



HAL
open science

Distribution of electropotential in the electrode area of a solid state ion electrolyte

Heorhi Bokun, Dung Di Caprio, Myroslav Holovko

► To cite this version:

Heorhi Bokun, Dung Di Caprio, Myroslav Holovko. Distribution of electropotential in the electrode area of a solid state ion electrolyte. *Journal of the Belarusian State University. Physics*, 2019, 2, pp.73-83. 10.33581/2520-2243-2019-2-73-83 . hal-02365611

HAL Id: hal-02365611

<https://hal.science/hal-02365611v1>

Submitted on 19 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПОТЕНЦИАЛА В ПРИЭЛЕКТРОДНОЙ ОБЛАСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Г. С. БОКУН¹⁾, Д. ДИ КАПРИО²⁾, М. Ф. ГОЛОВКО³⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Национальная высшая школа химии Парижа,
ул. Пьера и Марии Кюри, 11, 75005, г. Париж, Франция

³⁾Институт физики конденсированных систем НАН Украины,
ул. Свентицкого, 1, 79011, г. Львов, Украина

Твердотельный электролит рассматривается как система, состоящая из катионов, перемещающихся по объему твердого тела, и анионов, подвижностью которых из-за их больших размеров по сравнению с размерами катионов можно пренебречь. Соответственно, в однородном случае имеет место локальная компенсация заряда. Под действием внешнего электрического поля катионы создают в приэлектродной области неоднородные перераспределения подвижных зарядов и электрического поля. Модель применяется для статистико-механического описания высокотемпературных ионных проводников и источников тока. Для получения функционала свободной энергии подсистемы подвижных зарядов в зависимости от распределения их плотности использована схема кластерного разложения по перенормированным майеровским функциям. В качестве базисного использован гамильтониан системы, состоящей из электрических зарядов, движущихся в поле одночастичных ячеечных потенциалов средних сил. Бинарная функция базисной системы на основании результатов метода коллективных переменных выражена через экранированный потенциал и потенциалы средних сил. Вычислена внутренняя энергия системы с учетом близко- и дальнего действия. По последней с помощью соотношений Гиббса – Дюгема найден функционал свободной энергии, из условия экстремальности которого определено распределение плотности числа подвижных частиц и электрического потенциала в приграничной области электролита. Потенциалы средних сил получены в результате решения системы интегральных уравнений в решеточном приближении с учетом близко- и дальнего действия. Переход от коррелятивной функции к корреляционной позволил выделить коррелированную и некоррелированную части электрического потенциала. Рассматривается случай линейных вкладов по отклонению концентрации зарядов от однородного распределения в химический потенциал. При расчетах учитывается вклад корреляции между частицами первых трех координационных сфер, что порождает случай притяжения первых, отталкивания вторых и третьих соседей. Описание осуществляется с помощью линейного дифференциального уравнения четвертого порядка с комплексными значениями корней характеристического уравнения. В работе выполнен анализ результатов аналитического решения.

Ключевые слова: твердые электролиты; экранированный потенциал; близкое действие; функционал свободной энергии.

Благодарность. Проект получил финансовую поддержку исследовательской и инновационной программы Евросоюза «Горизонт-2020» (грант Марии Склодовской-Кюри № 734276).

Образец цитирования:

Бокун ГС, ди Каприо Д, Головки МФ. Распределения электропотенциала в приэлектродной области твердотельного ионного электролита. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;2:73–83.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-73-83>

For citation:

Bokun HS, di Caprio D, Holovko MF. Distribution of electro-potential in the electrode area of a solid state ion electrolyte. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;2: 73–83. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-73-83>

Авторы:

Георгий Станиславович Бокун – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.
Дун ди Каприо – доктор наук (физика); научный сотрудник.
Мирослав Федорович Головки – член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник отдела теории мягкой материи.

Authors:

Heorhi S. Bokun, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of mechanics and design, faculty of chemical technology and engineering.
gbokun12@gmail.com
Dung di Caprio, PhD (physics); researcher.
dung.di-caprio@chimie-paristech.fr
<https://orcid.org/0000-0001-6239-7427>
Myroslav F. Holovko, corresponding member of the National Academy of Sciences of Ukraine, doctor of science (physics and mathematics), full professor; chief researcher, department of soft matter theory.
holovko@icmp.lviv.ua

DISTRIBUTION OF ELECTROPOTENTIAL IN THE ELECTRODE AREA OF A SOLID STATE ION ELECTROLYTE

H. S. BOKUN^a, D. DI CAPRIO^b, M. F. HOLOVKO^c

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

^bNational Graduate School of Chemistry, 11 Pierre and Marie Curie Street, Paris 75005, France

^cInstitute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Sventitskogo Street, Lviv 79011, Ukraine

Corresponding author: H. S. Bokun (gbokun12@gmail.com)

A solid state electrolyte is considered as a system consisting of cations moving through the volume of a solid body and anions whose mobility can be neglected due to their large size compared to the size of the cations. Accordingly, in the homogeneous case local charge compensation takes place. Under the action of an external electric field, cations create in the near electrode area inhomogeneous redistribution of mobile charges and electric field. The model is used for the statistical-mechanical description of high-temperature ionic conductors and current sources. To obtain the free energy functional of the mobile charge subsystem depending on the distribution of their density, the cluster expansion scheme for the renormalized Mayer functions is used. The Hamiltonian of a system consisting of electric charges moving in the field of single-particle cell potentials of average forces is used as the basis one. The binary function of the host system is expressed in terms of the screened potentials and the potentials of the average forces based on the results of the method of collective variables. The internal energy of the system is calculated taking into account the short- and long-range effects. The Gibbs – Duhem relation was used for calculating the free energy functional of the system. The distribution of the number density of moving particles and the electric potential in the near electrode region were found from the condition of extremality of the free energy. The potentials of average forces are obtained as a result of solving a system of integral equations in the lattice approximation, with accounting of the short- and long-range effects. The transition from the correlation function to the correlation function allowed us to identify the correlated and uncorrelated parts of the electric potential. The linear contributions of the deviation of the charge concentrations from a uniform distribution to the chemical potential are considered. The calculations take into account the contribution of the correlation between the particles in the first three coordination spheres that leads to attraction of the first, repulsion of the second and third neighbors. The description is carried out using a linear differential equation of the fourth-order with complex values of the roots of the characteristic equation. The paper analyzes the results of the analytical solution.

Keywords: solid electrolytes; shielded potential; short range interaction; free energy functional.

Acknowledgements. The project has received funding from the European Union's Horizon-2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 734276.

Введение

Интеркаляционные керамики широко используются в качестве высокотемпературных ионных проводников и в источниках тока [1]. Для описания свойств таких материалов применяется модель, в которой исследуется подвижность катионов с учетом неподвижных анионов, обеспечивающих локальную компенсацию заряда. При этом изменением распределения анионов под воздействием внешнего поля можно пренебречь. В результате для статистического описания такой системы достаточно исследовать подсистему катионов с вандерваальсовым и кулоновским взаимодействиями. Поэтому рассматривается случай, когда гамильтониан системы из N катионов состоит из парных коротко- и дальнедействующих потенциалов. Твердотельная структура системы позволяет описывать ее с помощью ячеечной теории, основанной на применении ячеечных одночастичных потенциалов средних сил [2]. Используется подход, при котором весь объем V системы разбивается на M одинаковых ячеек ($M > N$). Состояние i -й ячейки ($i = 1, \dots, M$) характеризуется значениями числа заполнения α_i , соответствующими случаю, когда ячейка вакантна ($\alpha_i = 0$) или занята одной частицей ($\alpha_i = 1$). Рассматривается канонический ансамбль, соответственно, $\sum_{i=1}^M \alpha_i = N = \text{const}$.

Возникающую под действием поля электрода неоднородность опишем отклонением средних значений чисел заполнения c_{α_i} от концентрации частиц $c = \frac{N}{M}$ в однородном случае. Далее систему с вакансиями рассматриваем как двухсортную систему, состоящую из реальных частиц (катионов) и фиктивных частиц (вакансий), которые не взаимодействуют между собой и с катионами. Для описания малых колебаний частиц относительно узлов решетки привлекаем представления теории среднего поля, гамильтониан которого имеет вид

$$H_0 = \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 P(q_{\alpha_i}), \quad (1)$$

где P – потенциальная энергия одночастичного поля q , в котором движется частица сорта α в ячейке i . При этом $P(q_{\alpha_i}) \neq 0$. Энергию $P(q_{\alpha_i})$, входящую в (1), выражаем через одночастичные ячеечные потенциалы [2; 3]:

$$P(q_{\alpha_i}) = \sum_{j(i)}^M \zeta_j(q_{\alpha_i}), \quad (2)$$

где $\zeta_j(q_{\alpha_i})$ – потенциал силового действия на частицу сорта α_i со стороны частиц, статистически распределенных в ячейке j . Суммирование в (2) выполняется по всем узлам j , окружающим ячейку i .

Построение системы уравнений, определяющей потенциалы средних сил

Потенциалы $\zeta_j(q_{\alpha_i})$ выбираются из условия наилучшего соответствия свойств изучаемой реальной системы и базисной [4], в гамильтониан которой, в отличие от [4], включается не только энергия среднего поля (1), (2), но и энергия дальнего действия. В итоге гамильтониан базисной системы примет вид

$$H_{0,U} = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j} U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}). \quad (3)$$

Здесь $U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})$ – потенциал кулоновского взаимодействия частиц, положения которых определяются радиус-векторами q_{α_i} и q_{α_j} .

Гамильтониану (3) с парным дальним действием частиц соответствует бинарная функция распределения [5]

$$F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) = F_1(q_{\alpha_i}) F_1(q_{\alpha_j}) \exp(-\beta u(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})), \quad (4)$$

где $F_1(q_{\alpha_i})$ – унарная функция распределения, определяемая формулой

$$F_1(q_{\alpha_i}) = \frac{c_{\alpha_i}}{Q_{\alpha_i}} \exp(-\beta P(q_{\alpha_i})), \quad (5)$$

$$Q_{\alpha_i} = \int_{\omega_i} \exp(-\beta P(q_{\alpha_i})) dq_{\alpha_i}, \quad (6)$$

ω_i – объем элементарной ячейки; β – обратная температура; $u(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})$ – экранированный кулоновский потенциал [5; 6].

Используя функции (4), (5) и нормировку (6), будем разлагать на релевантную и возмущенную части конфигурационный интеграл Q_N исходной системы, гамильтониан H_N которой состоит из парных коротко- и дальнедействующих потенциалов:

$$H_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j} (U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) + \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})), \quad (7)$$

где $\Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})$ – потенциал парного вандерваальсова взаимодействия.

Представим (7) в виде

$$H_N = H_{0,U} + \Delta H_{\Phi}, \quad (8)$$

где с учетом (1)–(3)

$$\Delta H_{\Phi} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j=0}^1 \Delta \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}), \quad (9)$$

$$\Delta \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) = \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) - \zeta_j(q_{\alpha_i}) - \zeta_i(q_{\alpha_j}). \quad (10)$$

Разложим конфигурационный интеграл исходной системы по модифицированным майеровским функциям

$$s(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) = \exp(-\beta \Delta \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})) - 1. \quad (11)$$

В силу (8)–(11) искомый интеграл запишем в форме

$$Q_N = Q_{0,U} \prod_{i=1}^M \prod_{j(i)} \prod_{\alpha_i, \alpha_j} \left\langle \left(1 + s(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) \right) \right\rangle_{U,0}. \quad (12)$$

Здесь $Q_{0,U}$ – конфигурационный интеграл базисной системы с гамильтонианом (3); $\langle \dots \rangle_{0,U}$ – усреднение по состояниям этой системы.

Учитывая в выражении (12) только линейные члены, имеем

$$Q_N = Q_{0,U} \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)} \sum_{\alpha_i, \alpha_j} \Phi_{\alpha_i, \alpha_j} \right), \quad (13)$$

где

$$\Phi_{\alpha_i, \alpha_j} = \int \int_{\omega_i, \omega_j} s(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) dq_{\alpha_i} dq_{\alpha_j}. \quad (14)$$

Для получения определяющих уравнений для $\zeta_j(q_{\alpha_i})$ в случае дальнего действия запишем уравнения

$$\sum_{\alpha_j=0} \int_{\omega_j} s(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) dq_{\alpha_j} = 0, \quad (15)$$

найденные ранее [6] для систем с короткодействием из условия экстремальности конфигурационного интеграла по отношению к вариациям одночастичных потенциалов

$$\frac{\delta Q_N}{\delta \zeta_j(q_{\alpha_i})} = 0. \quad (16)$$

Соотношение (16) указывает на экстремальность остатка в разложении (13). Условие (15) соответствует такому диаграммному разложению конфигурационного интеграла, при котором вклад всевозможных диаграмм со свободными вершинами оказывается нулевым. В случае систем с короткодействием (15) и (16) приводят к одной и той же системе уравнений для искомых величин $\zeta_j(q_{\alpha_i})$ [6].

В данной работе замкнутую систему интегральных уравнений для определения искомых потенциалов получим, подставив (11) с учетом (2), (4), (5) и (10) в условие (15). В итоге имеем

$$\begin{aligned} & \exp(-\beta \zeta_j(q_{\alpha_i})) = \\ & = \exp(\beta \Phi_j^*(q_{\alpha_i})) \sum_{\alpha_j=0}^1 \frac{c_{\alpha_j}}{Q_{\alpha_j, \omega_j}} \int \exp\left(-\beta \left(u(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) + \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) + \sum_{k \neq i, j} \zeta_k(q_{\alpha_j}) \right)\right) dq_{\alpha_j}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\exp(-\beta \Phi_j^*(q_{\alpha_i})) = \sum_{\alpha_j=0}^1 \frac{c_{\alpha_j}}{Q_{\alpha_j, \omega_j}} \int \exp\left(-\beta \left(u(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) + \sum_{k(j)} \zeta_k(q_{\alpha_j}) \right)\right) dq_{\alpha_j}. \quad (18)$$

Решение системы уравнений (17), (18) позволяет по формулам (4)–(6) рассчитать коррелятивные функции, предоставляющие возможность построить функционал свободной энергии, отвечающий заданному полю c_{α_i} .

Построение функционала свободной энергии неоднородной системы

Поскольку уравнения (17) и (18) приводят к равенству нулю второго слагаемого в соотношении (13), для Q_N в соответствии с (3) имеем

$$Q_N = Q_{0,U} = \sum_{\alpha_1} \int_{\omega_1} dq_{\alpha_1} \dots \int_{\omega_i} dq_{\alpha_i} \dots \sum_{\alpha_M} \int_{\omega_M} dq_{\alpha_M} \exp(-\beta H_{0,U}). \quad (19)$$

Выражение для искомого функционала свободной энергии

$$F = -\frac{\ln Q_N}{\beta}$$

получим, используя соотношения Гиббса – Гельмгольца

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} = -\langle H_{0,U} \rangle_{0,U},$$

формулы (4)–(6) и уравнение связи между двух- и одночастичными функциями распределения

$$F_1(q_{\alpha_i}) = \frac{1}{V} \int_V F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) dq_{\alpha_j}. \quad (20)$$

Для этого продифференцируем (19) по обратной температуре β и, привлекая (20), запишем результат в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j} \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) dq_{\alpha_i} dq_{\alpha_j} + \\ & + \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\beta \sum_{k(i)} \zeta_k(q_{\alpha_i}) \right) F_1(q_{\alpha_i}) dq_{\alpha_i}. \end{aligned} \quad (21)$$

Обозначим среднюю энергию кулоновского взаимодействия частиц, распределенных в двух ячейках, как

$$V_{\alpha_i, \alpha_j} = \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) F_2(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) dq_{\alpha_i} dq_{\alpha_j}. \quad (22)$$

В результате выражение (21) с учетом (5), (6) примет вид

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j} V_{\alpha_i, \alpha_j} + \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i} c_{\alpha_i} \frac{\partial \ln Q_{\alpha_i}}{\partial \beta}. \quad (23)$$

Интегрируя (23) по обратной температуре от нуля до β и учитывая, что $\beta = 0$, согласно (19) и (6)

$$\ln Q_N|_{\beta=0} = \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 c_{\alpha_i} \ln \left(\frac{\omega_{\alpha_i}}{c_{\alpha_i}} \right), \quad (24)$$

находим выражение для свободной энергии F с учетом (22)–(24):

$$\beta F = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \sum_{\alpha_i, \alpha_j=0}^1 \int_0^\beta V_{\alpha_i, \alpha_j} d\beta - \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 c_{\alpha_i} \ln \left(\frac{Q_{\alpha_i}}{c_{\alpha_i}} \right). \quad (25)$$

Полученные общие соотношения и уравнения применим для описания свойств твердотельного электролита в решеточном приближении.

Уравнения для потенциалов и свободная энергия неоднородной системы в решеточном приближении

При малых колебаниях частиц относительно узлов решетки можно перейти к решеточному приближению, оставляя вклады только от состояний, когда частицы сосредоточены в узлах решетки. Это упрощение позволяет ввести сокращение обозначений в величинах, входящих в (17)–(22), ограничившись указанием номеров узлов и сортов частиц, занимающих эти узлы, т. е. все функции координат можно заменить их значениями в центрах соответствующих ячеек (узлов). Соответственно, далее используем следующие обозначения:

$$W_{\alpha_i, \alpha_j} = \exp(-\beta \Phi(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})) = \exp(-\beta \Phi(\alpha_i, \alpha_j)), \quad (26)$$

$$G_{\alpha_i, \alpha_j} = \exp(-\beta u(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j})) = \exp(-\beta u(\alpha_i, \alpha_j)), \quad (27)$$

$$f_{j, \alpha_i} = \exp(-\beta \zeta_j(q_{\alpha_i})) = \exp(-\beta \zeta_j(\alpha_i)). \quad (28)$$

В результате интегральные уравнения (17), (18) с учетом (26)–(28) переходят в систему алгебраических уравнений для f_{j, α_i} :

$$f_{j, \alpha_i} f_{j, \alpha_i}^* = \sum_{\alpha_j=0}^1 \frac{c_{\alpha_j} W_{\alpha_i, \alpha_j} G_{\alpha_i, \alpha_j}}{f_{i, \alpha_j}}, \quad (29)$$

$$f_{j, \alpha_i}^* = \sum_{\alpha_j=0}^1 c_{\alpha_j} G_{\alpha_i, \alpha_j}. \quad (30)$$

Значения f_{j, α_i} , найденные из (29) и (30), позволяют рассчитать все величины, входящие в функционал свободной энергии (27). Так, для нормировочного фактора (6) в силу (28) получим

$$Q_{\alpha_i} = \omega_i \prod_{j(i)} f_{j, \alpha_i}. \quad (31)$$

Соответственно, бинарная функция (4), используемая для расчета V_{α_i, α_j} по формуле (22), с учетом (31) запишется как

$$F_2(\alpha_i, \alpha_j) = c_{\alpha_i} c_{\alpha_j} G_{\alpha_i, \alpha_j}. \quad (32)$$

Экранированный кулоновский потенциал, входящий в (27), выберем в виде [8]

$$\beta u(\alpha_i, \alpha_j) = \alpha_i \alpha_j \frac{r_b}{r_{ij}} \exp(-v r_{ij}), \quad (33)$$

где

$$v = v^* \sqrt{\beta}, \quad v^* = \frac{r}{H} \sqrt{\pi c (1-c) \frac{r_b}{\beta H}}, \quad (34)$$

$$r_b = \frac{\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon}. \quad (35)$$

В соотношениях (33)–(35) r_{ij} – расстояние между узлами i и j ; H – параметр решетки; e – заряд электрона; ϵ_0 и ϵ – диэлектрическая постоянная и проницаемость среды. Далее для величин, относящихся к реальным частицам, будем указывать только номера узлов решетки.

Для вычисления средней энергии (22) используем в качестве дальнедействующего кулоновский потенциал

$$U(q_{\alpha_i}, q_{\alpha_j}) = \alpha_i \alpha_j U_{ij}, \quad U_{ij} = \frac{r_b}{\beta r_{ij}}. \quad (36)$$

Выражения (32) и (36) подставим в (22) и получим

$$V_{\alpha_i, \alpha_j} = \alpha_i \alpha_j c_i c_j U_{ij} G_{ij}. \quad (37)$$

С учетом (36) и (37) перепишем интеграл, входящий в (22), в форме

$$V_{ij}^\beta = c_i c_j U_{ij} \int_0^\beta G_{ij} d\beta. \quad (38)$$

Для расчета интеграла (38) в функции (27) используем корреляционную составляющую

$$h_{ij} = G_{ij} - 1. \quad (39)$$

Это позволяет представить искомый функционал свободной энергии (25) в виде трех слагаемых:

$$F = F_0 + F_{nc} + F_c. \quad (40)$$

В соответствии с (39) и (40) вклад короткодействующего взаимодействия:

$$F_0 = -\theta \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 c_{\alpha_i} \ln(c_{\alpha_i} Q_{\alpha_i}), \quad \theta = \frac{1}{\beta}; \quad (41)$$

вклад некоррелированного кулоновского взаимодействия катионов между собой:

$$F_{nc} = \frac{\theta r_b}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M \frac{c_i c_j}{r_{ij}}; \quad (42)$$

вклад коррелированного кулоновского взаимодействия между катионами:

$$F_c = \frac{\theta}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M c_i c_j h_{ij}^\beta, \quad (43)$$

$$h_{ij}^\beta = \frac{r_\beta}{\beta r_{ij}} \int_0^\beta h_{ij} d\beta. \quad (44)$$

Поскольку вклад коррелированного кулоновского взаимодействия (43) выражается через короткодействующую корреляционную функцию (44), суммирование в (43) будем выполнять по узлам, расположенным в трех координационных сферах, окружающих узел i , тогда как суммирование в (42) из-за кулоновского дальнего действия должно осуществляться по всем узлам решетки.

Выражения (41)–(44), определяющие функционал свободной энергии (40), используются далее для вычисления локального химического потенциала катионов и распределения поля концентрации катионов в слабом однородном электрическом поле.

Построение системы уравнений для определения распределения концентрации подвижных ионов и электрического потенциала в диффузионной области электролита

Проведем расчеты в случае, когда дополнительный вклад ΔF внешнего однородного электрического поля в свободную энергию носит аддитивный характер:

$$\Delta F = \theta \sum_{i=1} c_i \psi_i^{\text{ext}}, \quad \psi_i^{\text{ext}} = Ez_i, \quad E = \text{const}, \quad (45)$$

где ψ_i^{ext} , E – безразмерные потенциал и напряженность электрического поля; z_i – координата узла i по оси z , расположенной перпендикулярно пластине. Соответственно, неоднородность распределения концентрации и электрического потенциала будет характеризоваться функциями, зависящими только от этой координаты. Аналогично [7] в рассматриваемом случае слабого поля можно не учитывать зависимость h_{ij}^β от концентрации.

Выполняя при этих условиях варьирование (40) по отклонению поля концентрации от однородного, приходим к представлению локального химического потенциала в виде

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial c_i} = \mu_i^0 + \mu_i^{nc} + \mu_i^c - \theta Ez_i, \quad (46)$$

где

$$\mu_i^0 = \theta \ln \frac{c_i}{1 - c_i} + \mu_i^{sh}; \quad (47)$$

$$\mu_i^{nc} = \theta r_b \sum_{j(i)}^M \frac{c_j}{r_{ij}}; \quad (48)$$

$$\mu_i^c = \theta \sum_{j(i)}^{Z_3} h_{ij}^\beta c_j. \quad (49)$$

Входящая в (47) величина μ_i^{sh} , как следует из (41), определяется выражением

$$\mu_i^{sh} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\sum_{i=1}^M \sum_{\alpha_i=0}^1 c_{\alpha_i} \ln Q_{\alpha_i} \right), \quad (50)$$

которое в решеточном приближении можно представить в виде [4]

$$\mu_i^{sh} = J \sum_{j(i)}^{Z_1} c_j, \quad J < 0, \quad (51)$$

где Z_1 – число ближайших соседей; J – параметр, характеризующий величину средней энергии короткодействия. Величина Z_1 в (51) означает, что суммирование ведется по узлам, образующим первую координационную сферу, а Z_3 в (49) – суммирование по узлам, принадлежащим всем трем координационным сферам, окружающим избранную ячейку i .

В силу электронейтральности в области однородного распределения концентраций электрические составляющие некоррелированной части дальнего действия компенсируются, поэтому выражение для значения химического потенциала μ_b в объемной фазе с учетом (47) и (51) имеет вид

$$\mu_b = \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) + Z_1 c J + c \sum_{j(i)}^{Z_3} h_{ij}^\beta. \quad (52)$$

Систему уравнений для расчета значений c_i найдем из условия равенства всех μ_i величине химического потенциала μ_b в объемной фазе. Приравнявая (46) и (52), с учетом (47)–(49) получим

$$\delta\mu_i^0 + \delta\mu_i^{nc} + \delta\mu_i^c - Ez_i = 0, \quad (53)$$

где

$$\delta\mu_i^0 = \theta \ln \frac{c_i(1-c)}{(1-c_i)c} + J \sum_{j(i)}^{Z_1} \delta c_j; \quad (54)$$

$$\delta\mu_i^{nc} = \theta r_b \sum_{j(i)}^M \frac{\delta c_j}{r_{ij}}; \quad (55)$$

$$\delta\mu_i^c = \theta \sum_{j(i)}^{Z_3} h_{ij}^\beta \delta c_j. \quad (56)$$

Здесь $\delta c_j = c_j - c$ есть отклонение локальной концентрации от ее значения в объемной фазе.

Уравнения (53)–(56) образуют систему уравнений относительно неизвестных δc_j . Для замыкания этой системы вычислим с учетом (27) и (39) соответствующее значение (44). После разложения экспоненты линейное приближение дает

$$h_{ij}^\beta = -\frac{r_\beta}{\beta r_{ij}} \int_0^\beta \beta u_{ij} d\beta. \quad (57)$$

Используя (33) и (35), из (57) получим

$$h_{ij}^\beta = -\frac{r_\beta^2}{\beta^2 r_{ij}^2} I_\beta, \quad I_\beta = \int_0^\beta x \exp(-v^* r_{ij} \sqrt{x}) dx, \quad (58)$$

а вычислив последний интеграл, имеем

$$I_\beta = \frac{2\beta^2 \left(6 - \exp(-vr_{ij}) \left(6 + 6vr_{ij} + 3(vr_{ij})^2 + (vr_{ij})^3 \right) \right)}{(vr_{ij})^4}. \quad (59)$$

После разложения экспоненты в ряд равенство (59) примет вид

$$I_\beta = \frac{\beta^2}{2} \left(1 - \frac{4vr_{ij}}{5} + \frac{v^2 r_{ij}^2}{3} + \dots \right). \quad (60)$$

Выражение (60) указывает на отсутствие расходимости при малых значениях v , что позволяет применить (59) для вычисления корреляционной функции (58) при любых v . В итоге

$$h_{ij}^\beta = -\frac{r_\beta^2}{\beta^2 r_{ij}^2} I_\beta = -\frac{2r_\beta^2 \left(6 - \exp(-vr_{ij}) \left(6 + 6vr_{ij} + 3(vr_{ij})^2 + (vr_{ij})^3 \right) \right)}{r_{ij}^2 (vr_{ij})^4}. \quad (61)$$

Выражение (61) используется для решения линеаризованной системы (53)–(56).

Переход от дискретных полей концентраций зарядов и потенциала к линеаризованному континуальному описанию

Рассмотрим систему (53)–(56) при плавном изменении концентрации, когда δc_j можно разложить в ряд по отношению к c_i и ограничиться первыми членами такого разложения:

$$\delta c_j = \delta c_i + r_{ij} \nabla \delta c_i + \frac{1}{2} (r_{ij} \nabla)^2 \delta c_i. \quad (62)$$

Соотношение (62) позволяет преобразовать систему (53)–(56) в дифференциальное уравнение. Так, после разложения логарифма с учетом (62) выражение (54) в случае простой кубической решетки примет вид

$$\delta \mu_i^0 = \gamma_T \delta c_i + 3H^2 J \Delta \delta c_i, \quad (63)$$

$$\gamma_T = \frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{1}{c(1-c)} + 6J > 0. \quad (64)$$

Параметр γ_T , определяемый соотношением (64), имеет смысл сжимаемости и положителен в состоянии термодинамического равновесия.

Ранее было показано [7], что некоррелированная составляющая химического потенциала $\delta \mu_i^{nc}$ имеет смысл электрического потенциала ψ ($\psi = \delta \mu_i^{nc}$) и удовлетворяет уравнению Пуассона

$$H^2 \nabla^2 \psi = -n \delta c(z), \quad (65)$$

где

$$n = \frac{\beta e^2}{\epsilon \epsilon_0 H}. \quad (66)$$

Поскольку корреляционная функция (61) зависит только от расстояния r_{ij} между парами узлов, выражение (56) для коррелированной составляющей химического потенциала можно представить в виде трех слагаемых для трех координационных сфер:

$$\delta \mu_i^c = h_1 \sum_{j(i)}^{Z_1} \delta c_j + h_2 \sum_{j(i)=Z_1}^{Z_2} \delta c_j + h_3 \sum_{j(i)=Z_2}^{Z_3} \delta c_j, \quad (67)$$

где h_1, h_2, h_3 – значения функции (61) на расстояниях r_{ij} , равных радиусам соответствующих координационных сфер.

Выполнив суммирование в (67), с учетом разложения (62) получим

$$\delta \mu^c = -\mu_{1c} \delta c - \mu_{2c} \Delta \delta c. \quad (68)$$

Коэффициенты в соотношении (68) для случая простой кубической решетки равны соответственно

$$\mu_{1c} = -(6h_1 + 8h_2 + 8h_3), \quad (69)$$

$$\mu_{2c} = -H^2 (h_1 + 2h_2 + 4h_3). \quad (70)$$

Значения коэффициентов в (69) и (70) рассчитаны с учетом зависимости концентрации только от координаты z .

Полученные выражения (63) и (68) подставим в уравнение равновесия (53). В итоге получим

$$(\gamma_T - \mu_{1c}) \delta c + \psi - (\mu_{2c} - 3H^2 J) \nabla^2 \delta c - Ez = 0. \quad (71)$$

Здесь в отличие от [4] рассматривается случай $J < 0$, соответствующий притяжению первых соседей. Остальные величины, входящие в (71), больше нуля.

Подставляя (65) с учетом (66) в уравнение (71) и переходя к линейным размерам в единицах параметра решетки, приходим к линейному дифференциальному уравнению четвертого порядка относительно потенциала ψ внутреннего поля, создаваемого катионами:

$$\Delta^2 \psi - 2a \Delta \psi + b \psi = bEz, \quad (72)$$

$$a = \frac{\gamma_T - \mu_{1c}}{2(\mu_{2c} - 3J)}, \quad b = \frac{n}{\mu_{2c} - 3J}.$$

Корни характеристического уравнения для (72) имеют вид

$$k^2 = a \pm \sqrt{a^2 - b}. \quad (73)$$

Действительным значениям корней (73) соответствует аperiодическое затухание электропотенциала вглубь объемной фазы. Но при $a^2 < b$ корни становятся комплексными, что порождает осциллирующее затухание потенциала ψ по мере удаления от поверхности электрода. В этом случае решение уравнения (72) с учетом граничных условий задачи есть

$$\psi = C \exp(-k_1 z) \sin(k_2 z) + Ez, \quad (74)$$
$$k_1 = \sqrt{b} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right); \quad k_2 = \sqrt{b} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad \varphi = \arctg\left(\frac{\sqrt{b - a^2}}{a}\right).$$

Из (74) и (45) видно, что итоговый потенциал, создаваемый внутренними и расположенными на пластине зарядами, определяется формулой

$$\psi_{\Sigma} = \psi + \psi^{\text{ext}} = C \exp(-k_1 z) \sin(k_2 z). \quad (75)$$

Зависимость, аналогичная (75), была получена в [8; 9] при описании проникновения поверхностного электропотенциала в диффузионный слой ионной жидкости. Теория [8; 9] была распространена на описание систем, межмолекулярное взаимодействие в которых носит конкурирующий характер с притяжением на малых и отталкиванием на больших расстояниях.

Заключение

Разработана процедура статистико-механического описания твердотельной системы, взаимодействие частиц в которой описывается как коротко-, так и дальнедействующим потенциалом. Для этого использовано разложение конфигурационного интеграла системы по обобщенным майеровским функциям, включающим в себя (помимо короткодействующего потенциала) потенциалы средних сил. В базисное распределение включено дальнедействие на фоне среднего поля, создаваемого потенциалами средних сил. Характеристики базисной системы определены с помощью результатов метода коллективных переменных.

Теория использована для описывающих керамические материалы моделей, в которых рассматривается подвижность катионов в поле неподвижных анионов, обеспечивающих компенсацию электрического заряда. Вычислены свободная энергия и химический потенциал системы с учетом неоднородного распределения катионов по ее объему. Установлено равновесное распределение заряда при наложении малого электрического поля, когда возможно представление исходной системы уравнений линейным дифференциальным уравнением четвертого порядка.

Показано, что в данных системах (при определенных в работе условиях) корни уравнений становятся комплексными, что порождает осциллирующее затухание отклонения концентрации подвижных ионов от ее значения в объеме.

Библиографические ссылки

1. Fergus J, Hui R, Li X, Wilkinson DP, Zhang J, editors. *Solid oxide fuel cells: materials properties and performance*. London: CRC Press; 2009. 296 p.
2. Narkevich II. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1982;112(1–2):167–192. DOI: 10.1016/0378-4371(82)90213-8.
3. Наркевич ИИ. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с вакансиями. *Высокочистые вещества*. 1990;1:67–75.
4. Бокун ГС, ди Каприо Д. Распределение потенциала и концентрации носителей зарядов в твердотельном электролите между плоскими электродами. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;2:71–80.
5. Юхновский ИР, Головки МФ. *Статистическая теория классических равновесных систем*. Киев: Наукова думка; 1980. 372 с.
6. Bokun GS, Holovko MF. Cluster expansion for description of condensed state: crystalline cell approach. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43501. DOI: 10.5488/CMP.21.43501.
7. Bokun G, Vikhrenko V, di Caprio D, Holovko M. Chemical potential distribution of nonhomogeneous solid electrolyte. In: Pogrebniak AD, editor. *Nanomaterials: Applications and Properties. Proceedings of the 2017 IEEE 7th International conference; 2017 September 10–15; Zatocha, Ukraine. Part 3*. Sumy: Sumy State University; 2017. p. 03NE16-1–03NE16-4. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190247.
8. Ciach A, Gozdz WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603.
9. Ciach A. Simple theory for oscillatory charge profile in ionic liquids near a charged wall. *Journal of Molecular Liquids*. 2018; 270:138. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.002.

References

1. Fergus J, Hui R, Li X, Wilkinson DP, Zhang J, editors. Solid oxide fuel cells: materials properties and performance. London: CRC Press; 2009. 296 p.
2. Narkevich II. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1982;112(1–2):167–192. DOI: 10.1016/0378-4371(82)90213-8.
3. Narkevich II. [The method of Lagrange multipliers in the problem of normalizing the correlation functions of a multicomponent crystal with vacancies]. *Vysokochistye veshchestva*. 1990;1:67–75. Russian.
4. Bokun GS, di Caprio D. Potential and charge-carrier concentration distributions in solid electrolyte between flat electrodes. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;2:71–80. Russian.
5. Yukhnovskiy IR, Holovko MF. *Statisticheskaya teoriya klassicheskikh ravnovesnykh sistem* [Statistical theory of classical equilibrium systems]. Kiev: Naukova dumka; 1980. 372 p. Russian.
6. Bokun GS, Holovko MF. *Cluster expansion for description of condensed state: crystalline cell approach*. *Condensed Matter Physics*. 2018;21(4):43501. DOI: 10.5488/CMP.21.43501.
7. Bokun G, Vikhrenko V, di Caprio D, Holovko M. Chemical potential distribution of nonhomogeneous solid electrolyte. In: Pogrebnyak AD, editor. *Nanomaterials: Applications and Properties. Proceedings of the 2017 IEEE 7th International conference; 2017 September 10–15; Zatoka, Ukraine. Part 3*. Sumy: Sumy State University; 2017. p. 03NE16-1–03NE16-4. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190247.
8. Ciach A, Gozdz WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603.
9. Ciach A. Simple theory for oscillatory charge profile in ionic liquids near a charged wall. *Journal of Molecular Liquids*. 2018; 270:138. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.002.

Статья поступила в редколлегию 05.02.2019.
Received by editorial board 05.02.2019.