповнені вузли позначені темними клітинками, а незаповнені – світлими. Области щільної фази чергуються з розрідженнями, утворюючи дуже нерегулярну структуру. Еволюція системи відбувається в результаті відриву окремих атомів від одних кластерів з наступним дифузійним переміщенням і приєднанням до інших.

Будемо вважати, що система описується рівноважною функцією розподілу (густиною статистичного розподілу по станах системи). Вона має стандартний вигляд:

$$\rho = \exp \{ [\Omega + \mu N - E] / T \}, \quad (1)$$

де Ω, μ, N, E, T - відповідно великий термодинамічний потенціал, хімічний потенціал, кількість молекул, енергія та температура системи в енергетичних одиницях. Як і раніше, величини N і E задаються виразами

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \frac{1}{2} \varphi \sum_{i,j} n_i n_j, \quad (2)$$

де $n_i = 0; 1$ відповідно для незаповненого та заповненого вузлів, значення i, j нумерують усі вузли решітки, $\varphi < 0$.

З рис. 1 видно, що в розрідженій фазі превалюють атоми, біля яких немає найближчих сусідів. Протилежною є ситуація в щільній фазі. Якщо знову обмежитись моделлю взаємодії лише атомів у найближчих вузлах, то функції розподілу, що характеризують стан i -го та j -го вузлів відповідно розрідженої та щільної фаз, можна записати у такому вигляді:

$$\rho_i^r = c^r e^{\mu n_i}, \quad \rho_j^d = c^d e^{(\mu - 4\varphi) n_j}, \quad (3)$$

де величини μ, φ задані в одиницях температури T і є безрозмірними параметрами, а константи c^r, c^d - з умови нормованості відповідних функцій розподілу. Використовуючи вирази (3), знайдемо середні значення заповненості вузлів, що знаходяться в межах кожної з фаз:

$$n^r \approx e^\mu, \quad n^d \equiv 1 - h^d \approx 1 - e^{4\varphi - \mu}, \quad (4)$$

де h^d - ймовірність знайти вакансію в якомусь із вузлів щільної фази.

Якщо до двофазної системи додати певну кількість атомів, то об'єм щільної фази збільшується, але хімічний потенціал залишиться незмінним, оскільки умови фазової рівноваги формуються на межах розділу фаз і не залежать від їх об'ємів. Якщо ми знайдемо μ для якогось окремого

значення \bar{N} , то таким же воно буде і для інших \bar{N} . Цю обставину можна використати для знаходження величини μ , а значить, і для

знаходження середніх значень чисел заповнення n^r та n^d . З цією метою розглянемо випадок, коли заповненими є лише половина вузлів:

$$\bar{N} = \frac{1}{2} N_s, \quad (5)$$

де N_s - загальна кількість вузлів. Зробимо у виразах (2) заміну: $h_i = 1 - n_i$.
Тоді

$$\mu N - E = \mu \sum_i n_i - \frac{\varphi}{2} \sum_{i,j} n_i n_j = N_s (\mu - 2\varphi) + (4\varphi - \mu) \sum_i h_i - \frac{\varphi}{2} \sum_{i,j} h_i h_j .$$

Як бачимо, енергія “взаємодії” вакансій є такою ж, як і частинок. Оскільки частинок є стільки ж, як і вакансій, то системи частинок і вакансій стають ідентичними і їх функції розподілу не повинна бути різними. Ця умова зводиться до вимоги

$$\mu = 2\varphi \quad (6)$$

і тоді “хімічний потенціал” вакансій $4\varphi - \mu$ дорівнює μ (як і для частинок). Отже, можна стверджувати, що для двофазної системи величина хімічного потенціалу завжди дорівнює 2φ .

Використовуючи рівняння (4), одержимо, що ймовірності перебування атома на заданому вузлі розрідженої фази та відсутність атома у щільній фазі (тобто наявність вакансії) однакові і дорівнюють

$$n^r = h^d = e^{2\varphi} \ll 1. \quad (7)$$

Переміщення вакансій відбувається значно повільніше, ніж молекул у розрідженій фазі. Це пояснюється тим, що при активаційному переносі частота стрибків у першому випадку визначається експоненціальним фактором $\nu e^{3\varphi}$, тоді як у другому – зростає до значення ν ($\nu \gg \nu e^{3\varphi}$). Тому при дослідженні явищ переносу досить врахувати лише рухливі атоми розрідженої фази.

Якщо на атоми діє зовнішнє постійне поле \vec{f} , то потенціальну енергію $U(\vec{r}_i)$ кожного з них можна записати у вигляді

$$U(\vec{r}_i) = -\vec{f} \cdot \vec{r}_i. \quad (8)$$

Така сила може з’явитись, наприклад, в кристалах або в органічних структурах, коли там існують внутрішні напруги. Подібний ефект може спричинити і неоднорідний розподіл температури в матеріалі.

За наявності поля з’являється потік атомів у напрямку \vec{f} . Густина потоку визначається різницею кількості стрибків атомів у напрямку поля та в зворотному напрямку:

$$\nu \left\langle n_i e^{-f(i-j)a/2} - n_j e^{-f(j-i)a/2} \right\rangle \approx \nu a \langle n_i \rangle f. \quad (9)$$

Тут враховано, що висота бар’єра при стрибку з i -го в j -й вузол (i та j - найближчі сусіди, що знаходяться в напрямку поля) зменшується на величину $fa/2$, де a постійна решітки. Також статистичні характеристики системи не залежать від координати, що узгоджується з умовою однорідності поля \vec{f} .

Густину потоку атомів через поверхню (в нашому випадку - через лінію, перпендикулярну до напрямку поля) одержимо, помноживши значення (9) на

$$(1 - \theta) / a, \quad \theta = N / N_s . \quad (10)$$

Тут множник $(1 - \theta)$ означає ймовірність знаходження i -го вузла в розрідженій фазі (з точністю до величин порядку $e^{2\varphi}$); множник $1/a$ враховує, що на потік (9) приходиться елемент лінії ("площі"), перпендикулярної до потоку, довжина якого a . Отже, густина потоку вздовж \vec{f} дорівнює:

$$\vec{J} = \nu e^{2\varphi} (1 - \theta) \vec{f} . \quad (11)$$

Праву частину одержаної рівності можна виразити через рухливість (b) атомів. У загальному випадку рухливість визначається співвідношенням

$$\vec{J} = \rho_{car} b \vec{f} , \quad (12)$$

де ρ_{car} - густина частинок (у нашому випадку - атомів), що можуть рухатись. У двовимірному випадку (який ми тут розглядаємо) ρ_{car} дорівнює θ / a^2 . Порівнюючи вирази (11) і (12), одержимо

$$b = D_0 e^{2\varphi} (1 - \theta) / \theta , \quad (13)$$

де $D_0 = \nu a^2$ - коефіцієнт дифузії невзаємодіючих атомів на квадратній решітці.

З виразу (13) випливає, що рухливість є величиною, що пропорційна $e^\mu = e^{2\varphi} = n^r$, тобто концентрації атомів у розрідженій фазі. Рухливість експоненціально зменшується зі зростанням параметра взаємодії $|\varphi|$. У фізиці поверхні рухливість називають коефіцієнтом стрибкової дифузії (jump diffusion coefficient).

Отже, ми одержали вираз для рухливості частинок у двофазній суміші, в якій відбувається фазовий перехід першого роду. Незважаючи на складну нерегулярну структуру такої системи, вираз (13) є досить простим. Важливо підкреслити, що знайдене значення b є рухливістю, усередненою по досить великому об'єму системи, розміри якого значно більші характерних довжин існуючих в ній неоднорідностей. Характерні розміри неоднорідностей монотонно збільшуються з часом. Незважаючи на зміну стану системи вираз (13) залишається незмінним. Проте критерії плавної неоднорідності повинні весь змінюватись одночасно з еволюцією системи.

**Зв'язок між рухливістю та коефіцієнтом дифузії.
Порівняння з формулою Ейнштейна-Смолуховського.**

Існує зв'язок між рухливістю та коефіцієнтом колективної (хімічної) дифузії D (collective or chemical diffusion coefficient), який часто називають просто коефіцієнтом дифузії. Цей зв'язок можна встановити з наступних міркувань. Нехай у системі атомів існує деяка неоднорідність їх просторового розподілу. Як і раніше, вважаємо розподіл локально рівноважним і задамо його функцією

$$\tilde{\rho} = \exp\left\{\left[\Omega + \sum \mu_i n_i - E\right]/T\right\} = \exp\left\{\left[\Omega + \mu N + \sum \delta\mu_i n_i - E\right]/T\right\}, \quad (14)$$

де локальні значення μ_i записані у вигляді $\mu + \delta\mu_i$; $\delta\mu_i$ - є плавною функцією координат. Запишемо її як варіацію μ :

$$\delta\mu_i \approx \frac{\partial\mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \vec{r}_i \quad (15)$$

(далі інколи замість \vec{r}_i використаємо коротше позначення \vec{i}). Раніше ми вже переконались, що локальна залежність $\mu_i = \mu(\langle n_i \rangle)$ (див. вираз (15)) справедлива лише у випадку, коли характерні довжини неоднорідності розподілу концентрації значно більші, ніж кореляційна довжина. Зазначимо, що це є необхідною умовою для систем, еволюція яких описується рівнянням дифузії.

Отже, вираз (14) набуває вигляду

$$\tilde{\rho} = \exp\left\{\left[\Omega + \mu N + \sum \frac{\partial\mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \vec{r}_i n_i - E\right]/T\right\}, \quad (16)$$

де похідну $\partial n / \partial \vec{r}$ будемо вважати постійною в невеликій області, в межах якої встановилась локальна рівновага.

Наявність однорідного поля \vec{f} означає, що до енергії системи потрібно додати відповідну потенціальну енергію

$$U = -\vec{f} \sum \vec{r}_i n_i \quad (17)$$

(див. формулу (8)). Тоді функція розподілу набуде вигляду

$$\tilde{\rho} = \exp\left\{\left[\Omega + \mu N + \sum \left(\frac{\partial\mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} + \vec{f}\right) \vec{r}_i n_i - E\right]/T\right\}. \quad (18)$$

Просторова однорідність системи забезпечується лише у випадку, коли

$$\vec{f} = -\frac{\partial\mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}}. \quad (19)$$

Тоді вираз (18) зводиться до початкового вигляду (1), що описує просторово однорідну систему. Нагадаємо, що вираз для рухливості одержано саме для

такого випадку. Враховуючи рівність (19), перепишемо вираз для струму (12) у вигляді

$$\vec{J} = \rho_{car} b \vec{f} = -\rho_{car} b \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}}. \quad (20)$$

Але цей вираз можна інтерпретувати як значення потоку, що виникає внаслідок наявності градієнта концентрації $\partial n / \partial \vec{r}$. Згідно першого закону Фіка потік \vec{J} виражається через коефіцієнт дифузії як

$$\vec{J} = -D \frac{\partial \rho_{car}}{\partial \vec{r}}. \quad (21)$$

Враховуючи, що $\rho_{car} = n / a^2$, і прирівнюючи в (20) і (21) коефіцієнти при похідних $\partial \rho_{car} / \partial \vec{r}$ знаходимо зв'язок між рухливістю та коефіцієнтом дифузії дифузії:

$$D = \rho_{car} \frac{\partial \mu}{\partial \rho_{car}} b = \frac{\partial \mu}{\partial(\ln n)} b = \frac{\partial \mu}{\partial(\ln \theta)} b, \quad (22)$$

де розмірність величини під знаком логарифма не має ніякого значення, оскільки $d(\ln x) = dx / x$.

Коли концентрація частинок (атомів) мала, вираз (22) спрощується. Враховуючи, що у цьому випадку

$$n \approx \exp(\mu / T) \quad (23)$$

(див. перший вираз в (4)), легко знаходимо

$$\frac{\partial \mu}{\partial(\ln n)} \approx T. \quad (24)$$

Тоді формула (22) спрощується:

$$D = T b. \quad (25)$$

Вона давно відома в літературі як співвідношення Ейнштейна-Смолуховського (**Einstein–Smoluchowski relation**). Відповідні роботи були опубліковані в 1905-1906 рр. Тут потрібно зазначити, що вираз (22) є більш загальним, ніж (25). Можна перекопатись, що в багатьох фізичних системах залежність концентрації від хімічного потенціалу не описується формулою (23). Зокрема, у випадку решіткового газу залежність (23) не виконується навіть за відсутності міжчастинкової взаємодії. Використавши значення

$$\mu(n) = -E_a + T \ln \frac{n}{1-n}, \quad (26)$$

(див. Лекцію 6, формула (33)), легко знайдемо, що термодинамічний фактор дорівнює:

$$\frac{\partial \mu}{\partial(\ln n)} = \frac{T}{1-n}.$$

Як видно, це значення може істотно відрізнятись від значення T , яке дає теорія Ейнштейна-Смолуховського. Аналогічна ситуація існує і у випадку сильно виродженого електронного газу. Тут аналогом хімічного потенціалу є енергія Фермі $\varepsilon_F \sim n^{2/3}$, де $\varepsilon_F \gg T$. Логарифмічна похідна від ε_F дорівнює

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial (\ln n)} = \frac{2}{3} \varepsilon_F$$

і значно більша температури T . Тому в загальному випадку потрібно користуватись саме співвідношенням (22).

Детальнішу інформацію з розглянутих вище питань можна знайти в роботі [2].

Від’ємний коефіцієнт дифузії (uphill diffusion).

Використаємо вираз (22) для знаходження коефіцієнта дифузії в системі, де відбувається фазовий перехід першого роду. Величину рухливості визначимо з формули (13), підставивши в неї значення хімічного потенціалу $\mu = 2\varphi$. Проте у випадку, коли μ не залежить від концентрації, похідна $\partial \mu / \partial (\ln \theta)$, що входить у вираз (22), дорівнює нулеві і тоді коефіцієнт дифузії також дорівнює нулеві: $D = 0$. Тому потрібно врахувати, що у випадку перенасиченого розчину, в якому відбувається процес росту зародків, значення μ дещо перевищує 2φ . Як ми вже переконались, це перевищення залежить від характерних розмірів неоднорідності системи. Далі розглянемо випадок, коли об’єм щільної фази значно менший об’єму розрідженої (див. Рис. 2).

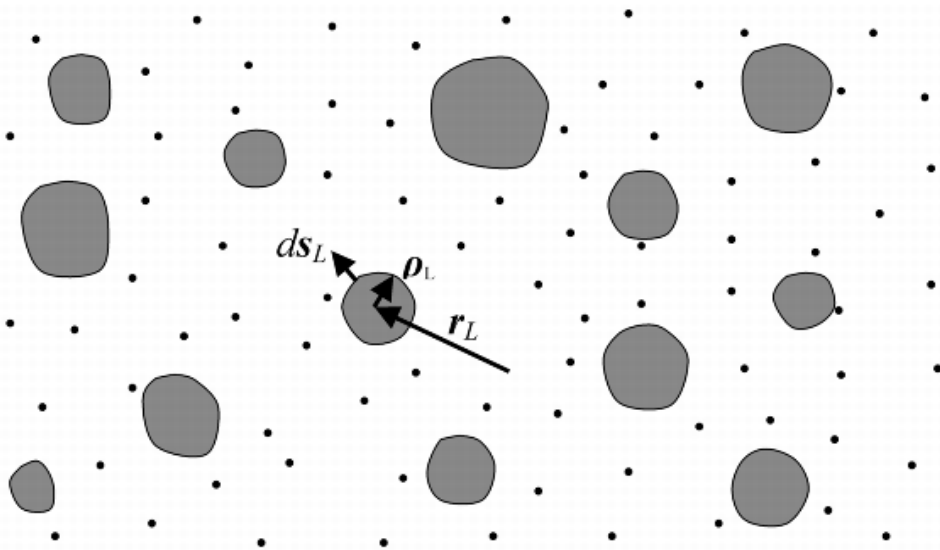


Рис. 2. Крпками показані окремі атоми в розрідженій фазі. Зафарбовані області – скупчення атомів щільної фази

Концентрація атомів поблизу кожного кластера з радіусом a_{cl} дорівнює

$$c_{cl} = c_0 e^{\alpha/a_{cl}} \approx c_0 \left(1 + \frac{\alpha}{a_{cl}} \right), \quad (26)$$

де c_0 - концентрація атомів біля плоскої поверхні. Величина α у випадку квадратної решітки задається виразом [1] :

$$\alpha = -a \ln \left(sh^{-2} \frac{\varphi}{2} \right).$$

Оскільки кластери мають різні радіуси, то для оцінки середньої концентрації атомів у розрідженій фазі \bar{c} у формулі (26) радіус a_{cl} потрібно замінити на його середнє значення \bar{a}_{cl} :

$$\bar{c} = c_0 \left(1 + \frac{\alpha}{\bar{a}_{cl}} \right) \approx e^\mu. \quad (27)$$

Отже густина розрідженої фази визначається середнім розміром кластерів.

Якщо \bar{a}_{cl} залежить від загальної кількості атомів, тобто від θ , то тоді

$$\frac{\partial \mu}{\partial (\ln \theta)} = \theta \frac{\partial \mu}{\partial \bar{a}_{cl}} \frac{\partial \bar{a}_{cl}}{\partial \theta}. \quad (28)$$

Похідну $\frac{\partial \mu}{\partial \bar{a}_{cl}}$ можна знайти, використавши співвідношення (27), з якого випливає, що

$$\mu = \ln c_0 + \ln(1 + \alpha / \bar{a}_{cl}) \approx 2\varphi + \alpha / \bar{a}_{cl}, \quad (29)$$

$$\text{і тоді } \frac{\partial \mu}{\partial \bar{a}_{cl}} \approx -\frac{\alpha}{\bar{a}_{cl}^2}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \ln \theta} \approx -\theta \frac{\alpha}{\bar{a}_{cl}^2} \frac{\partial \bar{a}_{cl}}{\partial \theta}. \quad (30)$$

З врахуванням (30) знайдемо вираз для коефіцієнта дифузії:

$$D = -D_0 (1 - \theta) e^{2\varphi} \frac{\alpha}{\bar{a}_{cl}^2} \frac{\partial \bar{a}_{cl}}{\partial \theta}. \quad (31)$$

Коли похідна $\partial \bar{a}_{cl} / \partial \theta$ більша нуля, то коефіцієнт дифузії є від'ємним ($D < 0$). Це означає, що потік частинок, зумовлений їх неоднорідним розподілом, направлений в область з більшою густиною. Очевидно, що в процесі спінодального розпаду (тобто в області на фазовій діаграмі, в якій $(\partial \mu / \partial \theta) < 0$) реалізується саме висхідна дифузія.

Виникає питання, який знак має похідна $\partial \bar{a}_{cl} / \partial \theta$ у випадку моделі решіткового газу? Очевидно, що коли додати певну кількість частинок до системи, то вони швидко приєднаються до вже існуючих кластерів. При цьому середній розмір кластерів збільшиться, а отже, похідна $\partial \bar{a}_{cl} / \partial \theta$ повинна бути додатною. Процес утворення нових кластерів, при якому середній розмір кластерів зменшувався б, є малоімовірним у розвинутій стадії процесу “дозрівання”. Саме в такій стадії можна використовувати наближення квазірівноважного розподілу молекул.

Знайдене значення D можна використовувати для опису процесу дифузії у випадку, коли характерні довжини, на яких істотно змінюється величина θ , значно більші відстані між кластерами. При цьому потрібно враховувати, що D є функцією часу. Детальніша і більш строга теорія висхідної дифузії в моделі двовимірного решіткового газу, наведена в роботі [3].

Література

1. Р. Бэкстер, Точно решаемые модели в статистической механике, Москва, “Мир” (1985).

2. A.A. Chumak, C. Uebing, Lattice-gas transport at subcritical temperatures, *Surface Science*, **476**, 129-137 (2001).

3. P. Argyrakis, A. A. Chumak, M. Maragakis, and N. Tsakiris, Negative diffusion coefficient in a two-dimensional lattice-gas system with attractive nearest-neighbor interactions, *Physical Review*, **B 80**, 104203 (2009).

Задачі

1. Яке заповнення вузлів кластера вакансіями поблизу його межі?

Відповідь.

Якщо заповненість вузлів розрідженої фази біля поверхні

$$n^r(a) = e^\mu = n_0 e^{\alpha/a} \approx n_0 (1 + \alpha/a) \quad (13)$$

дещо більша її рівноважного значення $e^{\mu_{eq}} = n_0$, де $\mu_{eq} = 2\varphi$, то таким же значенням μ характеризується заповнення вузлів кластера біля поверхні.

Тоді ймовірність знайти приповерхневу вакансію дорівнює

$$n^v = e^{4\varphi - \mu} \approx n_0 (1 - \alpha/a), \quad (23)$$

де враховано, що $n^r \cdot n^v = e^{4\varphi}$ і $\frac{\alpha}{a} \ll 1$.

Отже, концентрація вакансій менша, ніж концентрація частинок у розрідженій фазі (або біля плоскої поверхні).

2. Нехай об'єм, заповнений щільною фазою, значно більший об'єму розрідженої фази. Розріджена фаза існує у вигляді пор різного діаметру. Як зміняться співвідношення (13),(23) у цьому випадку?

Відповідь.

У цьому випадку потрібно замінити у виразах (13),(23) значення a на $-a$. Отже, концентрація атомів у порі менша концентрації біля плоскої поверхні. В той же час концентрація вакансій біля межі пори більша.

3. Як буде змінюватись з часом розподіл пор за розмірами у випадку квазірівноважного стану системи?

Відповідь.

Оскільки концентрація вакансій біля малих пор більша, ніж біля великих, то, як і у випадку процесу Ліфшица-Сльозова, малі пори будуть зменшуватись у діаметрі, а великі – збільшуватись.

4. Якщо до системи, що знаходиться у квазірівноважному стані (див. задачу 2), додати невелику кількість неоднорідно розташованих частинок, то яким буде знак коефіцієнта дифузії? Оцінити величину коефіцієнта дифузії.

Відповідь.

В області, де розмір пор став меншим, ніж у іншій, концентрація вакансій стане більшою (див задачу 2). Отже, існуватиме потік вакансій з області, де пори менші (тобто, з тієї, де додана кількість превалює), в область з більшими розмірами пор. Перенос атомів відбуватиметься у протилежному напрямку, тобто в напрямку збільшення середньої концентрації атомів (висхідна або негативна дифузія).