

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Наркевич И.И.*, Фарафонтова Е.В., Унучек К.С.

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

* narkevich@belstu.by

Введение. Для теоретического описания характеристик отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий учесть неоднородное распределение средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых изменяются вблизи границ наночастиц по отношению к их размерам в макроскопически однородных кристаллических системах. При этом используется F_{11} -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Поэтому количество микроячеек M превышает число частиц, так что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их распределения по объему отражает макроскопическую неоднородность наночастицы.

Равновесные функции распределения атомов или молекул вблизи узлов решетки и равновесное поле чисел заполнения n_p объемов ω_p микроячеек находятся в результате решения соответствующей вариационной задачи [3] с помощью приближенного статистического выражения для функционала свободной энергии наночастицы с неоднородным распределением поля плотности $\rho_i = n_i / \omega_i$ [4]:

$$F(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = \theta \sum_{i=1}^M \left(n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{n_i}{2} \ln(\omega_i Q_i) \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$, Q_i – нормировочный множитель унарной функции.

1. Использование усредненного потенциала Леннард – Джонса в качестве аппроксимирующей формулы для потенциалов средних сил. В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет функции \hat{F}_{11} заменить на вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением внутри сфер с радиусами b_i , центры которых совпадают с узлами решетки. Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i молекул от узлов были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* [4]:

$$\sigma_i = \int_{\omega_i} r^2 \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \sqrt{\frac{3}{5}} b_i, \quad \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{p}_i) \right\}, \quad Q_i = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{p}_i) \right\} d\omega_i. \quad (2)$$

Здесь $\beta = 1/\theta$, φ_{ij} – потенциалы средних сил, \vec{p}_i – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i , $A_i = 1/Q_i$.

Вспомогательная функция \hat{F}_{11}^* позволяет аналитически усреднить по объему сферы b_i потенциал Леннарда – Джонса $\Phi(r)$ с параметрами σ и ϵ , который используем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\epsilon$, далее звездочки опускаем) [4]:

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

Здесь $E(r-d)$ – функция Хевисайда учитывает тот факт, что молекулы не могут находиться на расстояниях меньше, чем параметр обрезания d (в расчетах он принимался равным 0,9).

Пределы интегрирования r_1 и r_2 для координаты r зависят от соотношения между расстоянием ρ и параметрами b, d .

Выражения (3) позволяют рассчитывать унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ и решать систему интегральных уравнений (2) относительно параметров b_i , определяющих среднеквадратичные отклонения σ_l ($\sigma_l = \sqrt{3/5b_l}$), в ячейках принадлежащих сферам с номерами l ($l = 1, 2, \dots, 6$).

2. Результаты численного расчета параметров наночастицы с неоднородным заданным профилем чисел заполнения микроячеек. Система (2)–(3) решалась методом итераций для сферической наночастицы, содержащей 86 узлов, принадлежащих шести координационным сферам ($l = 6$). Для заданного профиля чисел заполнения n_l (рисунок 1) при температуре $\theta = 0,4$ и параметра решетки $R = 1,12$ выполнены расчеты параметров микроструктуры наночастицы, которые приведены в таблице для трех итераций ($i = 1, 7, 8$). На рисунке 2 изображены профили сечений унарных функций распределения молекул в центральной микроячейке ($l = 0$) и микроячейках, принадлежащих шести координационным сферам ($l = 1, 2, \dots, 6$), которые получены после восьмой итерации. Соответствующая им зависимости среднеквадратичных отклонений σ_l от радиусов R_l сфер, представлена на рисунке 1.

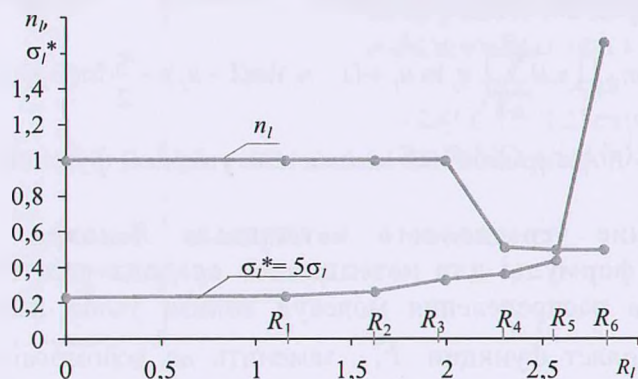


Рисунок 1. Зависимости чисел n_l и отклонений σ_l^* для кристаллической наночастицы из $M = 87$ узлов, имеющей шесть координационных сфер с номерами l при $\theta = 0,4$

Таблица. Значения параметров унарных функций \hat{F}_{11} наночастицы

l	nl	Отклонения σ_l			Сомножитель Ql			Смещения Δr_l узлов		
		i = 1	i = 7	i = 8	i = 1	i = 7	i = 8	i = 1	i = 7	i = 8
0	0,99	0,060	0,060	0,060	$2,559 \cdot 10^1$ 2	$6,071 \cdot 10^1$ 1	$5,913 \cdot 10^{11}$	0	0	0
1	0,99	0,060	0,080	0,080	$1,517 \cdot 10^1$ 2	$5,699 \cdot 10^9$	$4,261 \cdot 10^9$	$2,827 \cdot 10^{-3}$	0,018	0,015

2	0,99	0,089	0,112	0,116	$4,467 \cdot 10^8$	$3,427 \cdot 10^7$	$2,766 \cdot 10^7$	0,028	0,033	0,034
3	0,99	0,120	0,246	0,253	$6,509 \cdot 10^6$	$4,261 \cdot 10^4$	$3,378 \cdot 10^4$	0,050	0,119	0,124
4	0,95	0,179	0,249	0,259	$5,364 \cdot 10^4$	$1,768 \cdot 10^3$	$1,655 \cdot 10^3$	0,077	0,160	0,156
5	0,50	0,247	0,268	0,279	$6,682 \cdot 10^3$	475,796	430,267	0,101	0,153	0,154
6	10^{-3}	0,478	0,499	0,493	$2,276 \cdot 10^3$	101,818	95,595	0,073	0,294	0,297

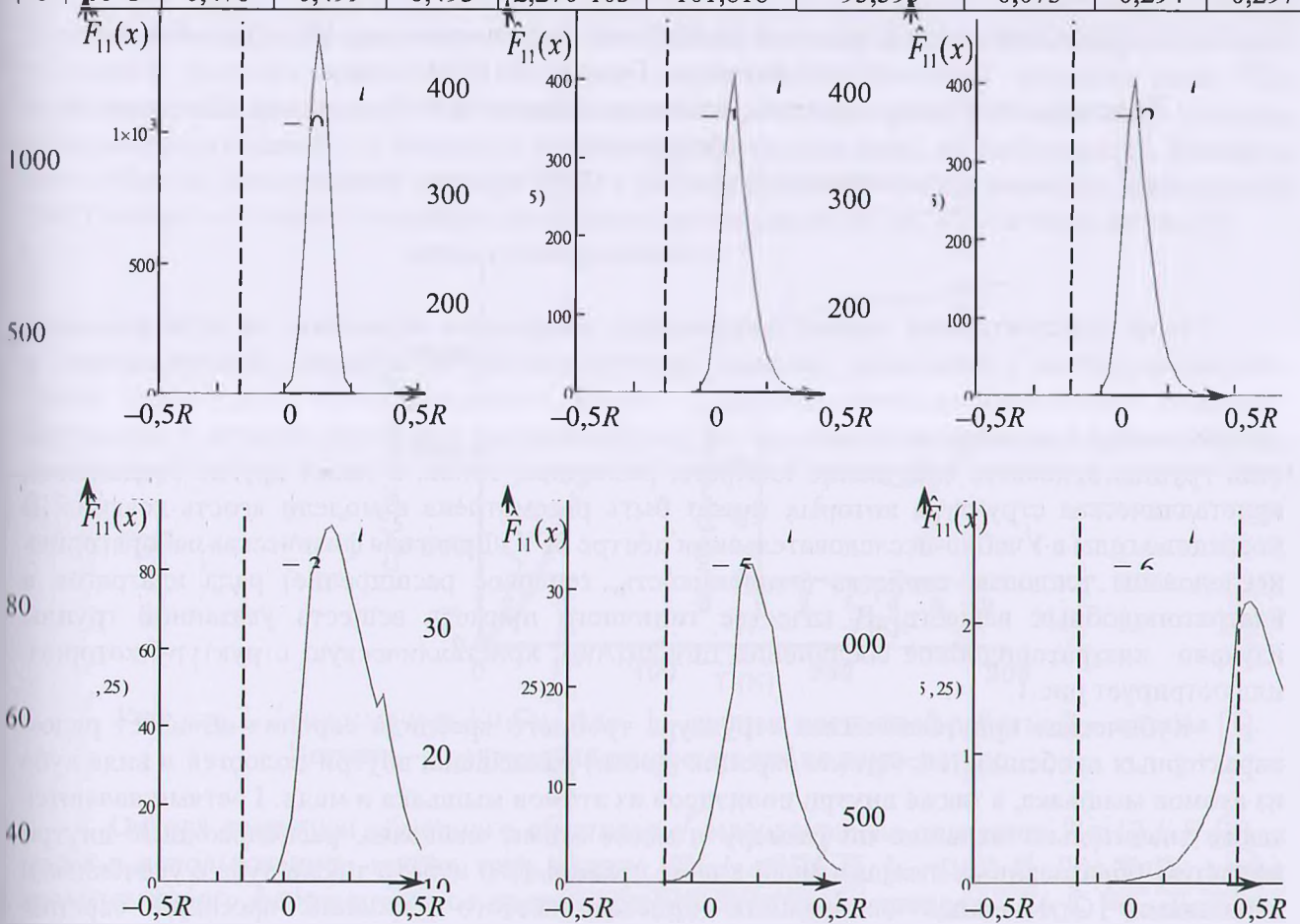


Рисунок 2. Зависимость профилей унарных функций \hat{F}_{11} узлов наночастицы от номера l координационной сферы

Из рисунка 2 видно, что совершенно симметричный профиль унарной функции в центральной ячейке ($l = 0$) постепенно деформируется по мере увеличения номера l координационной сферы ($l = 1, 2, \dots, 6$). При этом максимумы функций сдвигаются вправо, что соответствует смещению узлов решетки наночастицы в радиальном направлении, а среднеквадратичные отклонения молекул от новых положений узлов постепенно увеличиваются так, что при $l = 6$ часть унарной функции оказывается за пределами примитивной недеформированной ячейки.

[1] I. I. Narkevich. Phys. 112 A. 167 (1982)

[2] L. A. Rott, V. S. Vikhrenko. Fortschr. Phys. 23, 3. 133 (1975).

[3] И. И. Наркевич, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко. V Конгресс физиков Беларуси: сб. науч. труд, 27–30 окт. 2015., Минск, 24 (2015)

[4] И. И. Наркевич, Е. В. Фарафентова. Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 22–25 нояб. 2016 г., Минск, 2, 207 (2016)