

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, ассистент (БГТУ); Г. С. Бокун, доцент (БГТУ);  
В. С. Вихренко, профессор (БГТУ)

### ДИАГРАММНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ

Для описания кинетики решеточных флюидов сформулирована система нелинейных дифференциально-разностных уравнений на основе условия баланса числа частиц. Для расчета корреляционных функций и химических потенциалов, входящих в выражения для потоков, применено диаграммное приближение для неравновесных состояний, где использовано локально-равновесное представление функции распределения системы через неравновесные значения локальных химических потенциалов. Исследованы зависимости от времени координаты фронта разряда и скорости фронта разряда интеркаляционной батареи.

Nonlinear differential-difference equations describing the kinetics of lattice fluids are formulated on the basis of the particle conservation law. The diagram approximation for inhomogeneous and nonequilibrium states is developed for correlation functions and chemical potentials calculation. In this approximation the local-equilibrium distribution function representation through nonequilibrium local chemical potentials is used. The intercalation system discharge front velocity and discharge time are investigated.

**Введение.** Разработка кинетических методов, в равной степени пригодных для рассмотрения как областей с большими градиентами концентрации, возникающих, например, на межфазных границах при наличии фазовых переходов первого рода, так и диффузионных зон, является важной задачей статистической теории. Ввиду наличия разнообразных приложений эта задача рассматривалась в многочисленных работах.

В 1930-х гг. Вольмером и Вебером [1] была создана классическая теория нуклеации (КТН). Она предполагает флуктуационное образование в метастабильной системе зародышей новой фазы, которые затем релаксируют к устойчивой фазе путем роста и слияния. Но такое развитие процесса не пригодно для описания, например, процесса разряда/заряда интеркаляционного источника тока.

В дальнейшем КТН усовершенствовалась в различных приближениях. Так, например, приближение капиллярности [2] основано на предположении, что частицы возникающей (устойчивой) фазы имеют резкие границы и те же физические свойства (плотность, поверхностное натяжение и т. д.), как и объемная фаза. Слабым местом этого приближения является использование макроскопического поверхностного натяжения для термодинамического исследования зарождающихся областей новой фазы.

Многих трудностей удается избежать рассмотрением упрощенных моделей, таких как, например, модель решеточного флюида, кинетика которого в приближении среднего поля подробно рассмотрена в статье [3].

В работе [4] разработана методика исследования эволюции системы при наличии фазового

перехода конденсированная – разреженная фаза на основе модели решеточного флюида в квазихимическом приближении.

Ниже рассмотрено решение такой задачи в рамках модели решеточного флюида с использованием диаграммной аппроксимации [5], обобщенной на неоднородные и неравновесные системы. Гетерогенный характер изучаемой системы учитывается заданным распределением плотности по узлам решетки.

**Вычисление термодинамических и структурных характеристик неоднородных систем.** Состояние каждого из  $N$  решеточных узлов характеризуется числом заполнения  $n_i = 1$  либо  $n_i = 0$ , если узел занят частицей или вакантен соответственно. Средние значения чисел заполнения задаются соответствующими решеточными плотностями  $\rho_{mi}$  ( $\rho_{li}$  – средняя плотность в  $i$ -м узле,  $\rho_{0i} = 1 - \rho_{li}$ ).

При учете только парных взаимодействий потенциальная энергия системы может быть записана в виде

$$U_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^z J_{ij} n_i n_j, \quad (1)$$

где  $J_{ij} = J$  – энергия взаимодействия ближайших соседей;  $z$  – число ближайших соседей.

Стандартным приемом, широко используемым при построении приближенных методов анализа свойств решеточных систем, является введение некоторого среднего поля [6], величина которого может быть как постоянной для всех узлов решетки, так и определяться состоянием решеточного узла и его ближайшего окружения. Для введения среднего поля рассмотрим так называемую базисную решеточную систему, определяемую одночастичными

средними потенциалами  $\varphi_j(n_i)$ , описывающими взаимодействие частицы или вакансии, занимающей узел  $i$  с узлом  $j$ . Потенциальная энергия такой системы может быть записана как

$$U_N^{(0)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^Z \varphi_j(n_i). \quad (2)$$

Статистическую сумму исходной системы с энергией взаимодействия, определяемой соотношением (1), можно представить в форме

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \exp\left(-\beta(U_N - U_N^{(0)})\right) \right\rangle_0 = Q_N^{(0)} Q_N^{(d)}, \quad (3)$$

где  $Q_N^{(0)}$  и  $Q_N^{(d)}$  – статистическая сумма базисной системы и диаграммная часть статистической суммы соответственно;  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Угловые скобки с индексом 0 означают усреднение по состояниям базисной системы, функции распределения которой ввиду одночастичной структурой ее потенциальной энергии могут быть записаны в виде произведения средних концентраций частиц и вакансий [5]

$$\left\langle A_{n_i n_j} \dots \right\rangle_0 = \sum_{n_i=0}^1 \sum_{n_j=0}^1 A_{n_i n_j} \rho_{n_i} \rho_{n_j}. \quad (4)$$

В силу одночастичности потенциальной энергии базисной системы соответствующая ей статистическая сумма факторизуется и представляется в форме [7]

$$Q_N^{(0)} = \prod_{i=1}^N \prod_{n_i=0}^1 \left( \frac{Q_{n_i}}{\rho_{n_i}} \right)^{\rho_{n_i}}, \quad (5)$$

где

$$Q_{n_i} = \exp\left(-\beta \sum_{j(i)}^Z \varphi_j(n_i)\right). \quad (6)$$

Диаграммную часть статистической суммы можно представить как

$$\begin{aligned} Q_N^{(d)} &= \left\langle \exp\left(-\beta \left( \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N J_{ij} n_i n_j - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \varphi_j(n_i) \right)\right) \right\rangle_0 = \\ &= \left\langle \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N (J_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j))\right) \right\rangle_0 = \\ &= \left\langle \prod_{i=1}^N \prod_{j<i}^N (1 + f_{ij}(n_i, n_j)) \right\rangle_0, \quad (7) \end{aligned}$$

где  $f_{ij}(n_i, n_j)$  – перенормированные функции Майера для узлов  $i$  и  $j$ , определяемые из формулы

$$f_{ij}(n_i, n_j) = \exp\left\{-\beta(J_{ij} n_i n_j - \varphi_j(n_i) - \varphi_i(n_j))\right\} - 1. \quad (8)$$

С учетом (8) усреднение в (3) можно представить последовательностью диаграмм

$$\left\langle \exp\left(-\beta(U_N - U_N^{(0)})\right) \right\rangle_0 = 1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^Z f_{n_i n_j} \rho_{n_i} \rho_{n_j} + \dots \quad (9)$$

В силу тождественности преобразований, представленных выше,  $Q_N$ , рассчитываемая по (3), не зависит от выбора одночастичных потенциалов средних сил, что позволяет использовать данные величины как параметры, изменяющие вклады различных диаграмм в (9). Как было показано в [8], в случае однородной системы для определения  $\varphi_j(n_i)$  целесообразно использовать условие минимальной восприимчивости. Это условие заключается в равенстве нулю вариации суммы ограниченного числа диаграмм, учитываемых при вычислении (9). В случае неоднородных систем с заданным распределением  $\rho_{n_i}$  по узлам решетки все  $\varphi_j(n_i)$  можно считать независимыми между собой и зависящими от положения узла  $j$ .

Рассмотрим случай, когда в (9) учитываются только выписанные диаграммы, и выполним варьирование в (9) по каждому  $\varphi_j(n_i)$  независимо. При этом учтем, что

$$\rho_{n_i} = \frac{Q_{n_i}}{\sum_{n_i=0}^1 Q_{n_i}} \quad (10)$$

является функцией  $\varphi_j(n_i)$ .

Выполнив преобразования и приравняв вариацию к нулю, получим уравнения, определяющие  $\varphi_{j(i)}(n_{i(j)})$ . Эти выражения будут иметь вид

$$\chi_j(n_i) = \sum_{n_j=0}^1 \frac{\rho_{n_j}}{\chi_i(n_j)} \exp(-\beta J_{n_i n_j}), \quad (11)$$

$$\chi_i(n_j) = \sum_{n_i=0}^1 \frac{\rho_{n_i}}{\chi_j(n_i)} \exp(-\beta J_{n_i n_j}), \quad (12)$$

где введено обозначение

$$\chi_{j(i)}(n_{i(j)}) = \exp(-\beta \varphi_{j(i)}(n_{i(j)})). \quad (13)$$

Соотношения (11) и (12) образуют замкнутую систему уравнений относительно  $\chi_j(n_i)$  и  $\chi_i(n_j)$  и соответствуют квазихимическому приближению для неоднородных систем.

Используем это приближение как базовое для расчета свободной энергии исходной системы. С учетом того, что  $\chi_j(n_i)$ , определенные в квазихимическом приближении, зануляют все диаграммы, содержащие свободную вершину, диаграммное разложение для свободной энергии с учетом первой ненулевой диаграммы представим в виде

$$\beta F = \beta F_{\text{кк}} - D, \quad (14)$$

где  $F_{\text{кк}}$  – свободная энергия неоднородной системы в квазихимическом приближении;

$D$  содержит вклад замкнутых диаграмм, первой из которых будет четырехузловая кольцевая диаграмма, так что

$$D = \lambda \sum_{i=1}^N d_i + \dots, \quad (15)$$

где  $\lambda$  – коэффициент, определяемый из условия равенства критической температуры ее точному значению или наилучшей его оценке (для плоской квадратной решетки  $\lambda = 1,759$  [7]);

$$d_i = \begin{matrix} i_3 & & i_2 \\ \circ & \text{---} & \circ \\ | & & | \\ \circ & \text{---} & \circ \\ i & & i_1 \end{matrix} = \begin{matrix} l & & k \\ \circ & \text{---} & \circ \\ | & & | \\ \circ & \text{---} & \circ \\ i & & j \end{matrix} = \\ = \sum_{n_i, n_j, n_k, n_l} f_{n_i n_j} f_{n_j n_k} f_{n_k n_l} f_{n_l n_i} \rho_{n_i} \rho_{n_j} \rho_{n_k} \rho_{n_l}. \quad (16)$$

Входящие в выражение (16) обобщенные майеровские функции (8) удовлетворяют, как это следует из (11) и (12), условиям

$$\sum_{n_j=0}^1 f_{n_i n_j} \rho_{n_j} = 0, \quad (17)$$

позволяющим записать

$$d_i = 1 + V_{n_i n_j} V_{n_j n_k} V_{n_k n_l} V_{n_l n_i}, \quad (18)$$

где

$$V_{n_i n_j} = \frac{W_{n_i n_j} \rho_{n_j}}{\chi_j(n_i) \chi_i(n_j)}, \quad (19)$$

$$W_{n_i n_j} = \exp(-\beta J_{n_i n_j}). \quad (20)$$

Определенные по (19)  $V_{n_i n_j}$  удовлетворяют, как это следует из (11) и (12), условиям

$$\sum_{n_j=0}^1 V_{n_i n_j} = 1. \quad (21)$$

Для вычисления вклада кольцевой диаграммы  $d_i$  используем матричное представление

$$\mathbf{V}_{ij} = \begin{pmatrix} V_{0,0_j} & V_{0,1_j} \\ V_{1,0_j} & V_{1,1_j} \end{pmatrix} \quad (22)$$

и запишем

$$d_i = 1 + Sp(\mathbf{A}), \quad (23)$$

где

$$\mathbf{A} = \mathbf{V}_{ij} \mathbf{V}_{jk} \mathbf{V}_{kl} \mathbf{V}_{li}. \quad (24)$$

Введенная матрица  $\mathbf{A}$  в силу (21) удовлетворяет условию

$$\sum_{n_m=0}^1 A_{n_i n_m} = 1, \quad (25)$$

позволяющему записать

$$Sp(\mathbf{A}) = \det \mathbf{A} + 1. \quad (26)$$

С учетом (19) и (20) находим, что

$$\det \mathbf{V}_{ij} = \frac{\rho_{0j} \rho_{1j} W}{\chi_j(0_i) \chi_i(0_j) \chi_j(1_i) \chi_i(1_j)} - \\ - \frac{\rho_{0j} \rho_{1j}}{\chi_i(1_j) \chi_j(0_i) \chi_i(0_j) \chi_j(1_i)} = \\ = \frac{\rho_{1j} \rho_{0j} (W-1)}{\chi_j(0_i) \chi_i(0_j) \chi_j(1_i) \chi_i(1_j)} = \frac{\rho_{1j} \rho_{0j} (W-1)}{k_{ij}^2 \eta_{ji} \eta_{ij}}, \quad (27)$$

где

$$W = \exp(-\beta J), \quad (28)$$

$$k_{ij} = \chi_i(0_j) \chi_j(0_i), \quad (29)$$

$$\eta_{ij} = \frac{\chi_i(1_j)}{\chi_i(0_j)}. \quad (30)$$

Представляя определитель матрицы  $\mathbf{A}$  произведением определителей матриц  $\mathbf{V}$ , получим

$$\det \mathbf{A} = \frac{(W-1)^4 \rho_{0i} \rho_{1i} \rho_{0j} \rho_{1j} \rho_{0k} \rho_{1k} \rho_{0l} \rho_{1l}}{k^2 \eta_{ji} \eta_{ij} \eta_{jk} \eta_{kj} \eta_{kl} \eta_{lk} \eta_{il} \eta_{li}}, \quad (31)$$

$$k = k_{ij} k_{jk} k_{kl} k_{li}. \quad (32)$$

Для вычисления (31) и (32) уравнения системы (11) и (12) перепишем в новых переменных  $k_{ij}$  и  $\eta_{ij}, \eta_{ji}$ . В результате имеем

$$k_{ij} = \rho_{0j} + \frac{\rho_{1j}}{\eta_{ij}} = \rho_{0i} + \frac{\rho_{1i}}{\eta_{ji}}, \quad (33)$$

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W \rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0. \quad (34)$$

В соответствии с представлением (14) химический потенциал в  $i$ -м узле неоднородной системы представляется суммой

$$\beta \mu_i = \beta \mu_i^{\text{кx}} + \beta \mu_i^D. \quad (35)$$

Здесь  $\beta \mu_i^{\text{кx}}$  – значение химического потенциала в квазихимическом приближении

$$\exp(\beta \mu_i^{\text{кx}}) = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} \left( \prod_{j(i)}^z \eta_{ji} \right)^{-1}, \quad (36)$$

а диаграммная добавка

$$\beta \mu_i^D = - \frac{\partial D}{\partial \rho_{1i}}. \quad (37)$$

Для исследования кинетики системы используем уравнение баланса числа частиц

$$\frac{\partial \rho_{1i}}{\partial t} = \sum_{j \neq i}^z \langle I_{ij} \rangle, \quad (38)$$

в котором поток через границу между узлами  $i$  и  $j$  определяется выражением [4]

$$\langle I_{ij} \rangle = w_0 F(0_i, 0_j) (e^{\beta \mu_j} - e^{\beta \mu_i}), \quad (39)$$

где  $w_0$  – частота перескоков частицы в пределе низких концентраций;  $F(0_i, 0_j)$  – неравновесная функция распределения, определяющая вероятность того, что ближайшие соседние узлы  $i$  и  $j$  вакантны:

$$F(0_i, 0_j) = \frac{\rho_{0i} \rho_{0j}}{\chi_j(0_i) \chi_j(0_i)}. \quad (40)$$

**Заключение.** На рис. 1 и 2 представлены зависимости от времени координаты фронта разряда [4] (точка профиля межфазной границы, концентрация в которой равна 0,5) и скорости фронта разряда интеркаляционной системы, полученные в приближениях среднего поля, квазихимическом [4] и диаграммном.

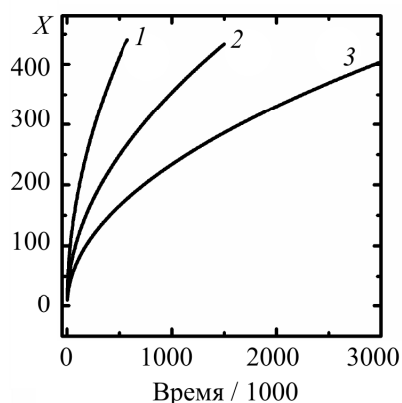


Рис. 1. Зависимость координаты фронта разряда от времени. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: 1 – приближение среднего поля; 2 – квазихимическое приближение; 3 – диаграммное приближение

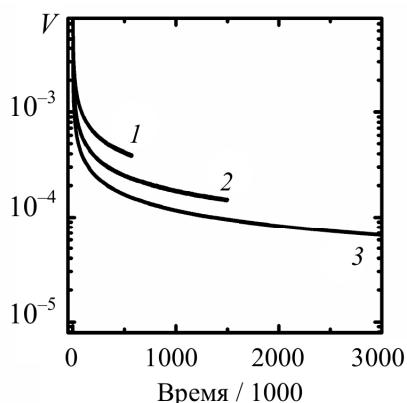


Рис. 2. Зависимость скорости фронта разряда от времени. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: 1 – приближение среднего поля; 2 – квазихимическое приближение; 3 – диаграммное приближение

Необходимо отметить, что поскольку координаты узлов дискретны (1, 2 и т. д.), то координата точки профиля с концентрацией 0,5 определялась с помощью линейной интерполяции. Скорость фронта разряда устанавливалась численным дифференцированием координаты.

Из рисунков видно, что, как и следовало ожидать [9], скорость разряда уменьшается со временем, а зависимость координаты фронта от времени практически пропорциональна корню квадратному от времени (например, в диаграммном приближении эта зависимость описывается уравнением  $X = 0,24t^{0,4963}$ ).

Кроме того, разряд, смоделированный в приближении среднего поля, происходит примерно в 3 раза быстрее, чем в квазихимическом приближении, и в примерно в 6 раз быстрее, чем в диаграммном приближении.

### Литература

1. Volmer, M. Keimbildung inubersattigten gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Z. Phys. Chem.* – 1926. – Bd. 119. – S. 277.
2. Rukenstein, E. Developments in the kinetic theory of nucleation / E. Rukenstein, Y. S. Djikaev // *Adv. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – Vol. 118. – P. 51–72.
3. Description of far-from-equilibrium processes by mean-field lattice gas models / J. F. Gouyet [et al.] // *Adv. in Phys.* – 2003. – Vol. 52. – P. 523–638.
4. Ласовский, Р. Н. Эволюция межфазной границы решеточной системы в приближениях среднего поля и квазихимическом приближении / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 39–41.
5. Бокун, Г. С. Статистическая термодинамика двумерного решеточного газа в самосогласованном диаграммном приближении / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, К. Убинг // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика.* – 1998. – Вып. VI. – С. 28–38.
6. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
7. 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.
8. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // *Phys. Let. A.* – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.
9. Ласовский, Р. Н. Моделирование по методу Монте-Карло разряда источника тока / Р. Н. Ласовский // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика.* – 2005. – Вып. XIII. – С. 49–52.

Поступила в редакцию 31.03.2010