

## СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

The representation of nonequilibrium distribution function as a product of the equilibrium one and the nonequilibrium term taken in the first order in the chemical potential deviation from its equilibrium value is used. For statistical-mechanical description of dynamics of nonequilibrium nonhomogeneous lattice system undergoing phase transition from condensed to rarefied phase the equations for describing the dynamics particle concentration profile are derived.

**Введение.** Описание неоднородных неравновесных состояний систем многих частиц является одной из наиболее сложных проблем статистической механики. Этот вопрос возникает в многочисленных технологических задачах, связанных с движением флюидов, в особенности при наличии фазовых переходов. Актуальность задач, касающихся упомянутых выше состояний, значительно возрастает при переходе к наноструктурированным объектам.

Исследованию распределения плотности в переходной области от жидкости к пару и устойчивости включений одной фазы в другой в равновесных условиях посвящены многочисленные оригинальные и обзорные работы [1–4]. Тем не менее статистическая теория таких систем не является завершённой. Тем большие проблемы возникают при рассмотрении неравновесных процессов [5]. Для получения конкретных результатов часто прибегают к различным упрощениям, в частности, используют решеточные модели и макроскопические уравнения типа Кона-Хилларда или диффузионного типа [6, 7], что не всегда оправдано при наличии больших градиентов плотности или концентрации. Ниже предпринята попытка построения статистико-механической теории эволюции переходного слоя в решеточных системах.

**1. Разностное уравнение эволюции межфазной границы.** Для состояний системы, близких к равновесному, будем предполагать, что неравновесная функция распределения  $D_N$  системы частиц, распределенных по  $N$  узлам решетки, зависит от времени и пространственных переменных только через термодинамические параметры (при постоянной температуре через химический потенциал), так что она может быть представлена в виде

$$D_N = \left( 1 + \beta \sum_l \delta\mu_l n_l \right) D_{eq}(n_1, n_2, \dots, n_N), \quad (1)$$

где  $D_{eq}$  – равновесная функция распределения, зависящая от распределения чисел заполнения по узлам решетки и описывающая состояние равновесия в двухфазной системе;  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура;  $n_l = 0$  или 1 – числа заполнения узлов решетки;  $\delta\mu_l$  – отклонение химического потенциала в узле  $l$  от его равновесного значения  $\mu$ .

Используя выражение для микроскопического потока числа частиц из занятого узла  $i$  в свободный узел  $i + 1$

$$I_{i,i+1} = W_0 e^{\beta\epsilon_i} D_N(\dots 1_i, 0_{i+1}, \dots), \quad (2)$$

найдем поток между узлами  $i$  и  $i + 1$

$$I_i = I_{i,i+1} - I_{i+1,i} = \beta(\delta\mu_i - \delta\mu_{i+1}) \times W_0 e^{\beta\mu} D_{eq}(\dots 0_i, 0_j, \dots). \quad (3)$$

Таким образом, средний поток числа частиц через границу ячеек  $i$  и  $i + 1$  составляет величину

$$\langle I_{i,i+1} \rangle = \beta(\delta\mu_i - \delta\mu_{i+1}) F_{eq}(0_i, 0_{i+1}) e^{\beta\mu} W_0, \quad (4)$$

где  $F_{eq}(0_i, 0_{i+1})$  – бинарная функция распределения вакансий, равная вероятности узлам  $i$  и  $i + 1$  быть не занятыми частицами;  $\bar{\mu} = \mu - \delta\mu_i$  – равновесное значение химического потенциала, имеющего одно и то же значение для всех узлов решетки;  $\mu_i$  – локальное значение химического потенциала, отнесенное к  $i$ -узлу;  $\delta\mu_i$  – неравновесная добавка, изменением которой со временем и передается неравновесный процесс.

Далее рассмотрим случай плоской границы раздела фаз, когда  $\delta\mu_i$  сохраняет одинаковое значение во всех ячейках слоя, расположенного параллельно к границе раздела фаз. Таким образом,  $i$  в зависимости от смысла может относиться к номеру соответствующего слоя. С учетом сказанного, скорость изменения средней плотности частиц в ячейке  $i$  записывается как

$$-\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_i = \langle I_{i,i+1} \rangle + \langle I_{i,i-1} \rangle. \quad (5)$$

Введя обозначение

$$U_i = \beta W_0 e^{\beta\mu} F_{eq}(0_i, 0_{i+1}) \quad (6)$$

и рассматривая далее  $U_i$  как функцию номера слоя  $i$ , так как  $i + 1$  всегда следует после узла  $i$  в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, получаем

$$-\frac{d}{dt} \delta\rho_i = U_i(\delta\mu_i - \delta\mu_{i+1}) + U_{i+1}(\delta\mu_i - \delta\mu_{i-1}). \quad (7)$$

Выполнив в (7) разложение в окрестности узла  $i$  по схеме

$$f_{i\pm 1} = f_i \pm h \frac{\partial f_i}{\partial x}, \quad (8)$$

получим при переходе к непрерывной переменной  $x$  уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho(x) = \hbar^2 \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial \delta \mu(x)}{\partial x} + U \frac{\partial^2 \delta \mu(x)}{\partial x^2} \right), \quad (9)$$

которое переписывается в форме закона Фика

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \rho(x) = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( U(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta \mu(x) \right). \quad (10)$$

Выражение для потока частиц в уравнении (10) согласовано с соотношением (4).

Уравнение (10) необходимо дополнить связью между  $\delta \mu_i$  и  $\delta \rho_x$ . Для этого запишем функцию распределения

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^N \mu_i n_i - \beta H_N \right\} \quad (11)$$

и тождество для определения средних

$$\rho_i \langle n_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \mu_i}, \quad (12)$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение, выполняемое с помощью функции (11), в то время как  $\langle \dots \rangle_0$  будем использовать для усреднения по неравновесной функции неоднородной системы

$$D_{eq} = \frac{1}{Z_{N_{eq}}} \exp \left\{ +\beta \bar{\mu} \sum_i n_i - \beta H_N \right\}. \quad (13)$$

Искомое соотношение для  $\delta \rho$  и  $\delta \mu$  найдем, дифференцируя (12) по  $\mu_i$  и, ограничиваясь линейными членами разложения, с учетом (11) и (13) получим

$$\frac{\delta \delta \rho_i}{\delta \delta \mu_i} = \langle \delta n_i \delta n_i \rangle_0, \quad \delta n_i = n_i - \bar{\rho}_i. \quad (14)$$

Уравнению (14) соответствует линейная связь между  $\delta \rho$  и  $\delta \mu$

$$\delta \rho_i = \sum_j \delta \mu_j \langle \delta n_i \delta n_j \rangle_0, \quad (15)$$

непосредственно следующая также из разложения выражения (12) по  $\delta \mu_i$ .

Соотношение (15) позволяет записать

$$\delta \mu_i = \sum_j \delta \rho_j \langle \delta n_i \delta n_j \rangle_0^{-1}. \quad (16)$$

Условие (16) замыкает уравнение (7) или (10), что и требовалось получить.

Далее рассмотрим случай, когда (16) представляется в более простой разностной форме

$$\mu_i = \bar{\mu}(\rho_i) + b(\rho_{i-1} - 2\rho_i + \rho_{i+1}), \quad (17)$$

где  $\bar{\mu}(\rho_i)$  – получаемый методами статистической механики [8] химический потенциал однородной системы, зависимость которого от плотности  $\rho_i$  содержит ван-дер-ваальсовую петлю.

Выражение (17) следует из уравнения (12) с учетом (11) в приближении потенциалов средних сил [9]. Для вычисления параметра  $b$  и рас-

чета зависимости  $\bar{\mu}(\rho_i)$  можно использовать полученные ранее выражения [2, 9].

Подставив представления

$$\mu_i = \bar{\mu} + \delta \mu_i; \quad \rho_i - \bar{\rho}_i = \delta \rho_i \quad (18)$$

в уравнение (18), получим

$$\begin{aligned} \bar{\mu} + \delta \mu_i &= \bar{\mu}(\bar{\rho}_i) + \bar{\gamma}(\bar{\rho}_i) \delta \rho_i + b(\bar{\rho}_{i-1} - 2\bar{\rho}_i + \bar{\rho}_{i+1}) + \\ &+ b(\delta \rho_{i-1} - 2\delta \rho_i + \delta \rho_{i+1}), \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\bar{\gamma}(\bar{\rho}_i) = \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \rho}. \quad (20)$$

Имея в виду, что  $\bar{\rho}_i$  определяется условием равновесия

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}(\bar{\rho}_i) + b(\bar{\rho}_{i-1} - 2\bar{\rho}_i + \bar{\rho}_{i+1}), \quad (21)$$

из выражения (19) следует

$$\delta \mu_i = \gamma(\bar{\rho}_i) \delta \rho_i + b(\delta \rho_{i-1} - 2\delta \rho_i + \delta \rho_{i+1}). \quad (22)$$

При переходе к непрерывной системе выражение (22) позволяет записать

$$\delta \mu(x) = \gamma(x) \delta \rho(x) + b \hbar^2 \frac{\partial^2 \delta \rho(x)}{\partial x^2}. \quad (23)$$

Подставив (23) в (10), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho(x) &= \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( U(x) \frac{\partial}{\partial x} (\gamma(x) \delta \rho(x)) \right) + \\ &+ b \hbar^4 \frac{\partial}{\partial x} \left( U(x) \frac{\partial^3}{\partial x^3} \delta \rho(x) \right). \end{aligned} \quad (24)$$

**2. Мультипликативное одночастичное приближение.** Согласно равновесной теории переходного слоя, выраженной формулой (21), вклад обоих слагаемых в правой части (23) сравним между собой. Таким образом, учет последнего слагаемого в (24) может быть существенным. С другой стороны, (24) получено при условии, когда с самого начала, начиная с уравнения (1), конечные разности более высокого порядка, чем первый, не учитывались. Для более полного учета нелинейных эффектов вместо представления (1) используем функцию распределения в виде

$$D_N = D_{eq} \psi, \quad (25)$$

где  $\psi$  – неравновесная составляющая, для которой используем одночастичное приближение

$$\psi = \prod_{i=1}^N U(n_i). \quad (26)$$

Здесь  $U(n_i)$  определяется состоянием узла  $i$  и может быть представлено в форме

$$U(n_i) = U_i = \alpha_i + \beta_i n_i = A_i e^{\beta_i n_i}, \quad (27)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $A_i$ ,  $\delta \mu_i$  – одноузельные функции времени, описывающие переход к равновесному состоянию. Очевидно, что условием нормировки функции (25) параметры  $A_i$  исключаются, так что

временная эволюция к равновесию описывается зависимостью от времени только параметров  $\delta\mu_i$ .

Учитывая вышесказанное и известное выражение для  $D_{eq}$  в формализме большого канонического ансамбля, запишем (25) в виде

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^N \mu_i n_i - \beta \sum_{i < j} J_{ij} n_i n_j \right\}, \quad (28)$$

где  $\mu_i = \mu + \delta\mu_i$  ( $\mu$  – значение химического потенциала в равновесном состоянии);  $J_{ij}$  – энергия взаимодействия частиц в узлах  $i$  и  $j$  ( $J_{ij} = J$ ).

Используя (28) в выражении для микроскопического потока из узла  $j$  в узел  $i$  решетки и выполнив усреднение, получим выражение

$$I_{ij} = W_0 F(0_i, 0_j) (e^{\beta\mu_{ij}} - e^{\beta\mu_i}), \quad (29)$$

где  $F(0_i, 0_j)$  – неравновесная бинарная функция распределения, определяющая вероятность того, что узлы  $i$  и  $j$  вакантны.

В состоянии равновесия (потоки отсутствуют)  $\mu_i = \mu_j = \bar{\mu}$ . Поэтому  $\mu_i$  следует определить как неравновесное значение химического потенциала в узле  $i$ .

Вычисляя с помощью (28) бинарную  $F(0_i, 0_j)$  и унарные  $\rho_{1i}$  функции при заданных  $U_i$ , можно получить решение, так как (28) и (29) замыкаются уравнениями непрерывности:

$$\frac{\partial \rho_{1i}}{\partial t} = \sum_{j \neq i}^z \langle I_{ij} \rangle, \quad (30)$$

что позволяет найти  $U_i = U_i(t)$  при заданном неравновесном начальном состоянии.

Привлекая приближение средних потенциалов [9], можно существенно упростить реализации описанной процедуры, так как унарная  $\rho_n$  и бинарная  $F(n_i, n_j)$  функции в этом случае определяются проще, выражаясь через средние потенциалы  $\phi_j(n_j)$ . А именно, обозначив

$$e^{-\beta\phi_j(n_j)} = \chi_j(n_j), \quad e^{\beta\mu_n} = M_n, \quad (31)$$

запишем

$$\rho_n = \frac{1}{Q} M_n \prod_{j \neq i} \chi_j(n_j), \quad (32)$$

где

$$Q = \sum_{n_i=0}^1 M_{n_i} \prod_{j \neq i} \chi_j(n_j). \quad (33)$$

Соответственно

$$F(n_i, n_j) = \frac{1}{Q_i Q_j} M_{n_i} M_{n_j} \exp \left\{ -\beta J n_i n_j \right\} \times \prod_{k \neq i, j} \chi_k(n_k) \prod_{k \neq j, i} \chi_k(n_k). \quad (34)$$

Уравнения для вычисления функций  $\chi_j(n_j)$  следуют из условия

$$\rho_{n_i} = \sum_{n_j=0}^1 F(n_i, n_j) \quad (35)$$

и с помощью соотношений (32)–(34) записываются в замкнутой форме

$$\chi_j(n_j) = \sum_{n_i} \exp \left\{ -\beta J n_i n_j \right\} \cdot \frac{\rho_{n_i}}{\chi_i(n_i)}, \quad (36)$$

$$\chi_i(n_i) = \sum_{n_j} \exp \left\{ -\beta J n_i n_j \right\} \cdot \frac{\rho_{n_j}}{\chi_j(n_j)}. \quad (37)$$

Уравнения (36) и (37) показывают, что функции  $\chi_j(n_j)$  и  $\chi_i(n_i)$  являются двухузельными, т. е. зависят от плотностей  $\rho_{1i}$  и  $\rho_{1j}$  в двух узлах  $i$  и  $j$ .

Преимущество данного подхода состоит в возможности простого определения потенциалов  $\mu_i$  по значениям  $\rho_{1i}$ . Действительно, при заданных  $\rho_{1i}$  по (36) и (37) определяются  $\chi_j(n_j)$  и  $\chi_i(n_i)$ . По значениям последних находятся функции (34) и, согласно (31) и (32),

$$e^{\beta\mu_i} = \frac{\rho_{1i}}{\rho_0} \prod_{j \neq i}^z \eta_{ij}, \quad (38)$$

где

$$\eta_{ij} = \chi_j(0_i) (\chi_j(1_i))^{-1}. \quad (39)$$

Далее используя (34) и (38) в (29) и (30), находим изменение величин  $\rho_{1i}$  и повторяем расчеты для исследования эволюции исходного неравновесного состояния к равновесию.

Рассмотрим, какой вид имеет уравнение, описывающее эволюцию в случае одномерной неоднородности вдоль оси  $x$  при использовании разложения по степеням  $h$ .

Так, выполнив разложение в (29) и (30), приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = \frac{h^2}{2} W_0 \frac{\partial}{\partial x} \left( F_{00}(x) \frac{\partial}{\partial x} M(x) \right), \quad (40)$$

где

$$M(x) = e^{\beta\mu(x)}. \quad (41)$$

Далее осуществив разложение по степеням  $h$  в (36)–(39), получим

$$M(x) = \bar{M} + b(\rho(x)) h^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x), \quad (42)$$

$$\bar{M} = e^{\beta\bar{\mu}(\rho(x))}, \quad (43)$$

где  $\bar{\mu}(\rho(x))$  – химический потенциал однородной системы, определяемый выражением

$$e^{\beta\bar{\mu}} = \frac{\rho_1(x)}{\rho_0(x)} \eta^4(\rho(x)), \quad (44)$$

а  $b(\rho(x))$  – аналог коэффициента  $b$  в (17).

Переходя к анализу отклонений от равновесных значений, как и в случае (19), запишем

$$M(x) = \bar{M} + \delta M(x), \quad \rho(x) = \bar{\rho} + \delta \rho(x). \quad (45)$$

$\bar{M} = \text{const}$  соответствует состоянию равновесия.

Подставив (45) в (42) и учитывая, что в состоянии равновесия

$$\bar{M}(\bar{\rho}) + B(\bar{\rho})h^2 \frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial x^2} = \bar{M}, \quad (46)$$

получим

$$\delta M = \delta \rho \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial \bar{\rho}} + h^2 \frac{\partial B}{\partial \bar{\rho}} \frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial x^2} \right) + h^2 B(\bar{\rho}) \frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial x^2}. \quad (47)$$

Используя (47) в (40), приходим к обобщенному за счет учета соответствующих нелинейностей варианту уравнения типа (24), которое можно применять для расчета эволюции межфазного слоя в зависимости от соответствующих граничных условий.

**Заключение.** При построении статистико-механической теории эволюции неравновесной неоднородной решеточной системы при наличии фазового перехода конденсированная – разреженная фазы использовано представление неравновесной функции распределения системы многих частиц в виде произведения равновесной функции распределения на неравновесную добавку, записанную в первом порядке по отклонению химического потенциала от его равновесного значения.

Последующее использование выражений для потока частиц между узлами решетки и уравнения неразрывности позволило сформулировать разностное, а затем после перехода к непрерывной пространственной переменной – дифференциальное уравнение для описания эволюции плотности переходного слоя.

Для более полного учета нелинейных слагаемых рассмотрено приближение, когда неравновесная добавка представлена в виде произведения одночастичных функций, имеющих одночастичный характер и включающих экспоненци-

альную зависимость от возмущений химического потенциала. И в этом случае сформулировано замкнутое дифференциальное уравнение в частных производных, определяющее эволюцию плотности неоднородной системы.

## Литература

1. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкости / С. Оно, С. Кондо. – М.: ИЛ, 1963.
2. Narkevich, I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in density fluctuation theory / I. I. Narkevich // *Physica A.* – 1982. – Vol. 112. – P. 167–192.
3. Stecki, J. Correlations in the liquid interfaces of simple liquids / J. Stecki, S. Toxvaerd // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 103. – P. 9763.
4. Kabrede, H. Spinodal decomposition in a 3D Lennard – Jones system / H. Kabrede, R. Hentsche // *Physica A.* – 2006. – Vol. 361. – P. 485–493.
5. Frezzotti, A. Evidence of an inverted temperature gradient during evaporation/condensation of a Lennard-Jones fluid / A. Frezzotti, P. Grosfils, S. Toxvaerd // *Phys. Fluids.* – 2003. – Vol. 15. – P. 2837–2842.
6. 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.
7. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models / B. C. Han [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2004. – Vol. 49, № 26. – P. 4691.
8. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // *Phys. Let. A.* – 2001. – Vol. 286, № 2/3. – P. 127–133.
9. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.