

Г.С. Бокун, доц., канд. физ.-мат. наук;
В.С. Вихренко, проф., д-р физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОЕМКОСТИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С УЧЕТОМ ЭНЕРГИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ

Для описания распределения электрического потенциала твердотельного электролита по объему и его электроемкости используется условие постоянства химического потенциала. Электролит рассматривается как подсистема подвижных зарядов одного сорта при наличии подсистемы неподвижных зарядов противоположного знака, создающих компенсирующий электрический фон. Распределение неподвижных зарядов под воздействием внешнего поля предполагается не изменяющимся. Неоднородное состояние создается перераспределением подвижных зарядов в приэлектродной области. Исходная система уравнений имеет вид:

$$\mu_i - \mu_b = \theta \ln \left(\frac{c_i(1-c_b)}{c_b(1-c_i)} \right) + \psi_i + z_i J \delta c_i + J(\delta c_{i-1} - 2\delta c_i + \delta c_{i+1}) + \sum_{j(i)} h_{ij} \delta c_j = 0, \quad (1)$$

где c_i , μ_i – концентрация и химический потенциал в i -м молекулярном слое, перпендикулярном вектору напряженности однородного внешнего электрического поля, J – энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия ближайших соседей, h – корреляционная функция, $\delta c_i = c_i - c_b$, c_b – концентрация в объеме системы. Записанная система уравнений замыкается уравнением Пуассона $\psi'' = u \delta c(z)$. В ряде работ решение уравнений равновесия определялось в переменных концентрация-координата методом итераций или методом Ньютона–Рафсона, что позволяло найти решение только в определенных достаточно узких областях значений параметров теории.

В докладе показано, что решение системы уравнений (1) целесообразно искать с помощью подстановки

$$B = \frac{E^2}{2}; \quad E = -\frac{\partial \psi}{\partial z}; \quad u \delta c(z) = \psi'' = \frac{\partial B}{\partial \psi}; \quad u \delta c''(z) = \frac{\partial B}{\partial \psi} \frac{\partial^2 B}{\partial \psi^2} + 2T \frac{\partial^3 B}{\partial \psi^3}, \quad (2)$$

что позволяет вычислить электрическую емкость системы и сравнить полученные результаты с найденными другими авторами при учете лишь первых трех членов в правой части исходной системы (1).