

УДК 531.19

**Р. Н. Ласовский**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель (БГТУ)**НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ  
ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ**

Получена замкнутая система дифференциально-разностных уравнений для описания эволюции поля концентрации решеточной системы при наличии внешнего поля. Исследована кинетика двух- и трехмерных решеточных систем с симметричным расположением «затравочных» областей. Показано, что вначале возникает ряд узких конденсированных центральных зон, поглощаемых с течением времени широкой конденсированной зоной, образующейся в направлении действия внешнего поля. Возникновение центральных полос и скорость их исчезновения зависят от величины внешнего поля.

A closed system of differential-difference evolution equations for the concentration field of the lattice system in the presence of an external field is obtained. The kinetics of two- and three-dimensional lattice systems with a symmetric arrangement of the "inoculating" areas is investigated. It is shown that initially there is a series of narrow condensed central bands that are absorbed over time by the wide condensed zone formed in the direction of the external field. The emergence of the central bands and their rate of extinction depend on the intensity of the external field.

**Введение.** Спонтанное формирование сложных структур, сопровождаемое фазовыми превращениями, является давней междисциплинарной темой исследований [1].

С интенсивным развитием нанотехнологий и их приложений в микроструктурах, размер которых определяется нанометровым масштабом, обнаруживаются новые свойства веществ. При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации и самоорганизации в нанокластерную структуру. Кроме того, изменение структурно-фазового состояния поверхностных слоев, недостижимое при традиционных способах термомеханической и химико-термической обработки часто приводит к улучшению служебных характеристик промышленных материалов [2, 3]. В целом оказывается, что переход в наноструктурированное состояние определяет коренную перестройку материала не только в масштабном отношении, но и, прежде всего, в свойствах элементов, его образующих, и т. д.

Согласно положениям неравновесной термодинамики, любая система стремится к некоторому гомогенному или гетерогенному конечному равновесному состоянию. В случае же наноструктур возникает метастабильное равновесное состояние, соответствующее локальному минимуму термодинамического потенциала. Выяснение условий формирования наноструктурного состояния представляет особый интерес.

Фазовые переходы первого рода в термодинамически метастабильной фазе приводят к процессу нуклеации [4] и могут быть использованы для производства наноструктурированных материалов [5, 6].

Интеркаляционные соединения представляют собой примеры систем, в которых процессы нуклеации могут привести к наноструктур-

ным состояниям. Эти соединения часто рассматриваются как состоящие из довольно жесткой подложки и подсистемы лабильных частиц, которые движутся в потенциальном рельефе, созданном подложкой. Подвижные частицы проводят больше всего времени в минимумах потенциального рельефа (узлах решетки) и делают быстрые термически активированные прыжки между ближайшими узлами решетки, таким образом, мобильная подсистема может быть описана в рамках решеточной модели.

В данной работе с использованием основного кинетического уравнения сформулированы дифференциально-разностные уравнения эволюции поля концентрации. Для учета межчастичных корреляций используется квазихимическое приближение. Исследована кинетика распределения концентрации в однородной метастабильной двух- и трехмерной пространственно неоднородной решеточной системе при наличии внешнего поля.

**Уравнения эволюции решеточной системы.** Кинетика поля концентраций в решеточной системе изучалась с помощью уравнения баланса числа частиц

$$\frac{d\rho_i}{dt} = - \sum_{j=1}^z I_{ij}, \quad (1)$$

где средний поток числа частиц через границу ячеек  $i$  и  $j$  определяется выражением

$$I_{ij} = w_0 \left[ (1 + R)e^{\beta\mu_i} - (1 - R)e^{\beta\mu_j} \right] F(0_i, 0_j), \quad (2)$$

где  $w_0$  – интенсивность термоактивированных перескоков частиц при предельно низких решеточных концентрациях;  $\beta = 1 / k_B T$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура системы;  $\mu_i$  – химический потенциал в  $i$ -м слое;  $R$  – коэффициент,

учитывающий внешнее поле;  $F(0_i, 0_j)$  – бинарная корреляционная функция.

Для расчета корреляционных функций и химических потенциалов, т. е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний [5, 7–9].

В этом приближении бинарная функция распределения определяется выражением

$$F(0_i, 0_j) = \rho_{0i}\rho_{0j} / K_{ij}, \quad (3)$$

где  $\rho_{0i}$  – концентрация вакансий в  $i$ -м узле;

$$K_{ij} = \rho_{0j} + \rho_{1j} / \eta_{ij}; \quad (4)$$

$\rho_{1i}$  – концентрация частиц в  $i$ -м узле (причем  $\rho_{1i} = 1 - \rho_{0i}$ );  $\eta_{ij}$  определяется как положительный корень уравнения:

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W\rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0, \quad (5)$$

где  $W = \exp(-\beta J)$ ;  $J$  – энергия взаимодействия ближайших соседей.

Химический потенциал в произвольном узле  $i$  определяется выражением

$$\exp(\beta\mu_i) = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} / \prod_{j \neq i} \eta_{ji}. \quad (6)$$

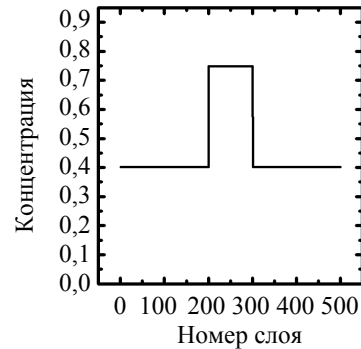
### Результаты вычислений и их обсуждение.

На рис. 1 показана кинетика распределения концентрационного поля в двухмерной системе размером 500 ячеек, в которой начальное распределение имеет ступенчатую «затравку» в центре. Внешнее электромагнитное поле направлено слева направо. В системе использованы блокирующие граничные условия, т. е. отсутствует приток частиц справа и их отток слева. На рис. 2 показана кинетика распределения концентрационного поля в двухмерной системе размером  $200 \times 200$  ячеек, в которой начальное распределение также имеет ступенчатую «затравку» в центре. Внешнее электромагнитное поле направлено слева направо. В данной системе использованы горизонтальные блокирующие граничные условия и вертикальные периодические граничные условия.

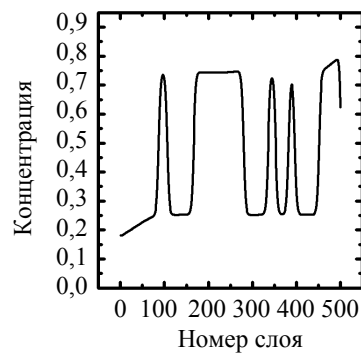
Как видно из рисунков, вблизи центральной затравочной области появляются узкие конденсированные зоны, а также конденсированная зона в правой части системы, обусловленная внешним полем. Со временем центральные конденсированные области исчезают.

Следует также отметить, что появление узких центральных полос и скорость их исчезновения зависят от величины внешнего поля. Так, при малых его значениях центральные узкие полосы не исчезают в течение некоторого времени, и в системе наблюдается описанная выше структуризация. При больших значениях поля

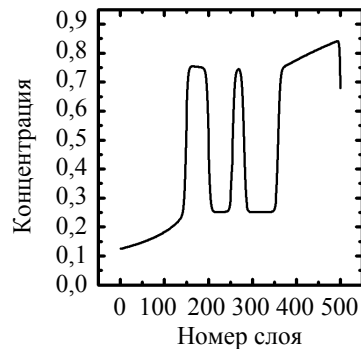
частицы интеркалянта быстро диффундируют вправо, и узкие полосы не появляются вообще.



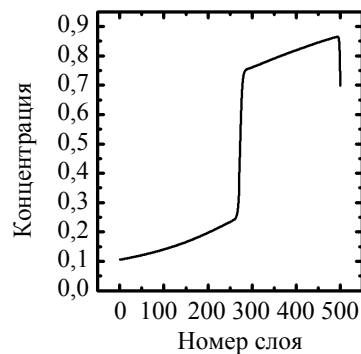
а



б



в



г

Рис. 1. Наноструктуризация двухмерной системы.

Время указано в шагах алгоритма Эйлера:

а – 0; б –  $5 \cdot 10^5$ ; в –  $2 \cdot 10^6$ ; г –  $3,5 \cdot 10^6$

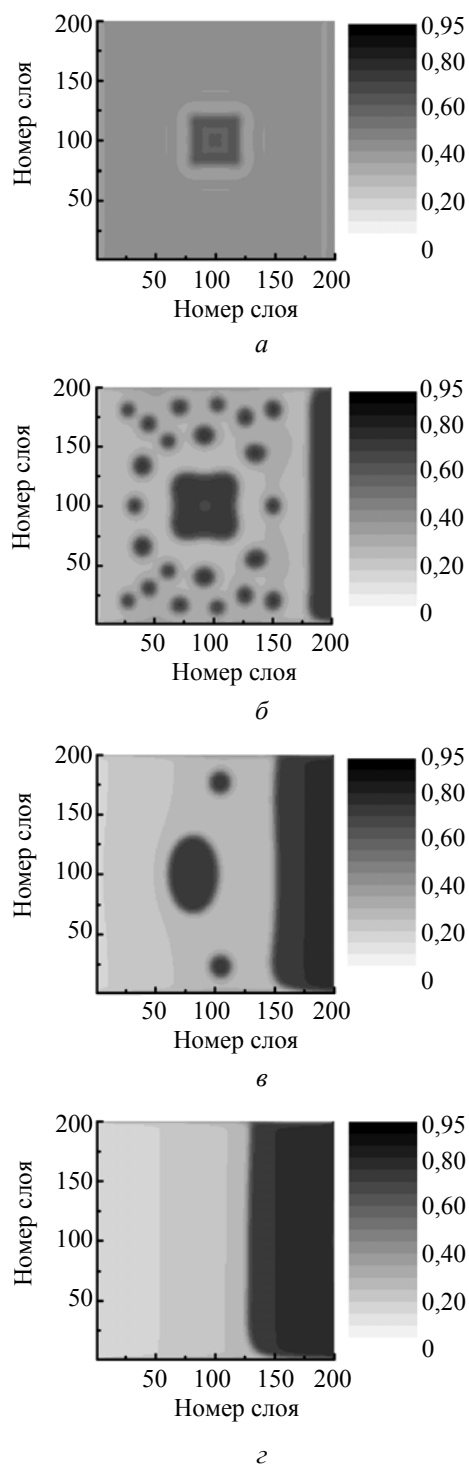


Рис. 2. Наноструктуризация трехмерной системы. Время указано в шагах алгоритма Эйлера:  $a - 10^3$ ;  $b - 10^5$ ;  $v - 4 \cdot 10^5$ ;  $z - 7 \cdot 10^5$

**Заключение.** Получена замкнутая система дифференциально-разностных уравнений для описания эволюции поля концентрации решеточной системы при наличии внешнего поля.

Исследована кинетика двух- и трехмерных решеточных систем с симметричным расположением «затравочных» областей. Показано, что вначале возникает ряд узких конденсированных центральных зон, поглощаемых с течением времени конденсированной зоной, образующейся в направлении действия внешнего поля. Возникновение центральных полос и скорость их исчезновения зависят от величины внешнего поля.

**Литература**

1. Роулинсон Дж. М., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
2. Колобова Ю. Р., Валиева Р. З. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2000. 231 с.
3. Maier J. Thermodynamics of Nanosystems with a Special View to Charge Carriers // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2571–2585.
4. Gunton J. D. Homogeneous Nucleation // J. Stat. Phys. 1999. Vol. 95. P. 903–923.
5. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Concentration kinetics of intercalation systems // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. Vol. 46, No. 4. P. 389–400.
6. Wang C. X., Yang G. W. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale // Mater. Sci. Eng. R. 2005. Vol. 49. P. 157–202.
7. Ласовский Р. Н., Бокун Г. С. Диаграммное приближение для неравновесных и неоднородных состояний решеточных систем // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2010. Вып. XVIII. С. 56–58.
8. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 15–20.
9. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics // Solid State Ionics. 2013. Vol. 251. P. 51–54.

Поступила 02.03.2014