

МЕХАНИКА

УДК 531.19

Г. С. Бокун, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
В. С. Вихренко, доктор физико-математических наук, профессор (БГТУ)

ДИСКРЕТИЗАЦИЯ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА НА ОСНОВЕ РЕШЕТОЧНОЙ ТЕОРИИ

Рассматривается решеточная система с термоактивированными прыжками частиц между узлами решетки в ситуациях, когда не накладываются ограничения на величину градиентов плотности. Показано, что возможности описания в рамках решеточной теории можно расширить, переходя от традиционного двухспинового (занят – не занят) состояния узла решетки к многоспиновому. Это дает возможность рассмотреть более сложные задачи, в том числе и варианты с непрерывным потенциалом, и учесть особенности изменения взаимодействия с изменением расстояния и взаимной ориентации молекул. В работе для случая многоспиновых состояний с использованием основного кинетического уравнения сформулированы кинетические дифференциально-разностные уравнения эволюции поля концентрации. Для учета межчастичных корреляций использовано квазихимическое приближение.

The system with thermally activated hopping dynamics is considered in the framework of the lattice fluid model in situations when no constraints on concentration gradients are assumed. It is shown that the possibilities of description in the framework of lattice theories can be extended coming to multispin instead of twospin (occupied-unoccupied) characterization of the lattice sites. This permit to consider more complicated problems, including systems with continuous potentials, and to take into account the peculiarities of interactions that depend on intermolecular distances and mutual orientations of molecules. Attractive nearest neighbor interparticle interactions and discrete particle energy levels are taken into account. On the basis of the master equation for the case of multispin states the closed system of differential-difference evolution equations for the particle concentration distribution is evaluated. The quasichemical approximation is used to take into account interparticle correlations.

Введение. Решеточные теории находят широкое применение при описании разнообразных массотранспортных процессов в твердотельных системах [1, 2], в частности интеркаляционных соединениях, в том числе при исследовании процессов нуклеации, которые могут привести к наноструктурным состояниям. Эти соединения часто рассматриваются как состоящие из довольно жесткой несущей подсистемы и подсистемы лабильных частиц, движущихся в потенциальном рельефе, созданном несущей подсистемой. Подвижные частицы проводят основное время в минимумах потенциального рельефа, что и обуславливает применимость решеточных теорий. Относительная простота решеточных систем предоставляет возможность выполнить до конца необходимые статистические процедуры усреднения и получить конкретные результаты для равновесных и кинетических характеристик систем. Возможности описания дополнительно расширяются при переходе от традиционного двухспинового (занят – не занят) состояния узла решетки к многоспиновому. Это позволяет рассмотреть более сложные случаи, в частности варианты с

непрерывным потенциалом, и учесть особенности изменения взаимодействия с изменением межчастичных расстояний и взаимной ориентации молекул.

Целью данной работы является формулировка, исходя из основного кинетического уравнения, дифференциально-разностных уравнений эволюции поля концентрации с учетом многоспиновых состояний. Для учета межчастичных корреляций используется квазихимическое приближение.

Уравнение эволюции поля концентрации. Рассмотрим систему N частиц на периодической двух- или трехмерной решетке с притяжением ближайших соседей. Переход частицы в ближайший соседний вакантный узел будем считать термически активированным. Согласно работам [3, 4], будем считать, что частица в узле j может занимать дискретные энергетические состояния. Это предположение позволяет объяснить особенности распределения потенциала поля подложки вокруг узлов решетки вместо использования только узельных потенциалов. Конечно, классическая энергия частицы не может квантоваться. Тем

не менее колебания частиц могут быть разложены по колебательным модам кристалла. Хотя спектр кристалла на самом деле непрерывный, его можно условно разделить на несколько дискретных уровней. Такая процедура требует громоздких вычислений спектра кристалла и его собственных векторов. Другая возможность обеспечивается методом условных распределений [5–7] путем расчета средних потенциалов и их распределения по энергетическим уровням.

Удобно обобщить обозначения чисел заполнения узла i : $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots, p_i$, где $n_i = 0$ соответствует незанятому узлу, в то время как $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots, p_i$ указывает энергетическое состояние частицы с энергией u_{n_i} в узле (p_i отмечает самый высокий уровень энергии в узле, оккупация узла более чем одной частицей запрещена). Одно- и двухузельная вероятности узлам i и j быть занятыми, которые учитывают их энергетические состояния, обозначаются как $F(n_i)$ и $F(n_i, n_j)$. В соответствии с этим символы Кронекера обобщаются следующим образом:

$$\delta_{n_i} = \begin{cases} 1, & n_i = 1, 2, 3, \dots, p_i, \\ 0, & n_i = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Тогда локально-равновесная функция распределения может быть записана в виде

$$D_N \{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\} = \frac{1}{Z_N} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N \mu_i \delta_{n_i} \right) \exp \{ -\beta H_N \}, \quad (2)$$

где большая статистическая сумма

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp \left\{ \beta \sum_{i=1}^N \mu_i \delta_{n_i} \right\} \exp \{ -\beta H_N \}; \quad (3)$$

$\beta = 1/(k_B T)$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; μ_i – неравновесный химический потенциал, который зависит от положения i и времени t , и энергия лабильных частиц

$$H_N = \sum_{i=1}^N u_{n_i} \delta_{n_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)}^z J_{n_i n_j} \delta_{n_i} \delta_{n_j}, \quad (4)$$

где z – число ближайших узлов (учитывается только взаимодействие ближайших соседей); $J_{n_i n_j}$ – энергия взаимодействия частиц, находящихся в состояниях n_i и n_j . Внутренняя сумма во втором слагаемом уравнения (4) берется по z ближайшим соседям, окружающим узел i . Первое слагаемое в (4) отражает наличие различных энергетических одночастичных состояний. Критерии применимости локально-равновесной функции распределения подробно обсуждаются в работах [3, 4, 8, 9].

Частота перескоков из занятого узла i в соседний свободный узел j определяется выражением

$$L_{n_i, i} = v_0 \exp(\beta \varepsilon_{n_j}) (1 - \delta_{n_i}) \delta_{n_j}; \quad (5)$$

$$\varepsilon_{n_j} = u_{n_j} + \sum_{k(j)}^z J_{n_j n_k} \delta_{n_j} \delta_{n_k}, \quad (6)$$

где v_0 – частотный коэффициент порядка частота колебаний частицы около своего решеточного узла (частота попыток скачков частиц), который определяет масштаб времени модели.

Комбинируя (2), (4) и (5), (6), после преобразований, аналогичных тем, которые осуществляются в работах [8, 9], можно записать

$$L_{n_i, i} D_N (\dots n_j, 0, \dots) = v_0 D_N (\dots 0_j, 0, \dots) \exp(\beta \mu_j \delta_{n_j}). \quad (7)$$

После усреднения по локально-равновесному состоянию системы выражение для среднего потока частиц из узла j в узел i принимает достаточно простую форму:

$$L_{ji} = v_0 F(0_j, 0_i) \exp(\beta \mu_j \delta_{n_j}); \quad (8)$$

поток через границу ячеек j и i

$$I_{ji} = v_0 F(0_j, 0_i) [\exp(\beta \mu_j \delta_{n_j}) - \exp(\beta \mu_i \delta_{n_i})]. \quad (9)$$

Это простое выражение справедливо для случая, когда взаимодействие между частицами в седловой точке не принимаются во внимание. Функция распределения $F(0_j, 0_i)$, необходимая для учета межчастичных корреляций, должна быть рассчитана для неравновесного распределения частиц в зависимости от расположения решеточных узлов i и j и времени t . В простейшем приближении среднего поля эта функция является произведением вероятности двум ближайшим узлам быть вакантными. Следовательно, уравнение эволюции сводится к уравнению для поля концентрации частиц. Двухчастичные функции распределения $F(0_j, 0_i)$ могут быть рассчитаны в квазихимическом [10] или диаграммном приближениях [11].

Квазихимическое приближение. Вероятность занятия частицей узла можно записать через средние потенциалы [8, 9, 11, 12], обобщенные здесь для учета различных энергетических состояний частицы в узле решетки:

$$F(n_i) = Q_i^{-1} \exp \left\{ \beta \mu_i \delta_{n_i} - \beta \sum_{j(i)}^z \varphi_j(n_i) \right\}; \quad (10)$$

$$Q_i = \sum_{n_i=0}^{p_i} \exp \left\{ \beta \mu_i \delta_{n_i} - \beta \sum_{j(i)}^z \varphi_j(n_i) \right\}, \quad (11)$$

где $\varphi_j(n_i)$ – средний потенциал взаимодействия частицы в состоянии n_i с частицей в узле j ; Q_i – нормировочный множитель.

Вероятность $F(0_i)$ узлу i быть свободным и его средние числа заполнения ρ_{n_i} определяются выражениями:

$$F(0_i) = (1 - \rho_i) = Q_i^{-1} \exp \left\{ -\beta \sum_{j(i)}^z \varphi_j(0_i) \right\}; \quad (12)$$

$$F(1_i) = \rho_i = Q_i^{-1} \sum_{n_i=1}^p \exp \left\{ -\beta \left[u_{n_i} + \sum_{j(i)}^z \varphi_j(n_i) \right] \right\} \times \exp \{ \beta \mu_i \}; \quad \rho_i = \sum_{n_i=1}^p \rho_{n_i}. \quad (13)$$

В соотношениях (12), (13) ρ_{n_i} обозначает среднюю концентрацию частиц в состоянии n_i . Соответственно, ρ_i имеет смысл средней заселенности узла i . Отношение средней плотности частиц к средней плотности вакансий может быть записано с помощью функции $\chi_j(n_i)$ и использовано далее для определения химических потенциалов.

$$\frac{\rho_i}{1 - \rho_i} = \exp(\beta \mu_i) \sum_{n_i=1}^{p_i} \prod_{j(i)}^z \chi_j(n_i); \quad (14)$$

$$\chi_j(n_i) = \frac{\exp(-\beta \varphi_j(n_i) - \beta u_{n_i})}{\exp(-\beta \varphi_j(0_i))}. \quad (15)$$

Уравнение нормировки двухузловых функций распределения

$$F(n_i) = \sum_{n_j=0}^{p_j} F(n_i, n_j) \quad (16)$$

используется для определения средних потенциалов. В квазихимическом приближении двухузловые функции распределения представлены через средние потенциалы в виде

$$F(n_i, n_j) = \rho_{n_i} \rho_{n_j} \frac{\exp(-\beta J_{n_i n_j} \delta_{n_i} \delta_{n_j}) \exp[-\beta(u_{n_i} + u_{n_j})]}{\eta_j(n_i) \eta_i(n_j)}; \quad (17)$$

$$\eta_j(n_i) = \exp(-\beta \varphi_j(n_i)). \quad (18)$$

Уравнение (16) с помощью (17) приводит к выражению для $\eta_j(n_i)$:

$$\eta_j(n_i) = \sum_{n_j=0}^{p_j} \frac{\exp(-\beta J_{n_i n_j} \delta_{n_i} \delta_{n_j}) \exp(-\beta u_{n_j})}{\eta_i(n_j)} \rho_{n_j}. \quad (19)$$

Уравнения (14)–(19) с учетом (10)–(13) образуют замкнутую систему уравнений относительно неизвестных $\eta_j(n_i)$ при заданных значениях температуры и химического потенциала. Отметим, что в отличие от ранее рассмотренного случая двухспиновых состояний каждое уравнение (19) не может быть разрешено в радикалах. Отмеченная особенность порождает принципиальные затруднения при построении алгоритма разрешения уравнений (14)–(19). Наиболее подходящим здесь представляется предложенный ранее метод итераций, использованный для непрерывных систем.

Закключение. Таким образом, получена система уравнений для функций $\eta_j(n_i)$, определяющих средние потенциалы и распределение химических потенциалов при заданном поле концентрации. Эти формулы обобщают распределение Ферми состояний частиц в узле решетки на случай учета межчастичных взаимодействий. Внешнее поле может быть легко включено в рассмотрение, если добавить соответствующий член в уравнение (4).

Для исследования эволюции поля концентрации в системе следует использовать уравнения баланса числа частиц:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = - \sum_{j=1(i)}^z I_{ij}, \quad (20)$$

где суммирование производится по z ближайшим соседям узла i . Благодаря выражению (9) последнее уравнение является дифференциально-разностным. При малых градиентах концентрации из уравнения баланса могут быть получены обычные уравнения диффузии [8, 9].

Литература

1. McKinnon, W. R. Modern aspects in electrochemistry / W. R. McKinnon, R. R. Haering. – New York: Plenum Press, 1983. – 235 p.
2. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.
3. Riess, I. Symmetrized general hopping current equation / I. Riess, J. Maier // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – Art. # 205901.
4. Riess, I. Current Equation for Hopping Ions on a Lattice under High Driving Force and Nondilute Concentration / I. Riess, J. Maier // J. Electrochem. Soc. – 2009. – Vol. 156. – P. 7–20.
5. Rott, L. A. Statistical method of conditional distribution / L. A. Rott, V. S. Vikhrenko // Fortschr. der Phys. – 1975. – Vol. 23, no. 3. – P. 133–164.

6. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
7. Vikhrenko, V. S. Vibrational states of surface crystal atoms / V. S. Vikhrenko, M. I. Kulak // *Phys. stat. solidi (b)*. – 1987. – Vol. 140. – P. 459–465.
8. Lasovsky, R. N. Concentration kinetics of intercalation systems / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun and V. S. Vikhrenko // *Russ. Journ. Electrochem.* – 2010. – Vol. 46, no. 4. – P. 389–400.
9. Lasovsky, R. N. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 188. – P. 15–20.
10. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical thermodynamics* / T. L. Hill. – Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1960. – 508 p.
11. Vikhrenko, V. S. The diagram approximation for lattice systems / V. S. Vikhrenko, Ya. G. Groda, G. S. Bokun // *Phys. Let. A*. – 2001. – Vol. 286, no. 2/3. – P. 127–133.
12. The self-consistent diagram approximation for lattice systems: diffusion properties of interacting lattice gases / G. S. Bokun [et al.] // *Physica A*. – 2000. – Vol. 296, no. 1/2. – P. 83–105.

Поступила 01.03.2013