

ВЛИЯНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Наряду с дальнедействующими кулоновскими короткодействующие взаимодействия между ионами в твердых электролитах могут проявляться вследствие ван-дер-ваальсовских сил межчастичного притяжения. При этом на малых межчастичных расстояниях важную роль играют межчастичные корреляции.

Полученное в работе [1] уравнение для двухчастичной коррелятивной функции

$$h(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - F_1(\mathbf{q}_1)F_1(\mathbf{q}_2), \quad (1)$$

где F_1 и F_2 – одно- и двухчастичная функции условных распределений, позволяет выполнить вычисления для различных координационных сфер расположения частиц в точках \mathbf{q}_2 по отношению к частицам в точках \mathbf{q}_1 в зависимости от концентрации ионов c . Как следует из выполненных вычислений, вклад межчастичных корреляций быстро убывает с увеличением расстояния между частицами (т.е. номера координационной сферы), и является существенным фактически лишь для первых двух координационных сфер. Аналитическое разложение уравнения для h по концентрации частиц c или вакансий $(1-c)$ показывает, что при $c \rightarrow 0$ функция $h_k \sim c^2$, а при $c \rightarrow 1$ $h_k \sim (1-c)^2$. Кроме того, для всех k функция h_k симметрична относительно $c = 0,5$.

При распределении ионов твердого электролита по узлам простой кубической решетки результаты расчета химического потенциала как функции концентрации c , безразмерной обратной температуры β и максимального числа учитываемых координационных сфер k_{\max} представлены на рисунке 1. Из концентрационных зависимостей составляющей химического потенциала $\mu^{long}(k_{\max}, c, \beta)$, обусловленной дальнедействующими взаимодействиями (правая панель на рисунок 1) при $\beta = 10$ и $k_{\max} = 2 \dots 5$ видно, что достаточно учесть пять координационных сфер.

Фазовый переход в базисной системе определяется по зависимости химического потенциала μ_b базисной системы от концентрации

$$\beta\mu_b = \ln c / (1 - c) + \beta\mu^{long} \quad (2)$$

Эта зависимость показана на левой панели рисунка 1 для температур выше и ниже критической ($\beta = 5$ и $\beta = 10$, соответственно). Вклад от короткодействующего взаимодействия найден при учете взаимодействия между ближайшими соседями, которое характеризуется энергетическим параметром J , по которому выполнено обезразмеривание всех энергетических величин. На правой панели рисунка 1 сравниваются вклады в химический потенциал короткодействующих $\mu^{sh}(c, \beta)$ и дальнедействующих $\mu^{long}(c, \beta)$ взаимодействий, и показан суммарный химический потенциал как функция концентрации.

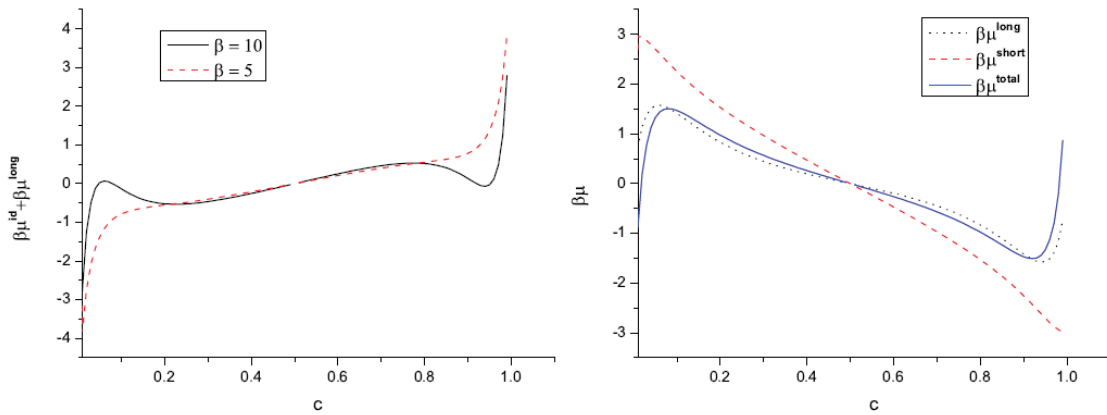


Рисунок 1 – Зависимость составляющих химического потенциала от концентрации при $\beta J = 0,1$. Левая панель: сумма идеального и дальнедействующего вкладов в химический потенциал. Правая панель: коротко- и дальнедействующие вклады в химический потенциал и их сумма.

На основании результатов расчета корреляционной функции F_{00} взаимного распределения вакансий и сжимаемости, можно найти коэффициент химической диффузии (коэффициент пропорциональности при градиенте концентрации) ионов согласно работам [2,3]

$$D = WF_{00} \left(\frac{\partial \beta\mu_b}{\partial c} \right), \quad (2.3)$$

где W – частота колебаний частиц вокруг узла решетки, F_{00} – вероятность того, что два соседних узла являются вакантными, а последний множитель в круглых скобках является сжимаемостью. Выражение для корреляционной функции взаимного распределения вакансий записывается в виде

$$F_{00} = F(0_i, 0_j) = \frac{\eta_{ij}}{K_{ij}} (1 - c)^2 \quad (2.4)$$

На рисунке 2 представлена приведенная транспортная характеристика $D_1 = D/W$ в зависимости от концентрации.

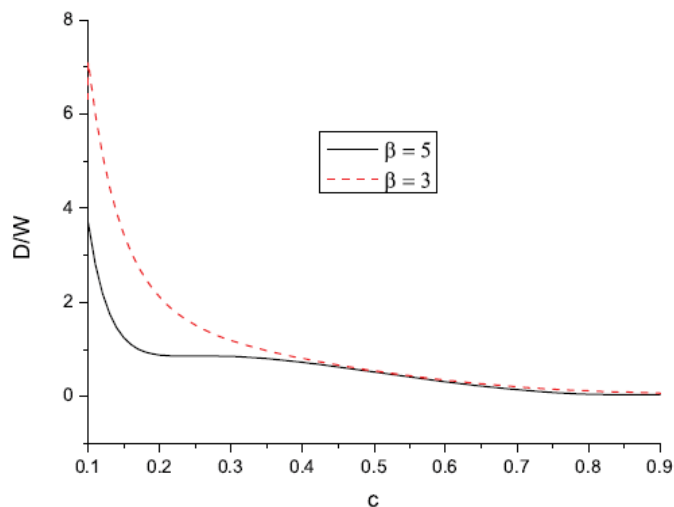


Рисунок 2 – Приведенный коэффициент диффузии как функция концентрации при двух температурах выше критической.

Как и следовало ожидать, коэффициент диффузии сильно уменьшается с увеличением концентрации и понижением температуры. Однако при больших концентрациях температурная зависимость становится слабой.

Более подробно вычисления представлены в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bokun G. S. Cluster expansion for description of condensed state: crystalline cell approach / G. S. Bokun, M. F. Holovko // Condensed Matter Phys. – 2018. – Vol.21. – No.4.
2. Zhdanov V.P. General equations for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 149. – P. L13.
3. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice / P. Argyrakis [et al.] // Phys. Rev. E. – 2001. – Vol. 64. – P. 066108-1 – 066108-11.
4. Short- and long-range contributions to equilibrium and transport properties of solid electrolytes / G. Bokun [et al.] // Condensed Matter Physics – 2019. – Vol. 22, No. 3. – P. 33501.