

ЭВОЛЮЦИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЫ В ПРИБЛИЖЕНИЯХ СРЕДНЕГО ПОЛЯ И КВАЗИХИМИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

The continuity equation is used for deriving the equation for the particle distribution profile evolution in the transition region from the condensed phase to the rarefied one. The solutions of this equation are obtained in the framework of the mean field and the quasichemical approximations. The density profile in the rarefied phase is approximately linear that allows us to calculate the chemical diffusion coefficient that is in a satisfactory agreement with the Zhdanov's expression.

Введение. Моделирование по методу Монте-Карло разряда интеркаляционного источника тока [1] показало, что в профиле концентрации частиц интеркалянта присутствует переходной слой. Исследованию распределения плотности в переходной области посвящены многочисленные работы, в которых для получения результатов часто прибегают к различным упрощениям [2].

В работе [3] разработана методика исследования эволюции неравновесной неоднородной решеточной системы при наличии фазового перехода конденсированная – разреженная фаза. Ниже сформулирована замкнутая система уравнений, описывающая изменение плотности, и изучена кинетика решеточного флюида с притяжением ближайших соседей в приближениях среднего поля и квазихимическом.

1. Квазихимическое приближение. Изменение плотности частиц интеркалянта подчиняется уравнению неразрывности

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

где суммирование ведется по всем узлам, являющимся первыми соседями узла i .

Микроскопический поток через границу между узлами i и j определяется выражением [3]

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

где w_0 – частота перескоков частицы в пределе низких концентраций; $F(0_i, 0_j)$ – неравновесная бинарная функция распределения, определяющая вероятность того, что ближайшие соседние узлы i и j вакантны; $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; μ_i – локальное значение химического потенциала, отнесенное к узлу i .

С помощью приближения средних потенциалов бинарную функцию распределения можно записать в виде [3]

$$F(n_i, n_j) = (Q_i Q_j)^{-1} M_{n_i} M_{n_j} \exp(-\beta J n_i n_j) \times \prod_{k \neq i, j} \chi_k(n_i) \prod_{k \neq j, i} \chi_k(n_j), \quad (3)$$

где n_i – число заполнения i -й ячейки, принимающее значение 0 (если узел занят частицей) или 1 (в случае свободного узла),

$$Q_{n_i} = \sum_{n_i=0}^1 M_{n_i} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_i), \quad (4)$$

$$M_{n_i} = e^{\beta \mu_i n_i}, \quad \chi_j(n_i) = e^{-\beta \varphi_j(n_i)}, \quad (5)$$

J – энергия взаимодействия ближайших соседей; $\varphi_j(n_i)$ – средние потенциалы взаимодействия вакансии ($n_i = 0$) или частицы ($n_i = 1$) с ближайшим соседним узлом j .

Условие нормировки бинарной функции распределения записывается в виде

$$\rho_{n_i} = \sum_{n_j=0}^1 F(n_i, n_j), \quad (6)$$

где ρ_{n_i} – унарная функция распределения (концентрация частиц при $n_i = 1$ или вакансий при $n_i = 0$), для которой справедливо выражение

$$\rho_{n_i} = (Q_i)^{-1} M_{n_i} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_i). \quad (7)$$

Используя соотношения (3)–(5) при выполнении условия (6), можно записать систему уравнений, с помощью которых вычисляются функции $\chi_j(n_i)$:

$$\chi_j(n_i) = \sum_{n_j} \frac{\rho_{n_j}}{\chi_i(n_j)} \exp(-\beta J n_i n_j), \quad (8)$$

$$\chi_i(n_j) = \sum_{n_i} \frac{\rho_{n_i}}{\chi_j(n_i)} \exp(-\beta J n_i n_j).$$

Следует отметить, что эта система не имеет явного решения относительно $\chi_j(n_i)$. Однако при подстановке соотношений (4) и (5) в выражение (3) функция распределения $F(0_i, 0_j)$ приобретает вид

$$F(0_i, 0_j) = \frac{\rho_{0i} \rho_{0j}}{\chi_j(0_i) \chi_j(0_i)}. \quad (9)$$

Это выражение содержит только произведение $\chi_j(0_i) \chi_j(0_i)$. Введя обозначения

$$K = \chi_j(0_i) \chi_j(0_i), \quad (10)$$

$$\eta_{ij} = \frac{\chi_i(1_j)}{\chi_i(0_j)}, \quad \eta_{ji} = \frac{\chi_j(1_i)}{\chi_j(0_i)}, \quad (11)$$

перепишем систему уравнений (8) в виде

$$K = \rho_{0j} + \frac{\rho_{1j}}{\eta_{ij}}, \quad K = \rho_{0i} + \frac{\rho_{1i}}{\eta_{ji}}, \quad (12)$$

$$K\eta_{ji} = \rho_{0j} + \frac{W\rho_{1j}}{\eta_{ij}}, \quad K\eta_{ij} = \rho_{0i} + \frac{W\rho_{1i}}{\eta_{ji}}, \quad (13)$$

$$W = \exp(-\beta J). \quad (14)$$

Решая совместно системы уравнений (12) и (13), приходим к квадратному уравнению, определяющему η_{ij} :

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W\rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0. \quad (15)$$

Для нахождения η_{ji} в последнем уравнении необходимо поменять индексы местами.

Чтобы удовлетворить соотношениям (5) и (11), из двух корней уравнения (15) необходимо выбрать положительный.

Для заданного начального распределения плотности частиц ρ_{ni} по уравнениям (15), (12) и (9) определяется неравновесная бинарная функция распределения, а затем с помощью выражения (7) вычисляется химический потенциал в произвольном узле i :

$$e^{\beta\mu_i} = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} \prod_{j \neq i} \eta_{ji}. \quad (16)$$

Далее рассчитывается поток (2) между узлами и с помощью уравнения неразрывности (1) производная плотности числа частиц по времени. Последующее использование схемы Эйлера позволяет проинтегрировать дифференциальное уравнение (1) и исследовать эволюцию распределения плотности системы при различных условиях.

2. Приближение среднего поля. Хорошо известно, что в приближении среднего поля бинарная функция распределения находится произведением унарных

$$F(0_i, 0_j) = \rho_{0i}\rho_{0j}. \quad (17)$$

Для определения $e^{\beta\mu_i}$, входящего в уравнение (2), запишем выражение для свободной энергии равновесной системы в рассматриваемом приближении

$$F = k_B T (\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho)) + \frac{z}{2} J \rho^2, \quad (18)$$

где ρ – концентрация частиц; z – число ближайших соседей.

Теперь вычислив производную от свободной энергии по концентрации, получим выражение для химического потенциала

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial \rho} = k_B T \left(\ln \frac{\rho}{1 - \rho} \right) + zJ\rho, \quad (19)$$

или, обобщая полученное выражение на неоднородную неравновесную систему и предполагая, что неоднородность существует лишь вдоль направления, перпендикулярного выбранным слоям, для слоя i запишем

$$\beta\mu_i = \ln \frac{\rho_i}{1 - \rho_i} + J(\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1}). \quad (20)$$

Просуммировав элементарные потоки в правой части уравнения (1), получим

$$I_{i,i+1} = W_0 [\rho_{i+1}(1 - \rho_i) \exp[J(\rho_i + 2\rho_{i+1} + \rho_{i+2})] - \rho_i(1 - \rho_{i+1}) \exp[J(\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1})]]. \quad (21)$$

Задавая начальное распределение плотности частиц и интегрируя численно по схеме Эйлера уравнение (1), можно исследовать кинетику решеточной системы.

3. Результаты вычислений и их обсуждение. Результаты численного интегрирования уравнения неразрывности (1) в приближениях среднего поля и квазихимическом показаны на рис. 1 и 2 соответственно.

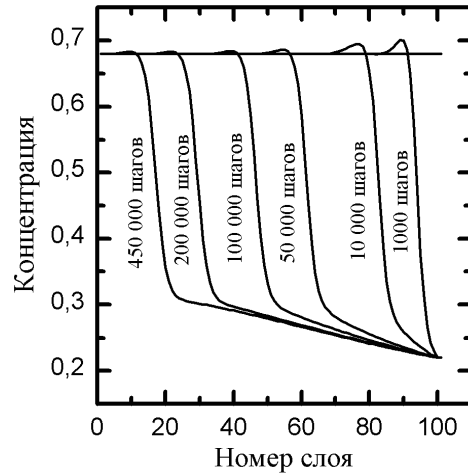


Рис. 1. Эволюция межфазной границы в приближении среднего поля

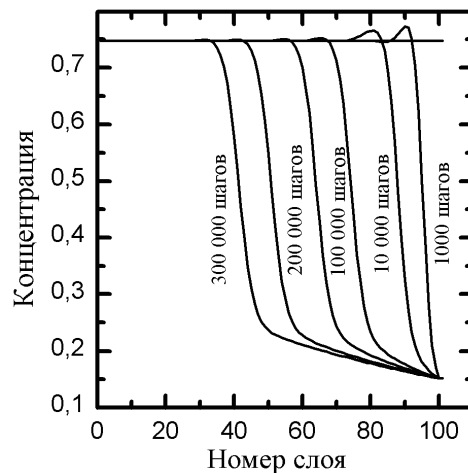


Рис. 2. Эволюция межфазной границы в квазихимическом приближении

На рисунках отражено изменение профилей поля плотности с течением времени при условии, что в начальный момент концентрация частиц во всей системе была постоянной и рав-

ной равновесной концентрации конденсированной фазы, и лишь на левой границе концентрация поддерживалась на уровне несколько ниже равновесной концентрации разреженной фазы. Тем самым имитировались условия разряда интеркаляционного источника тока.

Как видно из приведенных рисунков, переходной слой имеет явно выраженный «горб», который уменьшается со временем. Подобная картина наблюдается при моделировании разряда интеркаляционной батареи по методу Монте-Карло [1]. Наличие «горба» может быть обусловлено фрактальной структурой [4] границы раздела фаз и межчастичным притяжением ближайших соседей. Подвижность частиц интеркалянта, находящихся в переходной области, сильно зависит от концентрации в их ближайшем окружении. Частицы в области меньших плотностей ввиду меньшего количества ближайших соседей имеют более высокую подвижность и поэтому чаще способны перескакивать в область больших плотностей, чем частицы из более плотной части в разреженную. Однако суммарный поток регулируется также наличием вакансий, которых в плотной области меньше. Конкуренция этих двух факторов и приводит к появлению отмеченного выше «горба».

Необходимо отметить, что процесс разряда системы в квазихимическом приближении длится примерно в полтора раза дольше по сравнению с приближением среднего поля.

В разреженной фазе профиль плотности практически линейно зависит от координаты, что является следствием слабой зависимости химического коэффициента диффузии от концентрации в этой области концентраций.

Коэффициент диффузии в разреженной области можно рассчитать по закону Фика

$$I = -D_{ch} \nabla \rho, \quad (22)$$

где ∇ – оператор градиента.

Поток числа частиц определялся по соотношению

$$I = \frac{\Delta N}{\Delta t}, \quad (23)$$

где ΔN – количество частиц, пресекших некоторую поверхность в системе за время Δt , опре-

деляемое по балансу числа частиц в соответствующей области системы:

$$\Delta N = \sum_{i=0}^k \rho_i(t) - \sum_{i=0}^k \rho_i(t + \Delta t). \quad (24)$$

Здесь суммирование ведется до k -го слоя, через границу которого рассчитывается поток.

Для определения градиента концентрации, входящего в (22), профиль концентрации в разреженной области аппроксимировался прямой линией, тангенс угла наклона которой (искомый градиент) составил 0,00149.

Заключение. В результате использования соотношения (23) химический коэффициент диффузии получился равным 0,025. Коэффициент диффузии, рассчитанный в квазихимическом приближении по формуле Жданова [5], оказался равным 0,018. Некоторое различие в полученных значениях объясняется зависимостью коэффициента диффузии от концентрации и отклонениями профиля плотности от линейной зависимости.

Литература

1. Ласовский, Р. Н. Моделирование по методу Монте-Карло разряда источника тока / Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 49–52.
2. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models / В. С. Han [et al.] // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49, № 26. – P. 4691.
3. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание эволюции межфазной границы в решеточной системе / Г. С. Бокун, Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 53–56.
4. Ласовский, Р. Н. Структурные характеристики и натяжение межфазного слоя двумерной решеточной модели / Р. Н. Ласовский, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XI. – С. 78–84.
5. Ласовский, Р. Н. Диффузионные характеристики низкоразмерных систем / Р. Н. Ласовский // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 71–73.