

УДК 531.19; 538.911

Г. С. Бокун, И. И. Наркевич

Белорусский государственный технологический университет

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ПОСТРОЕНИЕ
АЛМАЗНОЙ РЕШЕТКИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДЛЯ РАСЧЕТА УНАРНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АТОМОВ УГЛЕРОДА В СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ**

Ранее выполненная алгоритмизация двухуровневого молекулярно-статистического подхода использована для разработки компьютерной программы по расчету унарных функций распределения атомов углерода в алмазоподобных сферических наночастицах. С помощью этих функций определены среднеквадратичные отклонения атомов углерода от узлов алмазной решетки и обнаружена ее пространственная релаксация вблизи границы сферической наночастицы. При этом одновременно наблюдается делокализация приповерхностных атомов, которая приводит к плавлению наночастиц разных размеров при различных температурах.

Ключевые слова: наночастицы, двухуровневый молекулярно-статистический подход, коррелятивные функции условных распределений, релаксация решетки, фазовые переходы.

G. S. Bokun, I. I. Narkevich

Belarusian State Technological University

**COMPUTER DIAMOND LATTICE BUILDING
AND ITS USE FOR CALCULATION UNARY DISTRIBUTION FUNCTIONS
OF ATOMS OF CARBON IN SPHERICAL NANOPARTICLES**

Previously made algorithmization of two-level molecular-statistical approach is used to develop a computer program for the calculation of unary functions of distribution of carbon atoms in the diamond spherical nanoparticles. With these functions, standard deviations of carbon atoms from the lattice sites of the diamond were calculated and its pro-spatial relaxation close to spherical nanoparticles border was found. At the same time, given delocalization is observed near surface atoms, which leads to the melting of nanoparticles of various sizes at different temperatures.

Key words: nanoparticles, two-level molecular-statistical approach, correlative function of conditional distributions, lattice relaxation, phase transitions.

Введение. Наночастицы с алмазоподобной структурой, благодаря наличию прочных ковалентных связей между соседними атомами углерода, характеризуются четко выраженной решеточной структурой и поэтому являются удобными объектами исследования в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1], который базируется на одновременном использовании метода условных распределений Л. А. Ротта, метода Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) и метода термодинамических функционалов плотности для пространственно неоднородных систем. В данной работе реализуется первый микроскопический уровень описания структуры таких наночастиц, который связан с расчетом унарных функций распределения атомов углерода в окрестности узлов кристаллической решетки. В качестве характеристик, описывающих микроструктуру наночастиц, используются два первых момента этих функций, позволяющих описывать степень локализации атомов углерода возле узлов решетки и рассчитывать поля их смещений,

описывающие пространственную релаксацию алмазной решетки вблизи границы наночастицы. Имеющаяся возможность расчета микрохарактеристик распределения атомов углерода в наночастицах разных размеров при различных значениях термодинамических параметров позволяет исследовать температурные и размерные эффекты для наночастиц, определяющие уникальные свойства наноструктурированных систем.

Основная часть. Аналитические преобразования и последующие численные расчеты будем проводить, как и ранее [2], для наносистем в кристаллическом состоянии. В этом случае нормированную на единицу унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в F_{11} -приближении метода условных распределений, которая имеет резкие пики в окрестности узлов, заменим на вспомогательную функцию \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением молекул внутри сфер с радиусами b_i , центры которых совпадают с узлами решетки ($i = 1, 2, \dots, M$). Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i атомов или молекул от

узлов решетки были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* :

$$\sigma_i^2 = \int_{\omega_i} r^2 \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \frac{3}{5} b_i^2, \quad (1)$$

$$\hat{F}_{11}(\bar{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_j(\bar{p}_{ij}) \right\}. \quad (2)$$

Здесь \bar{q}_i и x, y, z – соответственно радиус-вектор и координаты частицы (атома или молекулы) в системе координат, связанной с центром элементарной ячейки ω_i , на которые мысленно разделен весь объем V изучаемой наносистемы $\left(V = \sum_{i=1}^M \omega_i \right)$; A_i – нормирующий множитель для функции $\hat{F}_{11}(\bar{q}_i)$; $\beta = 1/\theta$ – обратная температура; φ_j – средний потенциал, который здесь используется для аппроксимации потенциалов средних сил метода условных распределений, а суммирование проводится по всем узлам решетки; \bar{p}_{ij} – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_j по отношению к системе координат, начало которой совмещено с центром ячейки ω_j .

Для короткодействующих потенциалов можно ограничиться суммированием по узлам, принадлежащим нескольким ближайшим координационным сферам по отношению к центру ячейки ω_i . Введенная функция \hat{F}_{11}^* позволяет аналитически выполнить усреднение потенциала Леннарда – Джонса с параметрами σ и ϵ , который используем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\epsilon$, далее звездочки опускаем).

Средний потенциал $\varphi(\rho)$ находим путем усреднения потенциала $\Phi(r)$ с учетом корреляции в расположении двух молекул внутри своих сфер радиусами b и β . Поэтому при усреднении учитываем, что они не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d – параметр обрезания, который в дальнейших расчетах принимается равным 0,9). В результате для среднего потенциала $\varphi(\rho, b, d)$ получим следующее выражение [2]:

$$\varphi(\rho) = \frac{\int_{V_b} \Phi(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_{ij} \frac{I(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}{V(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}. \quad (3)$$

Здесь ρ – модули радиус-векторов ρ_{ij} ; n_{ij} – двухъячеечные числа заполнения ячеек с номерами i и j ; $E(r-d)$ – единичная ступенчатая функция Хевисайда.

После вычисления в сферической системе определенных интегралов в (3) по углу φ (от 0

до π) и углу θ (от 0 до θ_{\max}), а также неопределенного интеграла по r находим:

$$I(r, b, d) = 8\pi \left[\frac{1}{r^{10}} \left(\frac{\rho^2 - b^2}{20\rho} - \frac{r}{9} + \frac{r^2}{16\rho} \right) - \frac{1}{r^4} \left(\frac{\rho^2 - b^2}{8\rho} - \frac{r}{3} + \frac{r^2}{4\rho} \right) \right], \quad (4)$$

$$V(r, b, d) = -2\pi \left[\frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right]. \quad (5)$$

После подстановки пределов r_1 и r_2 по координате r , которые зависят от соотношения между расстоянием ρ и параметрами b и d , получим аналитические выражения для среднего потенциала:

$$\varphi^*(\rho, b, d) = \frac{\varphi(\rho, b, d)}{n_{ij}} = \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3 / 3} & \text{при } \rho \geq b+d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d-b < \rho < b+d; \\ \Phi(\rho+b) & \text{при } \rho \leq d-b. \end{cases} \quad (6)$$

1. Компьютерное построение алмазной решетки. Для решения системы интегральных уравнений [1], определяющих унарные функции распределения атомов в кристаллах, ранее [3] была выполнена алгоритмизация двухуровневого молекулярно-статистического подхода с целью описания микроструктуры сферических алмазоподобных наночастиц. Для этого, используя базисные векторы двух гранцентрированных подрешеток, была построена матрица A , описывающая распределение узлов алмазной решетки по координационным сферам относительно центра сферической наночастицы. Фрагмент этой матрицы (табл. 1) содержит координаты x_i, y_i, z_i узлов в глобальной системе координат, связанной с центром наночастицы, оси которой направлены вдоль ребер элементарной ячейки гранцентрированной решетки. Узлы пронумерованы так, чтобы с возрастанием их номера n_i расстояние r_i до центра наночастицы, т. е. до начала координат, увеличивалось при переходе от одной координационной сферы с номером l к другой либо сохранялось в пределах каждой координационной сферы.

Таблица 1

Фрагмент матрицы A , содержащей номер узлов i (первая строка), радиусы r_i их сфер (вторая строка) и координаты x_i, y_i, z_i для первых 8 узлов алмазной решетки в последующих трех строках

$A =$	i	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	r_i	0	0,433	0,433	0,433	0,433	0,707	0,707	0,707	0,707
	x_i	0	0,25	0,25	-0,25	-0,25	-0,5	0	-0,5	-0,5
	y_i	0	-0,25	0,25	-0,25	0,25	0	-0,5	-0,5	0,5
	z_i	0	-0,25	0,25	0,25	-0,25	-0,5	-0,5	0	...

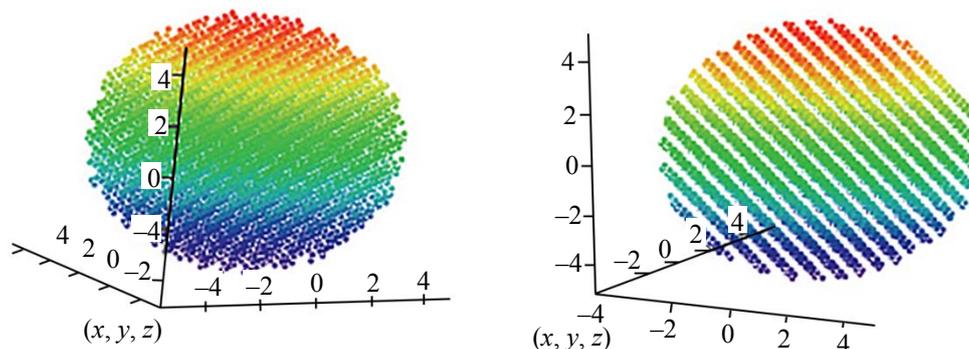


Рис. 1. Две взаимно перпендикулярные проекции сферического объекта, образованного узлами алмазной решетки

Изображенные на рис. 1 две проекции сферического образования из узлов регулярной алмазной решетки, полученные с помощью разработанной компьютерной программы, демонстрируют наличие решеточной анизотропии у этого сферического объекта, что соответствующим образом отразится на характере распределения атомов углерода в элементарных ячейках, находящихся в разных местах вблизи границы сферических алмазоподобных наночастиц.

Для дальнейшей классификации узлов решетки из матрицы A была сформирована матрица B , фрагмент которой представлен в табл. 2 из четырех строк и с числом столбцов, равных числу L координационных сфер в сферической наночастице. В первой строке этой таблицы при-

веден номер l координационной сферы. Во второй строке указан номер последнего узла P_l , принадлежащего выбранной координационной сфере l ($l = 0, 1, 2, \dots, L$). В третьей строке записано количество узлов Z_l , принадлежащих сфере l , а в четвертой – расстояния до этих узлов, т. е. радиусы сфер с номером l .

В связи с тем, что среднеквадратичные отклонения атомов углерода от узлов решетки зависят от радиусов координационных сфер, т. е. их номеров l , необходимо знать, какой координационной сфере принадлежит выбранный узел n_i решетки. Указанную связь находили с помощью составленной специальной матрицы C , в которой номера узлов n записаны в первой строке табл. 3, а номера l соответствующих координационных сфер – во второй строке.

Таблица 2

Фрагмент матрицы B , содержащей номер P_l , числа Z_l и радиусы r_l для 5 первых координационных сфер сферической углеродной наночастицы

$B =$	l	0	1	2	3	4	5
	P_l	0	4	16	28	34	46
	Z_l	0	4	12	12	6	12
	r_l	0	0,433	0,707	0,829	1	...

Таблица 3

Фрагмент матрицы C

$C =$	n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	l	0	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	...

2. Расчет унарных функций распределения атомов углерода в сферической наночастице. Для решения системы (1)–(6) методом итераций и последующего расчета по формуле (2) коррелятивной функции $\bar{F}_{11}(\bar{q}_i)$ в окрестности любого узла с номером i необходимо выполнить суммирование по всем узлам j в локальном окружении узла i . Среднеквадратичные отклонения σ_i зависят от положения узла i в основной, т. е. глобальной, системе координат. Для нахождения их значений по координатам узлов j в локальной системе координат, связанной с узлом i , и координатам узла i в глобальной системе координат рассчитывался радиус r_l координационной сферы и ее номер l . По номерам этих сфер определялись значения радиусов b из соответствующих массивов и вычислялись средние потенциалы по формулам (6). Найденные таким образом функции распределения использовались для вычисления среднеквадратичных отклонений по формуле (1) и соответствующих им новых значений параметров b (радиусов сфер), моделирующих сферически симметричное распределение атомов углерода в окрестности своих узлов.

Численное интегрирование по объему ω_i ячеек при решении системы (1)–(6) выполнялось по 14 лучам, направленным на четыре ближайших узла, и вдоль трех координатных осей в обоих направлениях.

В качестве примера на рис. 2–7 графически представлены найденные решения унарных функций для наночастиц двух размеров ($L = 3$; $L = 15$) в интервале безразмерных температур от $\theta = 0,2$ до $\theta = 0,8$. В табл. 4, 5 записаны результаты расчета радиусов b_l сфер в за-

висимости от номера координационной сферы l при различных значениях температуры θ и размеров L наночастицы.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что при низкой температуре $\theta = 0,02$ и малом размере наночастицы ($L = 3$) радиусы b_l сфер, характеризующие область локализации распределения атомов углерода в окрестности узлов решетки, имеют малые значения (по сравнению с параметрами решетки $a = 1,12$) для центрального узла ($l = 0$) и узлов, принадлежащих всем координационным сферам ($l = 1, 2, 3$). Их значения, а также смещения центров плотности распределения атомов углерода (рис. 2, 3) незначительно увеличиваются при возрастании номера l координационных сфер.

При трехкратном увеличении температуры ($\theta = 0,06$) распределение плотности вблизи центрального узла ($l = 0$) и при $l = 2$ (рис. 4) остается локализованным, хотя центр локализации распределения плотности при $l = 2$ сместился из узла решетки вдоль всех трех осей ($x = 0,157$, $y = -0,137$, $z = -0,157$). Из вида унарных функций распределения при $l = 3$ (рис. 5) следует, что периферийный атом углерода уже не удерживается возле узла регулярной алмазной решетки, поскольку плотность распределения этого атома на границе элементарной ячейки имеет конечные значения. Это естественно интерпретировать как плавление поверхности наночастицы, связанное с поверхностной реструктуризацией, которая проявляется в эксперименте как явление графитизации поверхности нанообъекта, внутри которого наблюдается алмазоподобное распределение атомов углерода.

Таблица 4

Зависимость радиусов b_l от температуры θ и номера l координационных сфер при $L = 3$

θ	l					ϵ
	0	1	2	3		
0,02	0,024	0,023	0,027	0,031	$1,78 \cdot 10^{-4}$	
0,04	0,035	0,046	0,364	0,424	$0,141 \cdot 10^{-4}$	
0,06	0,089	0,242	0,420	0,576	$1,176 \cdot 10^{-4}$	

Таблица 5

Зависимость радиусов b_l от температуры θ и номера l координационных сфер при $L = 15$

θ	l								ϵ
	0	2	4	6	8	10	12		
0,05	0,041	0,041	0,041	0,076	0,126	0,221	0,789	$1,377 \cdot 10^{-4}$	
0,06	0,046	0,046	0,046	0,047	0,192	0,225	0,235	$1,319 \cdot 10^{-4}$	
0,08	0,663	0,667	0,669	0,676	0,687	0,695	0,706	$4,697 \cdot 10^{-4}$	

При температуре $\theta = 0,07$ сходимость итерационного процесса при решении системы (1)–(6) сильно ухудшилась, а вид функций распределения указывает на делокализацию распределения атомов во всем объеме наночастицы, что следует рассматривать как фазовый переход кристалл – жидкость.

Из табл. 5 для наночастицы с $L = 15$ видно, что при температуре $\theta = 0,06$ распределение

всех атомов локализовано вблизи незначительного смещенных центров распределения плотности, например, при $l = 10$ (рис. 6, 8) смещение $\Delta r \approx 5,4 \cdot 10^{-4}$.

При температуре $\theta = 0,08$ распределение всех атомов наночастицы уже делокализовано, при этом имеются каналы, вдоль которых возможен обмен атомами между соседними ячейками (рис. 7, 9).

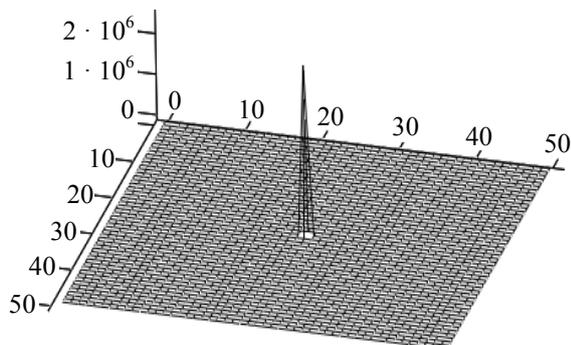


Рис. 2. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 3$, $\theta = 0,02$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 0$: $x = 0, y = 0, z = 0$

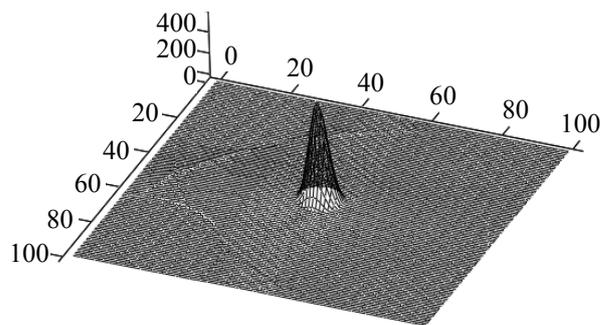


Рис. 5. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 3$, $\theta = 0,06$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 3$: $x = 0,297, y = 0, z = 0$

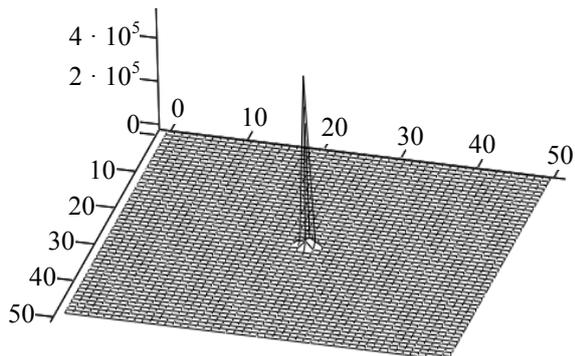


Рис. 3. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 3$, $\theta = 0,02$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 3$: $x = 1,2 \cdot 10^{-3}, y = 0, z = 0$

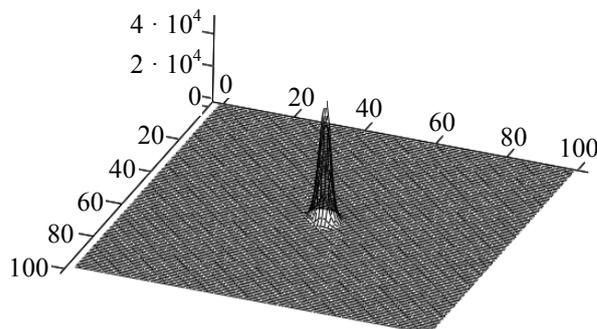


Рис. 6. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 15$, $\theta = 0,06$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 10$: $x = -3,197 \cdot 10^{-4}, y = 3,2 \cdot 10^{-4}, z = 3,197 \cdot 10^{-4}$

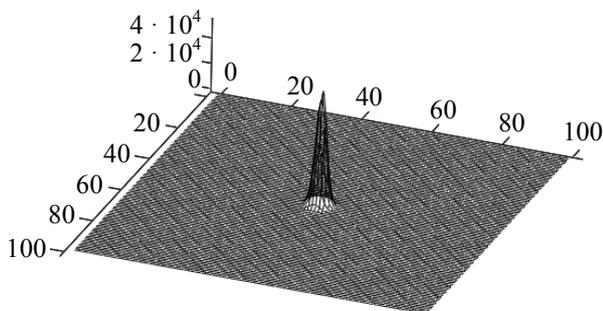


Рис. 4. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 3$, $\theta = 0,06$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 2$: $x = 0,157, y = -0,137, z = -0,157$

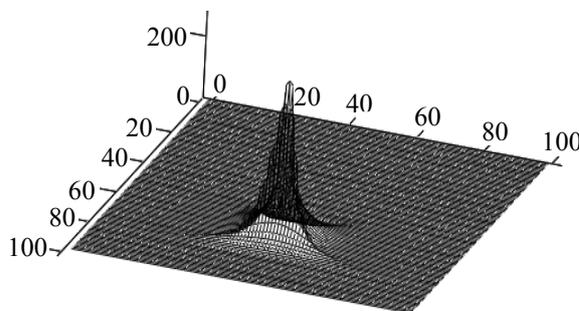


Рис. 7. График функции $\hat{F}_{11}(x, y, 0)$ при $L = 15$, $\theta = 0,08$ и значения координат центра распределения плотности при $l = 10$: $x = 3,16 \cdot 10^{-4}, y = -0,059, z = -0,012$

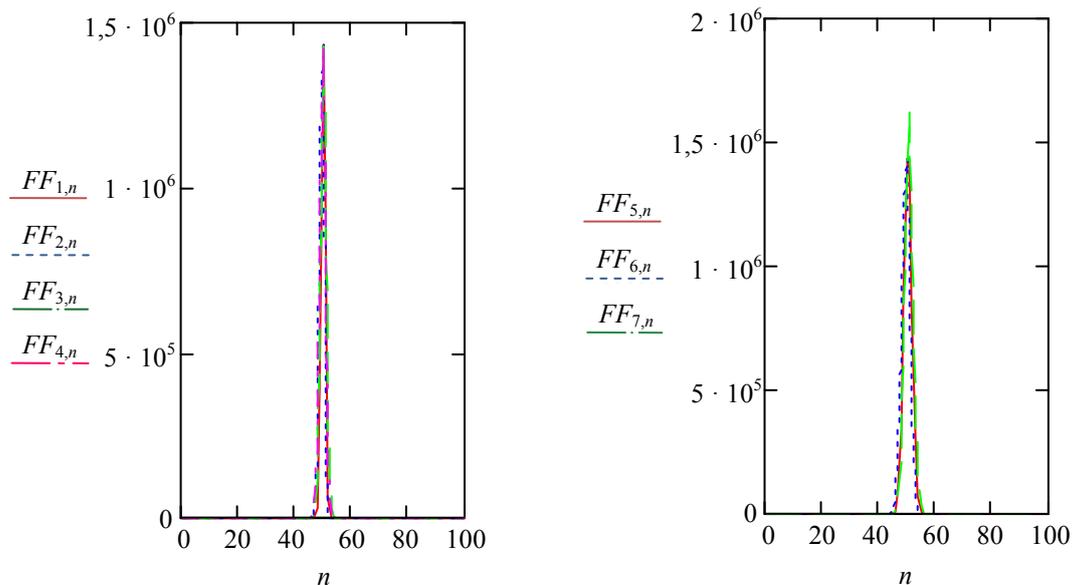


Рис. 8. Профили унарной нормированной функции распределения $\hat{F}_{11} = FF_{k,n}$ для семи направлений ($k = 1, 2, \dots, 7$), соответствующих четырем отрезкам, соединяющим вершины куба, и трем отрезкам, совпадающим с тремя координатными осями системы, элементарной ячейки ГКЦ решетки, начало которой совпадает с центром этой ячейки ($\theta = 0,06, L = 15, l = 10$)

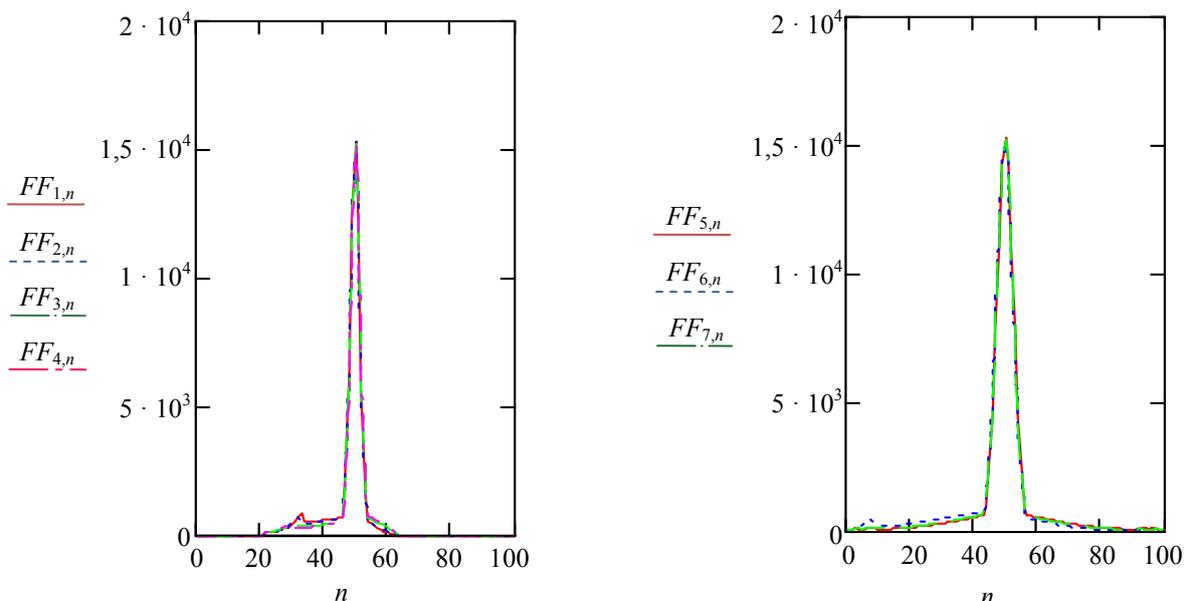


Рис. 9. Профили унарной нормированной функции распределения $\hat{F}_{11} = FF_{k,n}$ для семи направлений ($k = 1, 2, \dots, 7$), соответствующих четырем отрезкам, соединяющим вершины куба, и трем отрезкам, совпадающим с тремя координатными осями системы, элементарной ячейки ГКЦ решетки, начало которой совпадает с центром этой ячейки ($\theta = 0,08, L = 15, l = 10$)

Заключение. Компьютерная реализация численного решения системы интегральных уравнений для ячеечных средних потенциалов, используемых для расчета унарных функций распределения атомов углерода, позволила изучить при разных температурах зависимости характеристик микроструктуры сферических наночастиц разных размеров от номера координатных сфер, образующих эти наночастицы. Показано, что при низких температурах

макроструктура наночастиц является решеточной, при этом внутренние атомы и атомы, находящиеся вблизи границ наночастиц, локализованы в окрестности узлов практически регулярной алмазной решетки. Однако при увеличении температуры среднеквадратичные отклонения атомов из узлов регулярной решетки возрастают, что приводит к возникновению поля смещений центров распределения унарной микроразности, описывающего пространст-

венную релаксацию алмазной решетки, и появлению тенденции к делокализованному распределению атомов углерода преимущественно в приповерхностной области сферических наночастиц. Дальнейший рост температуры ведет к постепенному проникновению «делокализации» в направлении к центру наночастицы, что при соответствующей температуре вызывает ее плавление, при котором делокализованы уже все внутренние атомы наночастицы. Температура плавления наночастиц, полученная таким образом, оказывается меньше температуры

плавления макроскопического кристалла алмаза и она зависит от размера наночастиц.

Исследования проведены в соответствии с «Координационным планом работ, выполняемых в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, РФ) с участием организаций и учреждений Республики Беларусь в 2016 г.». Автор благодарен главному научному сотруднику лаборатории теоретической физики (ОИЯИ) доктору физико-математических наук В. Б. Приезжеву за рекомендации, высказанные при обсуждении проведенных исследований.

Литература

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб., 1993. 242 л.
2. Наркевич И. И., Квасов Н. Т., Козич Е. Ю. Двухуровневое молекулярно-статистическое изучение структуры и термодинамических характеристик однородных макроскопических систем и сферических наночастиц // Труды БГТУ. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 61–65.
3. Бокун Г. С. Алгоритмизация двухуровневого молекулярно-статистического подхода для расчета параметров кристаллических наночастиц со структурой алмазной решетки // Труды БГТУ. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 71–75.

References

1. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk* [Molecular-statistical theory of the non-homogeneous condensed matter. Doct. Diss.]. St. Petersburg, 1993. 242 p.
2. Narkevich I. I., Kvasov N. T., Kozich E. Yu. Two-level molecular-statistical description of the structure and thermodynamic characteristics of homogeneous macroscopic systems and spherical nanoparticles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 61–65 (In Russian).
3. Bokun G. S. The algorithmization of the two-level molecular-statistical approach for calculation of parameters of crystal nanoparticles with diamond lattice. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 71–75 (In Russian).

Информация об авторах

Бокун Георгий Станиславович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gBokun@mail.ru

Наркевич Иван Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: inarkevich@mail.ru

Information about the authors

Bokun George Stanislavovich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gBokun@mail.ru

Narkevich Ivan Ivanovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: inarkevich@mail.ru

Поступила 20.12.2016