

МЕХАНИКА

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, ассистент (БГТУ); **В. С. Вихренко**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической механики (БГТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ В НЕОДНОРОДНОЙ РАВНОВЕСНОЙ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрено распределение плотности системы в области гетерогенности, образующейся в слабо неоднородной интеркаляционной системе. На основании аналогии с механическим уравнением движения предложен устойчивый алгоритм интегрирования дифференциального уравнения переходного слоя. Изучен профиль распределения концентрации неоднородной системы, полученный в приближениях среднего поля и квазихимическом.

Density distribution in the heterogeneity region of a weakly inhomogeneous intercalation system is considered. A stable algorithm for the transition profile differential equation integration is suggested on the basis of analogy with a mechanical equation of motion. The concentration profiles of the inhomogeneous system in the mean field and quasicheical approximations are studied.

Введение. Спонтанное формирование сложных структур, сопровождаемое фазовыми превращениями, является давней междисциплинарной темой исследований [1, 2]. Практический интерес представляют многие процессы, связанные с ростом кристаллов, затвердеванием расплавов чистых веществ и многокомпонентных смесей, поведение сварных швов, процессы парообразования и конденсации, электрохимические процессы, в том числе процессы заряда-разряда интеркаляционных соединений в источниках тока и высокоемких конденсаторах и др.

В основе термодинамической теории зарождения новой фазы [3], известной как классическая теория нуклеации, лежит капиллярное приближение, когда термодинамические свойства зарождающейся фазы предполагаются тождественными ее объемным свойствам: плотность считается однородной по всему ее объему, а поверхностное натяжение принимается таким же, как и при плоской границе раздела фаз.

В течение сравнительно длительного времени капиллярное приближение рассматривалось как вполне приемлемое, хотя недостатки этого приближения вполне очевидны. Успехи экспериментальных исследований последних десятилетий и результаты компьютерного моделирования показали, что хотя качественные особенности нуклеации капиллярным приближением, как правило, воспроизводятся хорошо, однако оно не может быть использовано для количественных расчетов [4–7]. Поэтому стали интенсивно развиваться альтернативные подходы, в частности, основанные на статистико-механических представлениях [5–8]. Ниже в рамках приближений

среднего поля и квазихимическом рассматривается теория переходного слоя решеточной системы, образующегося при условии, что средняя плотность системы соответствует термодинамически неустойчивому значению, лежащему между значениями плотностей сосуществующих фаз.

Прямое интегрирование уравнения переходного слоя. С помощью полученных в работе [9] выражений для плотности свободной энергии F_i можно определить химический потенциал μ_i в неоднородном состоянии на узле i решетки как функции плотности ρ_i в этом же узле и плотностей ρ_j в узлах, составляющих ближайшее окружение узла i :

$$\beta\mu_i = \frac{\partial(\beta F_i)}{\partial \rho_i}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$ – обратная температура. Это позволяет рассмотреть характер распределения плотности в области гетерогенности.

Рассмотрим одномерную неоднородность в направлении, перпендикулярном плоскости раздела, так что химический потенциал

$$\mu_i = \mu_i(\rho_i, \rho_{i+1}, \rho_{i-1}, \dots) \quad (2)$$

является функцией неограниченного числа переменных, причем i – целочисленный аргумент, указывающий на номер молекулярного слоя в направлении рассматриваемой одномерной неоднородности. Распределение плотности в переходном слое имеет характерный вид, показанный на рис. 1. На рисунке и в последующем ρ_G и ρ_L – плотности соответственно в однородной разреженной и плотной сосуществующих фазах решеточного флюида:

$$\rho_G = \lim_{i \rightarrow -\infty} \rho_i, \quad \rho_L = \lim_{i \rightarrow \infty} \rho_i. \quad (3)$$

Для определения профиля распределения плотности (решеточной функции ρ_i) необходимо решить систему уравнений (2) при условии постоянства химического потенциала:

$$\mu_i = \text{const} = \mu = \tilde{\mu}(\rho_G) = \tilde{\mu}(\rho_L), \quad (4)$$

где $\tilde{\mu}$ – значение химического потенциала, найденное по формуле расчета μ в однородной фазе [10] при $\rho = \rho_G$ либо $\rho = \rho_L$.

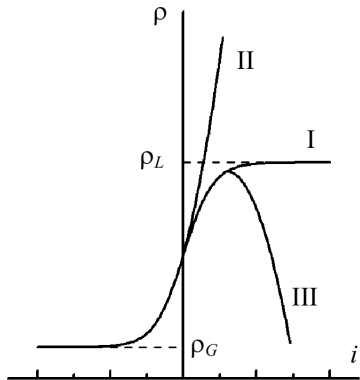


Рис. 1. Распределение плотности в переходном слое:
 I – физически адекватное решение задачи;
 II и III – расходящиеся решения

График функции $\tilde{\mu}(\rho)$ в приближении среднего поля и при учете притяжения частиц на ближайших соседних узлах решетки (с потенциалом взаимодействия J)

$$\beta \tilde{\mu}_i = \ln \frac{\rho_i}{1 - \rho_i} - \frac{1}{2} \beta J (2\rho_i + \rho_{i+1} + \rho_{i-1}) \quad (5)$$

представлен на рис. 2.

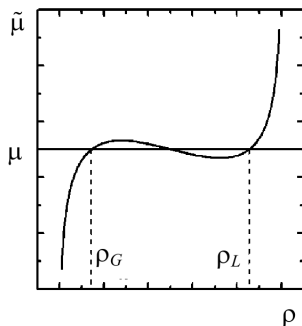


Рис. 2. Зависимость химического потенциала от концентрации однородной фазы при температуре ниже критической температуры фазового перехода «разреженная фаза – конденсированная фаза»

Рассмотрим решение этой задачи для случая слабой неоднородности, когда возможно представление функции (2) в форме

$$\mu_i = \tilde{\mu}(\rho_i) + \zeta(\rho_{i+1} + \rho_{i-1} - 2\rho_i) = \mu, \quad \zeta > 0. \quad (6)$$

Учитывая, что при $\rho_G \leq \rho_i \leq \rho_L$ отклонение от μ обычно мало, такое разложение может оказаться справедливым и при сильной неоднородности. Например, уравнение (4) легко приводится к этому виду.

Переходя к непрерывной переменной x , запишем

$$\zeta \frac{d^2 \rho}{dx^2} = F(\rho), \quad (7)$$

где

$$F(\rho) = \tilde{\mu}(\rho) - \mu. \quad (8)$$

Был использован казавшийся естественным путь решения системы уравнений (6) с граничными условиями (3) соответствующей задачи Коши посредством задания граничной плотности в $\rho_{i-1} = \rho_G$ и подбора ρ_i так, чтобы при $i \gg 1$ получалось решение $\rho_i \rightarrow \rho_L$.

Однако при незначительном варьировании ρ_i решение отклонялось от ожидаемого либо в положительную (рис. 1, кривая II), либо в отрицательную (рис. 1, кривая III) сторону и метод приводил к неустойчивому алгоритму решения даже при варьировании ρ_i в 32-м знаке после запятой. Такое поведение решений говорит о том, что искомое физически адекватное решение задачи является сепаратрисой, разделяющей две ветви решений, соответствующих нефизическим случаям $\lim_{i \rightarrow \infty} \rho_i \rightarrow \infty$ и $\lim_{i \rightarrow +\infty} \rho_i \rightarrow -\infty$, для которых нарушается условие сохранения числа частиц.

Такое поведение плотности становится понятным, если уравнения (7) и (8) трактовать как уравнения механики, полагая, что ζ – масса, ρ – координата, x – время, $F(\rho)$ – сила, $d\rho/dx$ – скорость.

Из рис. 1, 2 и соотношения (8) следует, что речь идет о задаче, когда на частицу при $\rho_G < \rho < 0,5$ действует ускоряющая сила $F(\rho) > 0$, а при $0,5 < \rho < \rho_L$ – тормозящая сила $F(\rho) < 0$. В начальный момент частица покоилась, и при $x \rightarrow \infty$ она снова должна останавливаться, причем перемещение частицы за бесконечное время ограничено «расстоянием» $\rho_G - \rho_L$.

Для удовлетворения этим условиям необходимо, чтобы метод решения обеспечивал выполнение условия равенства нулю «работы» (что соответствует правилу Максвелла при нахождении плотностей сосуществующих фаз) на интервале от ρ_G до ρ_L :

$$\int_{\rho_G}^{\rho_L} F(\rho) d\rho = 0. \quad (9)$$

Сколь угодно малое, но конечное, нарушение условия (9) при $x \rightarrow \infty$ приведет к двум результатам: либо к $\rho_i \rightarrow \infty$, либо к $\rho_i \rightarrow -\infty$ в зависимости от знака интеграла в левой части, что и имело место при решении задачи по вышеописанному алгоритму. Отметим, что аналогичные трудности возникли при исследовании фазовых переходов в методе условных распределений [11].

Устойчивый алгоритм интегрирования. Для преодоления возникших трудностей был разработан метод решения, основанный на выполнении законов сохранения (аналогов закона сохранения числа частиц, в частности закона сохранения этого закона искомое решение должно оставаться единственным возможным).

При слабой неоднородности, когда применимо разложение (7), достаточно понизить порядок дифференциального уравнения, полагая, что $v = d\rho/dx = v(\rho)$, т. е. воспользоваться аналогом теоремы об изменении кинетической энергии, что позволяет представить уравнение (7) в форме

$$\zeta v \frac{dv}{d\rho} = F(\rho), \quad (10)$$

и поиск физически адекватного решения $\rho = \rho(x)$ становится тривиальным, поскольку ρ изменяется в ограниченных пределах и малые вариации начальных условий приводят к малым вариациям получаемого решения, поскольку правило Максвелла, используемое для нахождения химического потенциала сосуществующих фаз (рис. 2), обеспечивает выполнение равенства (9). В рамках этого подхода были рассчитаны характеристики переходного слоя в приближениях среднего поля и диаграммном при $t = T/T_c = 0,95$ (T_c – критическая температура, см. рис. 3).

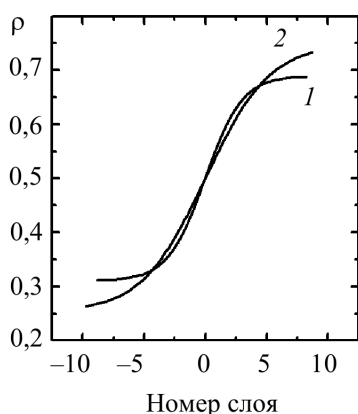


Рис. 3. Равновесное распределение плотности частиц в переходной области при температуре $t = 0,95$ в единицах критической:
1 – приближение среднего поля;
2 – квазихимическое

Качественное поведение профиля распределения концентрации неоднородной системы, полученное в приближениях среднего поля и квазихимическом, одинаково.

Заключение. Таким образом, использование аналогии с задачей механики позволило выявить недостатки прямого интегрирования уравнения переходного слоя как задачи Коши и разработать устойчивый алгоритм интегрирования, пригодный для использования в различных приближениях.

Литература

1. Роулинсон, Дж. М. Молекулярная теория капиллярности / Дж. М. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
2. Gunton, J. D. Homogeneous nucleation / J. D. Gunton // J. Stat. Phys. – 1999. – Vol. 95, № 5/6. – P. 903–923.
3. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
4. Laaksonen, A. Nucleation: Measurements, Theory and Atmospheric Applications / A. Laaksonen, V. Talanquer, D. W. Oxtoby // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 46. – P. 489–524.
5. Oxtoby, D. W. Nucleation of First-Order Phase Transitions / D. W. Oxtoby // Acc. Chem. Res. – 1998. – Vol. 31. – P. 91–97.
6. Li, Z. Toward a Quantitative Theory of Ultrasmall Liquid Droplets and Vapor-Liquid Nucleation / Z. Li, J. Wu // Industr. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – P. 4988–4995.
7. Kalikmanov, V. I. Argon nucleation: Bringing together theory, simulations and experiment / V. I. Kalikmanov, J. Wölk, T. Kraska // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – Art. #124506.
8. Ford, I. J. Statistical mechanics of nucleation: a review / I. J. Ford // Proc. Instn. Mech. Engrs. Part C: Mech. Engineering Sci. – 2004. – Vol. 218. – P. 883–899.
9. Ласовский, Р. Н. Диаграммное приближение для неравновесных и неоднородных состояний решеточных систем / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 56–58.
10. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей: монография / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.
11. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

Поступила 02.03.2011