

УДК 531.19

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

## КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ РАССЛОЕНИЙ В РЕШЕТОЧНЫХ ФЛЮИДАХ

The equations which describe phase layering kinetics in the 2D and 3D lattice fluids are obtained. The evolution of the system with step-like initial concentration distribution is investigated. It is shown that the second condense area appears in the 2D system during evolution. This area disappears with time. The inoculating area critical size is determined. Several complementary condense areas origin in 3D system is observed. Number of areas depends on initial conditions. However, as opposed to 2D system, phase layering in 3D system takes place with any nucleator size.

**Введение.** Описание неоднородных неравновесных состояний систем многих частиц и сопутствующих им процессов является одной из наиболее сложных и важных проблем статистической механики. Процесс зарождения новой фазы, структурные превращения в системе относятся к числу вышеотмеченных проблем, и их рассмотрению посвящено много работ [1–4], использующих, как правило, классическую теорию нуклеации или прямое компьютерное моделирование и относящихся, в основном, к жидкостям и газам.

Возможность проявления фазовых переходов в электрохимических процессах существенно усложняет их анализ ввиду наличия в этом случае больших градиентов плотности. Это затрудняет определение различных кинетических параметров (например, коэффициентов диффузии), необходимых для понимания закономерностей этих процессов и возможности их практического применения [5–7].

Разработка кинетических методов, позволяющих в равной мере рассматривать как области, включающие большие градиенты концентрации, так и диффузионные зоны, в которых могут использоваться уравнения диффузионного типа, является важной задачей электрохимических исследований. Ее полное решение связано с преодолением ряда специфических трудностей, что приводит к необходимости рассмотрения упрощенных моделей, одной из которых является модель решеточного флюида.

Эта модель используется в тех случаях, когда рассматриваемая система может быть представлена двумя подсистемами: относительно жесткой несущей подсистемой, создающей некоторый потенциальный рельеф, и подсистемой лабильных частиц. Примерами таких систем являются водород в металлах [8], литий в оксидах металлов [9] или в углеродных матрицах [10].

**1. Дифференциально-разностное уравнение кинетики межфазной границы.** Как показано в работе [11], эволюцию плотности частиц

интеркалянта можно описать уравнением неразрывности

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

где суммирование ведется по всем первым соседям узла  $i$ .

Средний поток через границу между узлами  $i$  и  $j$  в уравнении (1) определяется следующим выражением:

$$\langle I_{ij} \rangle = w_0 F(0_i, 0_j) (e^{\beta \mu_j} - e^{\beta \mu_i}), \quad (2)$$

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;  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\mu_i$  – локальное значение химического потенциала, отнесенное к узлу  $i$ .

Бинарная функция распределения имеет вид

$$F(0_i, 0_j) = \frac{\rho_{0i} \rho_{0j}}{\chi_j(0_i) \chi_j(0_j)}, \quad (3)$$

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

Химический потенциал определим выражением

$$e^{\beta \mu_i} = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} \prod_{j \neq i}^z \eta_{ji}, \quad (4)$$

где  $\rho_{1i}$  и  $\rho_{0i}$  – концентрация частиц или вакансий в  $i$ -м узле соответственно;  $\eta_{ji}$  – величина, рассчитываемая как положительный корень уравнения

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

в котором  $W = \exp(-\beta J)$ ,  $J$  – энергия взаимодействия ближайших соседей.

Таким образом, для заданного начального распределения плотности частиц  $\rho_{1i}$  по уравнению (3) находится неравновесная бинарная функция распределения, а затем с помощью выражения (4) вычисляется химический потенциал. Далее рассчитывается поток (2) между узлами и с помощью уравнения неразрывности (1) – производная плотности числа частиц по времени. Последующее использование алгоритма Эйлера позволяет проинтегрировать по времени уравнение (1) и исследовать кинетику плотности частиц интеркалянта при различных условиях.

**2. Результаты вычислений и их обсуждение.** На рис. 1 показана эволюция системы, в которой начальное распределение концентрации является ступенчатым (на краях решетки задана концентрация, которая выше равновесной концентрации разреженной фазы, а в центре решетки – концентрация ниже конденсированной фазы) и служит «затравкой» для зарождения жидкой фазы. Начальная плотность соответствует неустойчивому состоянию при температуре ниже критической.

При решении системы кинетических уравнений приняты периодические граничные условия.

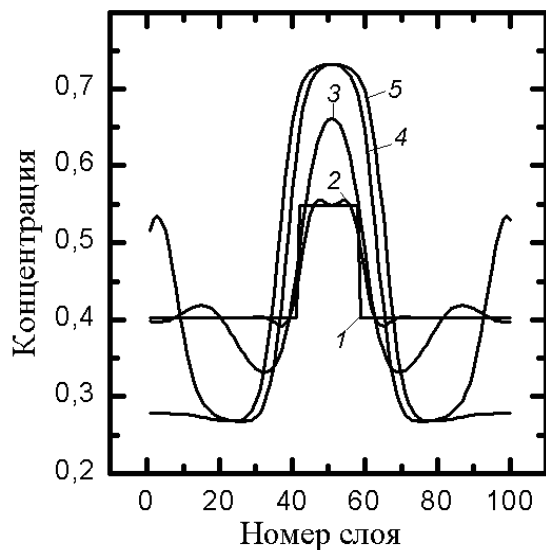


Рис. 1. Зарождение конденсированной фазы в двухмерной системе. Время указано в шагах алгоритма Эйлера:  
 1 – 0; 2 –  $5 \cdot 10^3$ ; 3 –  $5 \cdot 10^5$ ;  
 4 –  $2,5 \cdot 10^6$ ; 5 –  $5 \cdot 10^6$

Через некоторое время концентрация в области ступеньки начинает расти, постепенно достигая концентрации жидкой фазы, а сама ступенька уширяется, чтобы обеспечить условие сохранения числа частиц при расслоении на конденсированную и разреженную фазы.

Кроме того, на временах, соответствующих  $\approx 10^4$  шагам алгоритма Эйлера, зарождается

вторая область на границе ячейки, в которой до  $\approx 2,5 \cdot 10^5$  шагов концентрация постепенно увеличивается. Это явление обусловлено конкуренцией межчастичного притяжения, термоактивационного механизма перемещения частиц и наличия вакансий. Однако центральная часть с течением времени продолжает доминировать, и система расслаивается на две четко выраженные фазы, разделенные переходными слоями, концентрации в которых соответствуют равновесным.

Следует также отметить, что существует критический размер «затравочной» области. Если ее ширина меньше двух ширин переходного слоя ( $\approx 16-20$  слоев решетки), то она со временем «рассасывается» и концентрация становится одинаковой во всей системе, т. е. система приходит к метастабильному состоянию (переохлажденный пар). Кроме того, при концентрации «затравочной» области, не сильно отличающейся от концентрации остальной части, вторая область с высокой концентрацией, описанная выше, не исчезает спустя некоторое время. Также при температурах выше критической, как и следовало ожидать, фазовое расслоение не наблюдается.

На рис. 2 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе, в которой начальное распределение также имеет ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях и в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия.

Через  $\approx 6 \cdot 10^4$  шагов в системе начинают появляться восемь конденсированных областей на гранях системы и одна диагональная. Концентрация в этих областях растет до  $\approx 9 \cdot 10^4$  шагов, потом к  $\approx 2 \cdot 10^5$  шагам области на гранях, притягиваясь попарно друг к другу, сливаются и образуют четыре пика, которые исчезают к  $\approx 2,5 \cdot 10^5$  шагам. Механизм этого процесса схож с вышеописанным механизмом, происходящим в двухмерной системе. Таким образом, в системе остаются две конденсированные фазы: центральная и диагональная.

Отметим, что появление диагональной конденсированной области и областей на гранях, равно как и их количество, также как и в двухмерной системе, зависит от начальных условий (размера и величины «затравки», температуры). Однако в отличие от двухмерной системы фазовое расслоение происходит при любом размере «затравочной» области.

**Заключение.** Таким образом, с помощью уравнения непрерывности получены выражения для описания кинетики фазовых расслоений в двух- и трехмерных решеточных флюидах.

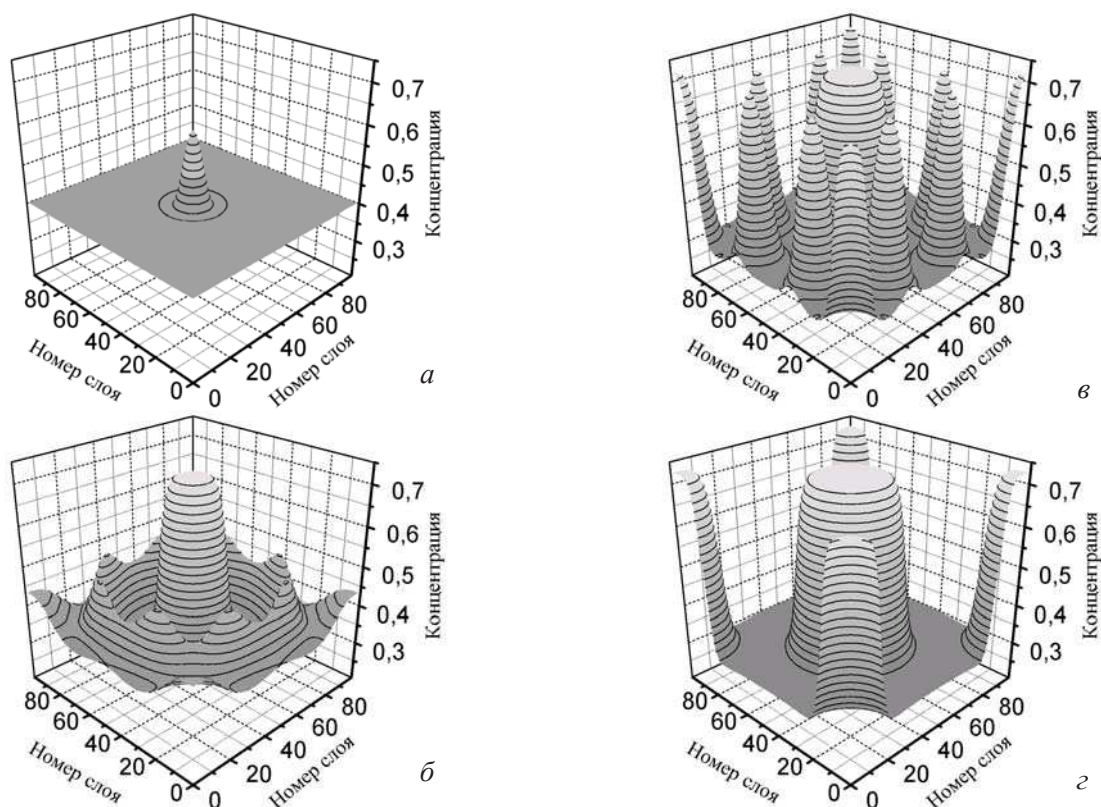


Рис. 2. Зарождение конденсированной фазы в трехмерной системе.

Время указано в шагах алгоритма Эйлера:

$a - 10^3$ ;  $б - 6 \cdot 10^4$ ;  $в - 9 \cdot 10^4$ ;  $з - 2,5 \cdot 10^5$

Показано появление дополнительных конденсированных областей в обоих случаях. Отмечено, что в трехмерной системе, в отличие от двухмерной, фазовое расслоение происходит при любом размере «затравки».

#### Литература

1. Hogenberg, P. C. Theory of dynamic critical phenomena / P. C. Hogenberg, B. J. Halperin // *Rev. Mod. Phys.* – 1977. – Vol. 49, № 3. – P. 435–479.
2. Bray, A. J. Theory of phase-ordering kinetics / A. J. Bray // *Adv. Phys.* – 1994. – Vol. 43, № 3. – P. 357–459.
3. Gunton, J. D. Homogeneous Nucleation / J. D. Gunton // *J. Stat. Phys.* – 1999. – Vol. 95, № 5/6. – P. 903–923.
4. Toxvaerd, S. Molecular-dynamics simulation of homogeneous nucleation in the vapor phase / S. Toxvaerd // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 115, № 19. – P. 8913–8920.
5. Vorotyntsev, M. A. Short-range electronion interaction effects in charging the electroactive polymer films / M. A. Vorotyntsev, J. P. Badiali // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39, № 2. – P. 289–292.
6. Levi, M. D. Frumkin intercalation isotherm – a tool for the description of lithium inser-

tion into host materials: a review / M. D. Levi, D. Aurbach // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 45, № 1/2. – P. 167–185.

7. Nauman, E. B. Nonlinear diffusion and phase separation / E. B. Nauman, D. Q. He // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 56, № 6. – P. 1999–2018.

8. Modelling of phase equilibria in metal – hydrogen systems / M. V. Lototsky [et al.] // *J. Alloys and Comp.* – 2003. – Vol. 356/357. – P. 27–31.

9. Strömme, M. Li insertion into  $WO_3$ : introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique / M. Strömme // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 131, № 3/4. – P. 261–273.

10. Analysis of layered structures of lithium – graphite intercalation compounds by one-dimensional Rietveld method / T. Yao [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2004. – Vol. 175, № 1/4. – P. 199–202.

11. Ласовский, Р. Н. Эволюция межфазной границы решеточной системы в приближении среднего поля и квазихимическом приближении / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун // *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 39–41.