

Г.С. Бокун, доц., канд. физ.-мат. наук;
Д.В. Гапанюк, зам. декана, канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКЛАСТЕРОВ В БЛИЗИ ГРАНИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Твердотельный электролит рассматривается как система, состоящая из катионов, перемещающихся по объему твердого тела, и анионов, подвижностью которых из-за их больших размеров по сравнению с размерами катионов можно пренебречь. Соответственно в однородном случае имеет место локальная компенсация заряда. Под действием внешнего поля катионы создают в приэлектродной области неоднородное перераспределение подвижных зарядов и самого электрического поля. Описание проводится в рамках ячеечной теории [1]. Для возможности учета образования микрокластеров в виде димеров, тримеров и т. д. учитываются состояния, когда каждая микроячейка, на которую разбивается весь объем системы, может быть вакантной, либо занятой одной, двумя или тремя катионами.

Гамильтониан базовой системы представим ячейчными потенциалами $\varphi_j(q_{n_i})$. Переменная q_{n_i} определяет положение одной частицы или двух частиц ($n_i=1, 2$) или вакансии ($n_i=0$) в i -ячейке. $\varphi_j(q_{n_i})$ имеет смысл потенциала внешнего поля, источник которого расположен условно в центре j -той ячейки. Зависит $\varphi_j(q_{n_i})$ от переменных, определяющих положение обобщенной частицы в i -ячейке, и параметрически от величин, характеризующих в среднем распределение этих частиц в системе и ее макроскопического состояния. При этом, $n=0,1,2$ соответствует распределению вакансии, одной или двух частиц по объему ячейки. Запишем выражение для гамильтониана базисной системы

$$H_0 = \sum_{i=1}^M \mu_i n_i + \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^Z \varphi_j(q_{n_i}),$$

где M – общее число узлов решетки (ячеек в системе), $\sum_{j(i)}^Z$ – означает последовательное суммирование по всем узлам, окружающим избранный i узел с учетом Z -координационных сфер (Z – количество учитываемых соседей), μ – значение химического потенциала в i -узле.

Рассматривается случай неоднородной системы с неоднородностью, характеризующей распределение полей средних чисел заполнения

$$\rho_0 = \langle n_i \rangle_0.$$

Для сокращения дальнейших записей везде, где это возможно, будем использовать сокращение обозначений, вводя потенциал $U(q_{n_i}) = U_{n_i}$ поля, действующее на частицу в положении q_{n_i} . Здесь и далее для сокращения обозначений и преобразований с учетом переменного числа частиц в системе будем считать q_i и q_{0_i} как два состояния некой «виртуальной» частицы. Одно отвечает положению реальной частицы, второе – вакансии. Такой подход позволяет считать, что каждая ячейка занята одной молекулой, причем не фиксированной, а произвольной. Это видно из определения Z_V .

$$Z_V = \sum_{N=0}^M \frac{1}{N!} Q_N e^{-\mu N}$$

При переходе к произвольным частицам $N!$ сокращается, что позволяет представить $Z_V^{(0)}$ в форме

$$Z_V^{(0)} = \sum_{n_1=0}^1 \int_{\omega_1} dq_{n_1} \dots \sum_{n_i=0}^1 \int_{\omega_i} dq_{n_i} \dots \sum_{n_M=0}^1 \int_{\omega_M} dq_{n_M} \cdot \exp\left(-\beta\left(\sum_{l=1}^M (\mu_l n_l + U_{n_l})\right)\right),$$

Где $U_{n_l} = \sum_{j(l)}^Z \varphi_j(q_{n_l})$.

Функция распределения частиц по объему системы оказывается факторизованной и записывается в форме

$$D_M^{(0)} = \prod_{i=1}^M \rho(q_{n_i})$$

при $\rho(q_{n_i}) = \exp\left(-\beta(\mu_i n_i + U_{n_i})\right)$. Нормировка этой функции, соответственно представляется выражением

$$Z_M^{(0)} = \prod_{i=1}^M z_i^0,$$

где $z_i^0 = \sum_{n_i=0}^1 \int_{\omega_i} \exp\left(-\beta(\mu_i n_i + U_{n_i})\right) dq_{n_i}$.

Повторяя преобразования, приведенные в [2], приходим к системе уравнений относительно искомым потенциалов

$$\begin{aligned} \exp\left(-\beta\varphi_k(q_{n_m})\right) &= \frac{1}{z_k^0} \sum_{n_k=0}^1 \exp(\beta\mu_k n_k) \int_{\omega_k} dq_{n_k} \cdot \\ &\cdot \exp\left(-\beta\left(\Phi(q_{n_m}, q_{n_j}) + \sum_{s \neq m, k}^Z \varphi_s(q_{n_s})\right)\right) \end{aligned}$$

Так, например, при $n = 0, 1, 2$, во всех формулах следует иметь в виду, что

$$\Phi(q_{n_i}, q_{n_j}) = \begin{cases} 0, n_i \cdot n_j = 0 \\ h(q_i, q_j), n_i \cdot n_j = 1 \\ h(q_i, q_j) + h(q_i, q'_j), n_i \cdot n_j = 2 \\ h(q_i, q_j) + h(q_i, q'_j) + h(q'_i, q_j) + h(q'_i, q'_j), n_i \cdot n_j = 4 \end{cases},$$

где $h(q_i, q_j)$ – межмолекулярный потенциал взаимодействия двух частиц в положениях q_i и q_j . При $(q_i, q'_i) \in \omega_i$, $(q_j, q'_j) \in \omega_j$.

Помимо этого, во всех выражениях суммирование по $n = 0, 1$ необходимо распространить на случай $n = 0, 1, 2$, дополнительно учитывая, что сейчас

$$\int_{\omega_i} dq_{0_i} = \frac{1}{\omega_i} \int_{\omega_i} dq_i, \quad \int_{\omega_i} dq_{1_i} = \int_{\omega_i} dq_i, \quad \int_{\omega_i} dq_{2_i} = \int_{\omega_i} dq_i \int_{\omega_i} dq'_i$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений / Л. А. Ротт. – М., 1979. – 280 с.
2. Бокун Г. С., Ди Каприо Д. Распределения потенциала и концентрации носителей заряда в твердотельном электролите между плоскими электродами // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2018. № 2

УДК 336.781.5

М.В. Чайковский, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ВЕКТОРОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ОБНОВЛЕНИЯ ПАРКА ОБОРУДОВАНИЯ

Дифференциальное исчисление функции одной и многих переменных находит широкое применение в исследовании решении прикладных экономических задачах. Не обделена вниманием в экономическом анализе также и матричная алгебра. В частности, модель межотраслевого баланса Леонтьева позволяет объяснить, каким способом производственная система на деле создает продукцию конечного спроса. Модель также хороша тем, что для ее анализа можно использовать аппарат матричного исчисления, который позволяет экономический анализ, после математической формализации модели, свести к анализу получающихся матричных уравнений и сделать соответству-