

УДК 531.19

Г. С. Бокун¹, М. Ф. Головко², В. С. Вихренко¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт физики конденсированных систем НАН Украины (г. Львов, Украина)

ЭКРАНИРОВАНИЕ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Для описания эффектов экранирования в твердом теле использован метод коллективных переменных. Куммулянтное разложение по перенормированным майеровским функциям использовано для формирования свободной энергии в виде функционала плотности и ячеекных потенциалов средних сил. Из условия экстремальности остатка в представлении конфигурационного интеграла рядом получена замкнутая система уравнений для расчета потенциалов средних сил. Ядра этих уравнений представлены дополнительными корреляторами, учитывающими эффекты близко- и дальнодействия. Для вычисления последних осуществлено усреднение гиббсовской функции распределения кулоновской системы по базисным состояниям идеального кристалла. В результате интегральные уравнения представлены в форме, содержащей экранированные потенциалы. Установлена связь между Фурье-образом экранированных потенциалов и моментами одночастичной функции распределения, содержащими потенциалы средних сил. Получено модифицированное выражение для радиуса Дебая. Рассмотрен переход к решеточной системе.

Ключевые слова: твердое тело, эффективный потенциал, свободная энергия, радиус Дебая, интегральные уравнения, коррелятивные функции, решеточная теория.

G. S. Bokun¹, M. F. Holovko², V. S. Vikhrenko¹¹Belarusian State Technological University²Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine (Lviv, Ukraine)

SCREENING OF THE COULOMB INTERACTION IN CRYSTALLINE MATERIALS

To describe the screening effects in a solid, the collective variables method is used. The cumulant expansion in terms of renormalized Mayer functions was used to represent the free energy in the form of a density functional and cell potentials of mean forces. From the condition of extremity of the remainder in the representation of the configuration integral, a closed system of equations for calculating the potentials of the mean forces is obtained. The kernels of these equations are represented by additional correlators that take into account the effects of short and long range interactions. To calculate the latter, the Gibbs distribution function of the Coulomb system is averaged over the basis states of an ideal crystal. As a result, the integral equations are presented in a form containing screened potentials. A connection is established between the Fourier transform of the screened potentials and the moments of the one-particle distribution function, which contain potentials of the mean forces. The modified expression for the Debye radius is obtained. The transition to a lattice system is considered.

Key words: solid, effective potential, free energy, Debye radius, integral equations, correlative functions, lattice theory.

Введение. Широкое использование керамических твердотельных материалов в различных электрохимических системах, в частности, в высокотемпературных топливных элементах [1, 2], а также разработка полностью твердотельных электрохимических источников тока [3, 4] с целью повышения их безопасности путем исключения из их конструкций жидкых электролитов и ионных жидкостей, определяют важность разработки надежных теоретических методов описания таких материалов. Одним из проблемных факторов, усложняющих их описание, является наличие дальнодействующих межионных кулоновских взаимодействий, требующих разработки надежных методов учета экранирования таких взаимодействий.

Предложенные ранее подходы к учету как дальнодействующих, так и короткодействующих взаимодействий в конденсированных средах [5] могут быть перенесены на описание кристаллических ионных систем и токопроводящих керамик, основные особенности которых хорошо воспроизводятся решеточной теорией [6], к которой можно при определенных аппроксимациях свести метод условных распределений [7]. Свойства таких систем можно передать, совместная модель идеального кристалла с групповым разложением по перенормированным майеровским функциям, с помощью которых на свойства идеального кристалла накладываются корреляции. Поэтому представляется оправданным объединить подходы,

разработанные в [5–7], для учета эффектов дальнодействия в существенно неоднородных средах, к которым и относятся токопроводящие керамики, являясь ионными системами. Важной здесь является возможность описания фазовых переходов, предоставляемая подходом [6, 7], дополненная возможностью учета дальнодействия [5], так как на этих эффектах основана работа различных электрохимических систем.

Конфигурационный интеграл идеального кристалла при наличии кулоновских взаимодействий. Сначала рассмотрим модель кристалла, когда его объем разбивается на N – по числу ионов – молекулярных ячеек, и каждая ячейка системы занята одним ионом, и введем в рассмотрение базисную систему, определяемую одночастичными потенциалами средних сил $\varphi_j(i)$ [6, 7]. Представляя энергию системы парными межчастичными взаимодействиями $\Phi(i, j)$ и $V(i, j)$ близко- и дальнодействующих потенциалов, соответственно, для частиц в положениях q_i и q_j , представим конфигурационный интеграл Q_N системы в форме [6]

$$Q_N = Q_N^0 \left\langle \exp \left[-\beta \sum_{i < j=1}^N V(i, j) \right] \prod_{i < j=1}^N (1 + f(i, j)) \right\rangle_0, \quad (1)$$

где

$$f(i, j) = \exp(-\beta(\Phi(i, j) - \varphi_j(i) - \varphi_i(j))) - 1,$$

$$Q_N^0 = Q_i^N, \quad Q_i = \int_{v_i} \exp \left(-\beta \sum_{k \neq i} \varphi_k(i) \right) dq^i, \quad (2)$$

Q_N^0 – конфигурационный интеграл идеального кристалла, выраженный через одночастичные ячеевые потенциалы средних сил $\varphi_j(i)$; $f(i, j)$ – перенормированная майеровская функция; угловые скобки $\langle \dots \rangle_0$ означают усреднение по равновесным состояниям базисной системы.

Последующее куммулянтное разложение выражения (1) по функциям (2) позволяет записать с точностью до второго вириального коэффициента

$$\ln Q_N = \ln Q_L^0 + \ln Q_N^0 + \sum_{i, j} \langle f(i, j) g(i, j) \rangle_0 + \dots, \quad (3)$$

$$Q_L^0 = \left\langle \exp \left[-\beta \sum_{i < j} V(i, j) \right] \right\rangle_0. \quad (4)$$

Усреднение в соотношениях (3) и (4) осуществляется произведением унарных функций распределения $F_0(i)$ и $F_0(j)$ [6, 7]:

$$F_0(i) = \frac{1}{Q_i} \exp \left(-\beta \sum_{k \neq i} \varphi_k(i) \right). \quad (5)$$

Особенностью соотношения (3) (в отличие от прежнего результата [6]) является то, что дальнодействующая часть взаимодействия в выражении (1) выделена в отдельные слагаемые. Поэтому перенормированная майеровская функция $f(i, j)$ модулируется здесь бинарной функцией $g(i, j)$ системы с кулоновским взаимодействием, последовательная схема расчета которой разработана в [5].

Применяя далее процедуру самосогласованного расчета потенциалов $\varphi_j(i)$ согласно [6], приходим к замкнутой системе уравнений вида

$$\begin{aligned} \exp(-\beta \varphi_j(i)) = & \frac{1}{Q_j} \int_{v_j} g(i, j) \exp(-\beta \Phi(i, j)) \times \\ & \times \exp \left(-\beta \sum_{k \neq i, j} \varphi_k(j) \right) dj. \end{aligned} \quad (6)$$

Система уравнений (6) отличается от использованной ранее тем, что ее ядро, помимо точечного короткодействующего потенциала, содержит бинарную функцию для системы частиц с кулоновским взаимодействием, выражение для которой имеет вид [5]

$$\begin{aligned} F_2(i, j) &= F_0(i) F_0(j) g(i, j), \\ g(i, j) &= \exp(-\beta u(i, j)), \end{aligned} \quad (7)$$

где $u(i, j)$ – уже не кулоновский, а экранированный потенциал, что решает проблему расходности интегралов при вычислении свободной энергии (3) из-за дальнодействия. В результате эффекты дальнодействия переносятся, в том числе и на перенормировку одночастичных ячеевых потенциалов.

В выражении (7) выписаны начальные члены ряда, соответствующие дебаевскому описанию ионных систем. Более полное представление для соотношения (7) следует при вычислении функции распределения $g(i, j)$ с помощью коллективных переменных [5]. Дополнительная особенность уравнений в рассматриваемом случае состоит в том, что функция $g(i, j)$ определяется усреднением не по состояниям идеального газа, а по состояниям идеального кристалла, поскольку для перенормировки майеровских функций

$$f(i, j) = \exp(-\beta \Phi(i, j)) - 1 \quad (8)$$

в выражении (2) использованы одночастичные ячеевые потенциалы.

Соответственно $g(i,j)$, например, при $i = 1$, $j = 2$, определяется выражением, имеющим вид:

$$g(1,2) = \int_{v_3} \dots \int_{v_N} \exp\left(-\beta \sum_{l<m=1}^N V(l,m)\right) \times \\ \times F_0(3), F_0(4) \dots F_0(N) d3d4\dots dN. \quad (9)$$

Есть основания полагать, что появление дополнительных гауссианов в (9), вносимых функциями F_0 , приведет к улучшению сходимости ряда (7), полученного в рамках метода коллективных переменных [5], так как аналогичная процедура оказалась успешной при конструировании описания с помощью эффективного потенциала [8].

Кристалл при наличии вакансий. При наличии вакансий средние значения чисел заполнения ячеек $c = N/M < 1$, N – число частиц в системе, распределенных по M ячейкам. Расчеты и окончательные результаты приведем для случая, соответствующего однородному распределению вакансий по объему системы. Используем подход [5], разработанный для случая, когда в качестве базисной системы используется система твердых сфер, для усреднения по состояниям идеального кристалла. Повторяя процедуры, изложенные в [5], устанавливаем, что все полученные результаты справедливы и для рассматриваемого случая, так что коррелятор

$$g(i,j) = \exp[-\beta u(i,j)](1+\dots). \quad (10)$$

Здесь $u(i,j)$ – экранированный кулоновский потенциал, Фурье-образ которого имеет вид

$$u(k) = \frac{1}{N} \frac{a(k)}{1 + a(k)m_2(k)}, \quad (11)$$

где $a(k)$ – Фурье-образ кулоновского потенциала

$$a(k) = 1/k^2; \quad (12)$$

$m_2(k)$ – усредненное по базисному распределению произведение коллективных переменных

$$m_2(k) \equiv m_2(k, -k) = \langle \hat{\rho}_k \hat{\rho}_{-k} \rangle_0, \quad (13)$$

$$\hat{\rho}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \exp(ikq_i) - \sqrt{N}\delta_{k,0}, \quad (14)$$

где $\delta_{k,0}$ – символ Кронекера.

В уравнениях (11)–(14) в качестве единицы длины используется параметр Бъерума $r_B = e^2 \beta / 4\pi \epsilon \epsilon_0$, где e – заряд иона, $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура, ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая и электрическая постоянные, соответственно.

Рассмотрим последовательно расчет отдельных членов, образующихся при подстановке

соотношения (14) в $m_2(k_1, k_2)$. Поскольку $\hat{\rho}_0 = 0$, расчеты выполним при $(k_1, k_2) \neq 0$:

$$\begin{aligned} & \langle \sum_{i=1}^N \exp(i(k_1 + k_2)q_i) \rangle_0 = \\ & = c \sum_{l=1}^M \int_{\vartheta_l} \exp(i(k_1 + k_2)q^l) F_0(q^l) dq^l. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь и далее используются обозначения: q^l – координата произвольной молекулы, q_l – фиксированной.

Учитывая периодичность функции $F_0(q)$, запишем

$$q^l = R_l + r_l, \quad (16)$$

где R_l – радиус-вектор l -го узла решетки, r_l отсчитывается от центра l -й ячейки.

Подставив (16) в (15), получим

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i(k_1 + k_2)q_i} \right\rangle_0 = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M e^{i(k_1 + k_2)R_l} f(k_1 + k_2), \quad (17)$$

где

$$f(k) = \int_{\vartheta_l} e^{ikr_l} F_0(r_l) dr_l. \quad (18)$$

Поскольку k в уравнении (17) принадлежит первой зоне Бриллюэна, а R_l – вектор основной решетки, имеют место условия [9]:

$$\sum_{i=1}^M e^{ikR_i} = M\delta_{k,0}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i(k_1 + k_2)q_i} \right\rangle_0 = \\ & = \delta_{k_1+k_2,0} f(k_1 + k_2) = f(0). \end{aligned} \quad (20)$$

Действуя аналогичным образом, находим

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{i(k_1 q_i + k_2 q_j)} \right\rangle_0 = \\ & = Mcf(k_1)f(k_2)\delta_{k_1,0}\delta_{k_2,0} - \\ & - c\delta(k_1 + k_2)f(k_1)f(k_2). \end{aligned} \quad (21)$$

В результате находим

$$\begin{aligned} m_2(k_1, k_2) = & \delta_{k_1+k_2,0}(f(k_1 + k_2) - \\ & - cf(k_1)f(k_2)) \end{aligned} \quad (22)$$

или

$$m_2(k, -k) \equiv m_2(k) = f(0) - cf(k)f(-k). \quad (23)$$

Для дальнейшего расчета $m_2(k)$ и описания системы в терминах радиуса Дебая рассмотрим разложение Фурье-образа одночастичной функции (18) в ряд по переменной k .

Так как $F_0(r_l)$ нормирована на единицу и симметрична по переменной r_l , можно записать

$$f(k) = 1 - Jk^2 + Wk^4, \quad (24)$$

где J и W – второй и четвертый моменты унарной функции распределения, соответственно

$$J = \frac{1}{2} \int_{v_l} (l_k \cdot r_l)^2 F_0(r_l) dr_l, \quad (25)$$

$$W = \frac{1}{4!} \int_{v_l} (l_k \cdot r_l)^4 F_0(r_l) dr_l, \quad (26)$$

где $l_k = k / |\vec{k}|$ – единичный вектор вдоль направления k .

Разложение (24) позволяет записать

$$m_2(k) = (1 - c) + k^2 c (2J - k^2 (2W + J)). \quad (27)$$

Теперь, подставив (27) и (12) в выражение (13), находим, что Фурье-образ экранированного потенциала имеет вид

$$u(k) = \left[(1 + 2Jc) \left(\frac{(1 - c)}{(1 + 2Jc)} + k^2 - k^4 \frac{c}{(1 + 2\alpha c)} \right) \right]^{-1}. \quad (28)$$

Из (28) следует, что при малых значениях k можно записать

$$u(k) = \left[\left(k^2 + \frac{(1 - c)}{(1 + 2Jc)} \right) (1 + 2Jc) \right]^{-1}. \quad (29)$$

Из (29) находим, что радиус Дебая будет определяться формулой

$$r_D = R_D \sqrt{\frac{1 + 2Jc}{(1 - c)}}, \quad R_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 h^3}{c \beta e^2}}, \quad (30)$$

где h – параметр решетки.

Из соотношения (30) следует, что при предельных значениях $c = 0$ или 1 $r_D \rightarrow \infty$, и экранирование отсутствует из-за невозможности перемешивания частиц по объему системы в этих предельных случаях. С другой стороны, теория содержит эффекты экранирования при переходе к решеточному описанию, когда не учитываются колебания частиц относительно узлов решетки. Тогда при $J = 0$, согласно (29), находим

$$\beta u(k) = \frac{1}{k^2 + (1 - c)}, \quad (31)$$

что позволяет записать

$$\beta u(r_{ij}) = \frac{r_b}{r_{ij}} \exp(-\nu r_{ij}), \quad \nu = \frac{\sqrt{1 - c}}{R_D}, \quad (32)$$

где r_{ij} – расстояние между молекулами в i -й и j -й ячейках.

Для перехода к решеточному описанию функции, зависящие от координат, заменяются их значениями в узлах решетки. Соответственно интегральные уравнения для потенциалов средних сил переходят в алгебраические. При записи и решении этих уравнений удобно систему с вакансиями описывать как двухкомпонентную, обозначая, как и ранее, сорта компонентов греческими буквами. Система уравнений, определяющая потенциалы средних сил, имеет такой же вид, как и рассмотренная ранее [6], но в данном случае параметры W_{ij}^γ следует заменить на произведение $W_{ij}^\gamma V_{ij}^\gamma$, где

$$W_{ij}^\gamma = \exp(-\beta \Phi_{ij}^\gamma), \quad V_{ij}^\gamma = \exp(-\beta u_{ij}^\gamma). \quad (33)$$

В свою очередь,

$$\beta u_{ij}^\gamma = \frac{r_b}{R_{ij}} \exp(-\nu R_{ij}) \delta_{\gamma,1} \delta_{\eta,1}. \quad (34)$$

В формуле (34) R_{ij} – расстояние между центрами i и j ячеек, занятых соответственно частицами γ и η сортов. Величины γ и η принимают значения 1 либо 0, если соответствующий узел занят молекулой или вакантен.

Однако более целесообразно в решеточных моделях учесть тепловые колебания частиц вблизи узлов кристаллической решетки. Одночастичные функции распределения могут быть вычислены в рамках других подходов, например, на основе метода условных распределений [7], и в простейшем случае аппроксимированы гауссовыми зависимостями. Поэтому радиус экранирования кулоновского потенциала будет определяться зависимостью (30), и можно будет оценить влияние тепловых колебаний частиц на параметры экранирования. С другой стороны, при моделировании диффузионных процессов по методу Монте-Карло в решеточном варианте можно будет использовать аналитическую оценку экранированного кулоновского взаимодействия, что позволит существенно сократить затраты машинного времени на выполнение моделирования.

Заключение. Схема описания экранирования взаимодействия в конденсированном состоянии перенесена на согласованный учет вкладов от коротко- и дальнодействующих сил в твердотельном состоянии вещества. Получена замкнутая система интегральных уравнений

для потенциалов средних сил, определяющих коррелятивные функции распределения. Ядра этой системы выражаются через точечный короткодействующий межмолекулярный потенциал и экранированный кулоновский потенциал. Получены соотношения, связывающие между собой Фурье-образ экранированного потенциала с Фурье-образом унарной функции распределения, выраженной через потенциалы средних сил, которые замыкают систему интегральных уравнений для последних. Выполнено разложение полученных выражений по волновому вектору, что позволило представить экранирова-

ние в дебаевской форме с модифицированным соответствующим образом выражением для радиуса Дебая.

Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларусь (конкурсный проект № Ф16К-614) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (конкурсный проект № Ф73/113-2017), а также научной программы Евросоюза HORIZON-2020 (проект AMD-734276-CONIN) и Министерства образования Беларусь.

Литература

1. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. Ed. by J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang. London: CRC Press, 2009. 296 p.
2. Gür T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas // Progr. Energy Comb. Sci. 2016. Vol. 54. P. 1–64.
3. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science / X. Yao [et. al] // Chinese Physics B. 2016. No. 1. P. 018802–018816.
4. All-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life / X. Yao [et. al] // Nano Lett. 2016. Vol. 16. P. 7148–7154.
5. Юхновский И. Р., Головко М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.
6. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск: БГТУ, 2008. 326 с.
7. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
8. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 304 с.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 790 с.

References

1. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. Ed. by J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang. London: CRC Press, 2009. 296 p.
2. Gür T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas. *Progr. Energy Comb. Sci.*, 2016, vol. 54, pp. 1–64.
3. X. Yao, B. Huang, Y. Yin, G. Peng, Z. Huang, C. Gao, D. Liu, X. Xu. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 018802–018816.
4. X. Yao, D. Liu, Ch. Wang, P. Long, Y. Sh. Hu, H. Li, L. Chen, X. Xu. All-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, no. 11, pp. 7148–7154.
5. Yukhnovskiy I. R., Golovko M. F. *Statisticheskaya teoriya klassicheskikh ravnovesnykh sistem* [Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1980. 372 p.
6. Vikhrenko V. S., Groda Ya. G., Bokun G. S. *Ravnovesnye i diffuzionnye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modeley* [Equilibrium and Diffusion Characteristics of Intercalation Systems on the Basis of Lattice Models]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 326 p.
7. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh system* [Statistical Theory of Molecular Systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p.
8. Ma Sh. *Soyremennaya teoriya kriticheskikh yavleniy* [Modern theory of critical phenomena]. Moscow, Mir Publ., 1980. 304p.
9. Kittel Ch. *Vvedenie v fiziku tverdogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 790 p.

Информация об авторах

Бокун Георгий Станиславович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gBokun@mail.ru

Головко Мирослав Федорович – доктор физико-математических наук, член-корреспондент НАН Украины, профессор, главный научный сотрудник отдела теории мягкой материи. Институт физики конденсированных систем НАН Украины (79011, г. Львов, ул. Свенцицкого, 1, Украина). E-mail: holovko@icmp.lviv.ua

Вихренко Вячеслав Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vvikhre@mail.ru

Information about the authors

Bokun Georgiy Stanislavovich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gBokun@mail.ru

Holovko Myroslav Fedorovich – DSc (Physics and Mathematics), Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Professor, Chief Researcher, the Department of Soft Matter Theory. Institute for Condensed Matter Physics of the NAS of Ukraine (1, Svientsitskii str., 79011, Lviv, Ukraine). E-mail: holovko@icmp.lviv.ua

Vikhrenko Vyacheslav Stepanovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvikhre@mail.ru

Поступила 20.04.2017