

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ПЛОТНОСТИ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ «РЕШЕТОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ – РЕШЕТОЧНЫЙ ГАЗ»

The continuity equation is used for deriving the equation for the particle distribution profile in the transition region from condensed to rarefied phase. The solutions of this equation at zero and nonzero particle flux are compared with analytical expressions obtained in the framework of the mean field and the selfconsistent diagram approximations.

**Введение.** В работах [1, 2] для интерпретации экспериментальных результатов по деинтеркаляции ионов водорода и лития используются феноменологические уравнения диффузионного типа и уравнения Кона-Хилларда. Однако применение таких уравнений для описания процесса «испарения» конденсированной фазы представляется мало обоснованным.

Моделирование по методу Монте-Карло разряда интеркаляционного источника тока [3] показало, что профиль концентрации частиц интеркалянта образует «ступеньку» (происходит фазовый переход «решеточная жидкость – решеточный газ»), и в распределении концентрации можно выделить три области: конденсированная фаза, переходной слой и разреженная фаза. В работе [4] отмечено, что наибольший интерес вызывает изучение поведения переходного слоя, поскольку профиль концентрации в конденсированной и разреженной фазах представляет собой практически горизонтальные линии.

В данной работе произведено описание зависимости концентрации от координаты в переходном слое для равновесного (граница раздела фаз неподвижна) и неравновесного (граница раздела фаз движется) случаев.

**Равновесный случай.** Зависимость равновесной концентрации  $c$  от координаты  $x$  в переходном слое от конденсированной фазы к разреженной при условии равновесия фаз определяется дифференциальным уравнением [5]:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \bar{\mu} - \mu, \quad (1)$$

где  $\bar{\mu}$  – химический потенциал, устанавливаемый теоретически в том или ином приближении, у которого наблюдается характерная ван-дерваальсова петля (рис. 1);  $\mu$  – постоянное значение химического потенциала, соответствующее условию сосуществования двух фаз.

Введя обозначение

$$V = \frac{dc}{dx}, \quad (2)$$

зависимость (1) запишем в следующем виде:

$$V \frac{dV}{dc} = \bar{\mu} - \mu. \quad (3)$$

Разделяя переменные и дважды последовательно интегрируя дифференциальное уравнение (3), получим выражение, определяющее равновесный профиль переходного слоя

$$x(c) = \int_{c_L}^{c_R} \left[ 2 \int_{c_L}^{c_R} (\bar{\mu} - \mu) dc \right]^{-1/2} dc. \quad (4)$$

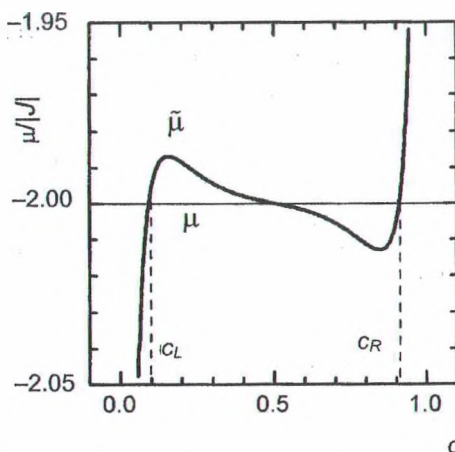


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации для самосогласованного диаграммного приближения

Интегрирование в последнем выражении выполняется в пределах концентраций, соответствующих фазовому переходу, начиная с левой границы  $c_L$  и заканчивая правой границей  $c_R$  (точки пересечения линий, соответствующих  $\bar{\mu}$  и  $\mu$  на рис. 1).

В результате численного интегрирования правой части уравнения (4) получен равновесный профиль распределения концентрации (рис. 2) для приближений среднего поля (ПСП) [6] и самосогласованного диаграммного приближения (ССДП) [6] при температуре  $t = T/T_{кр} = 0.95$ , выраженной в единицах критической температуры.

В равновесном случае и при разряде батареи качественное поведение профиля распределения концентрации одинаково. Количественное же отличие можно объяснить тем, что при разряде батареи поток частиц стабилизирует переходной слой [3], но такая стабилизация не учитывается равновесным решением уравнения (4).

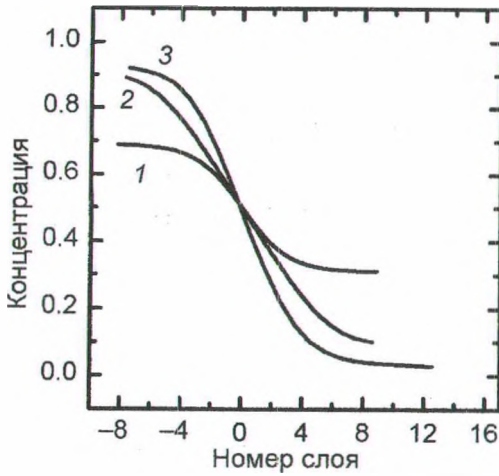


Рис. 2. Равновесное распределение плотности частиц в переходной области при температуре  $t = 0.95$ : 1 – среднее поле; 2 – ССДП; 3 – разряд батареи

Получены также решения уравнения (4) для ССДП при различных температурах системы (рис. 3). Как и следовало ожидать, ширина переходного слоя при повышении температуры увеличивается в пределах примерно от 4 до 15 постоянных решеток, что при параметре решетки 0.3–0.4 нм соответствует размерам порядка 1–4 нм. Таким образом, рост температуры приводит к размытию переходной области, и при температурах выше критической переходная область вовсе отсутствует.

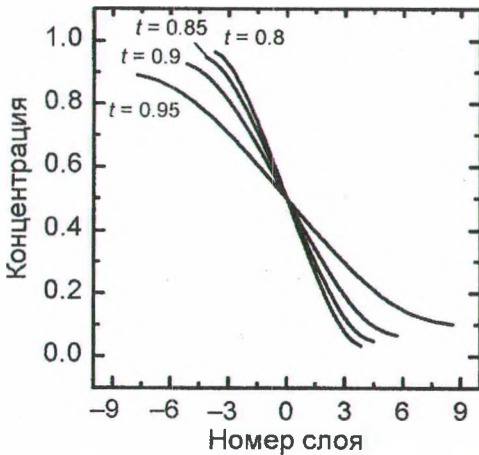


Рис. 3. Равновесное распределение плотности частиц в переходной области для ССДП при различных температурах

**Неравновесный случай.** Неравновесное распределение плотности подчиняется уравнению неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} J = 0, \quad (5)$$

из которого может быть исключено время  $t$ , если предположить, что профиль распределения плотности  $\rho$  движется с постоянной скоростью  $v$  вдоль оси  $x$ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial x} v. \quad (6)$$

После интегрирования уравнения неразрывности и перехода к разностному аналогу условие баланса числа частиц на решетке между слоями  $i-k$  и  $i$  представляется уравнением

$$-\frac{\rho_{i+1} - \rho_{i-1-k}}{2} v = J_{i-1-k, i-k} - J_{i-k, i-1-k} + J_{i+1, i} - J_{i, i+1}, \quad (7)$$

где  $\rho_i$  – плотность числа частиц в  $i$ -м слое;  $v$  – скорость движения фронта;  $J_{i, i+1}$  – поток частиц из слоя  $i$  в слой  $i+1$ .

Располагая левую границу в конденсированной фазе, запишем

$$v \left( c_x - \frac{\rho_i + \rho_{i+1}}{2} \right) = -(J_{i+1, i} - J_{i, i+1}), \quad (8)$$

где  $c_x$  – равновесная плотность конденсированной фазы.

Потоки частиц в приближении среднего поля определяются следующими выражениями:

$$J_{i+1, i} = \rho_{i+1} (1 - \rho_i) \exp\left(\frac{-J}{kT} (\rho_i + \rho_{i+2} + 2\rho_{i+1})\right), \quad (9)$$

$$J_{i, i+1} = \rho_i (1 - \rho_{i+1}) \exp\left(\frac{-J}{kT} (\rho_{i-1} + \rho_{i+1} + 2\rho_i)\right), \quad (10)$$

где  $J$  – параметр взаимодействия между частицами на ближайших узлах решетки.

С учетом этого выражение (8) примет вид

$$\begin{aligned} \left( c_x - \frac{\rho_i + \rho_{i+1}}{2} \right) v = & \rho_i (1 - \rho_{i+1}) \times \\ & \times \exp\left(\frac{-J}{kT} (\rho_{i-1} + \rho_{i+1} + 2\rho_i)\right) - \\ & - \rho_{i+1} (1 - \rho_i) \exp\left(\frac{-J}{kT} (\rho_i + \rho_{i+2} + 2\rho_{i+1})\right) = \\ = & \rho_i (1 - \rho_{i+1}) X_{i-1} X_{i+1} X_i^2 Y_{i-1} Y_{i+1} Y_i^2 - \\ & - \rho_{i+1} (1 - \rho_i) X_i X_{i+2} X_{i+1}^2 Y_i Y_{i+2} Y_{i+1}^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь введены обозначения

$$X_i = \exp\left(\frac{-J}{kT} c_i\right), \quad (12)$$

$$Y_i = \exp\left(\frac{-J}{kT} b_i\right), \quad (13)$$

где  $b_i$  – отклонение от равновесной концентрации  $c_i$ , т. е.

$$\rho_i = c_i + b_i. \quad (14)$$

Раскладывая экспоненты в выражении (11) в ряд и ограничиваясь первыми по порядку величины слагаемыми, получим выражение для  $b_{j+2}$ :

$$\begin{aligned}
b_{j+2} = & \left\{ \left[ b_{j+1}(1-c_j) - b_j c_{j-1} - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{J}{k_B T} c_{j-1}(1-c_j)(b_{j-1} + b_{j-2}) \right] \times \right. \\
& \times \exp\left(\frac{\bar{\Phi}_{j+1} - \bar{\Phi}_{j-1}}{k_B T}\right) - \left[ b_j(2-c_{j-1}-c_{j+1}) - \right. \\
& \left. - (b_{j-1} + b_{j+1})c_j - \frac{J}{k_B T} c_j((1-c_{j-1})(b_j + b_{j+1}) + \right. \\
& \left. \left. + (1-c_{j+1})(b_{j-1} + b_j)) \right] \exp\left(\frac{\bar{\Phi}_{j+1} - \bar{\Phi}_j}{k_B T}\right) + \right. \\
& \left. + \left[ b_{j+1}(1-c_j) - b_j c_{j+1} - \frac{J}{k_B T} c_{j+1}(1-c_j)b_{j+1} \right] + \right. \\
& \left. + \frac{c_{j-1} - c_{j+1} + b_{j-1} - b_{j+1}}{2} \times \right. \\
& \left. \times \nu \exp\left(\frac{\bar{\Phi}_{j+1}}{k_B T}\right) \right\} / \left[ \frac{J}{k_B T} c_{j+1}(1-c_j) \right]. \quad (15)
\end{aligned}$$

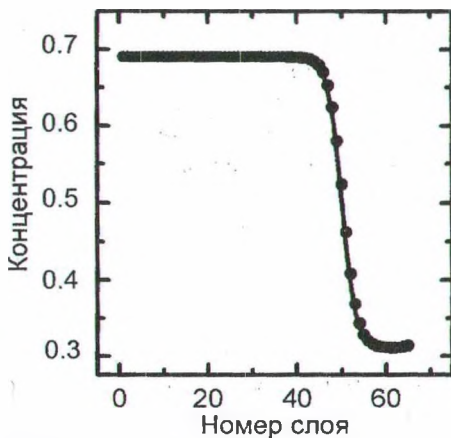


Рис. 4. Распределения плотности частиц в переходной области при  $t = 0.95$  и  $\nu = 0$ , согласно уравнениям (4) и (15) – соответственно точки и сплошная линия

Теперь, зная зависимость равновесной концентрации от координаты и предполагая отклонения  $b_1, b_2, b_3, b_4$ , равными нулю (поскольку поток частиц в конденсированной фазе фактически отсутствует), можно определить профиль неравновесной концентрации по формуле (14), который показан на рис. 4 (при  $\nu = 0$ ) и рис. 5 (при  $\nu = 0.001$ ).

Как и предполагалось, профиль концентрации, полученный по уравнению (14) при нулевом потоке частиц, полностью совпадает с решением равновесного уравнения. Однако при наличии

потока частиц решение уравнения неустойчиво, что можно наблюдать на рис. 5.

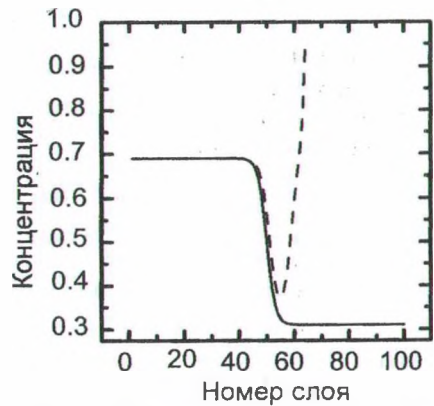


Рис. 5. Неравновесный профиль концентрации при  $t = 0.95$  и  $\nu = 0.001$ , согласно уравнениям (4) и (15) – соответственно сплошная и штриховая линии

**Заключение.** Расчеты по равновесному и кинетическому уравнениям при отсутствующем потоке частиц находятся в хорошем соответствии друг с другом. В настоящее время разрабатывается процедура решения кинетического уравнения (11), позволяющая получать устойчивое решение при отличных от нуля потоках частиц, т. е. когда скорость движения фронта не равна нулю.

### Литература

1. Jong-Won, Lee. Anomalous behaviour of hydrogen extraction from hydride-forming metals and alloys under impermeable boundary conditions / Lee Jong-Won, Pyun Su-II. // *Electrochimica Acta.* – 2005. – Vol. 50, № 9. – P. 1777.
2. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models / B. C. Han [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2004. – Vol. 49, № 26. – P. 4691.
3. 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.
4. Ласовский, Р. Н. Диффузионные характеристики низкоразмерных систем / Р. Н. Ласовский // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 71–73.
5. Бокун, Г. С. Статистико-механическое описание эволюции межфазной границы в решеточной системе / Г. С. Бокун, Р. Н. Ласовский // *Труды БГТУ. Сер. IV, Физ.-мат. науки и информ.* – 2007. – Вып. XV. – С. 53–56.
6. The self-consistent diagram approximation for lattice systems / Bokun G. S. [et al.] // *Euro. Phys. Journ. B.* – 2000. – Vol. 15, № 2. – P. 297.