

ФИЗИКА PHYSICS

УДК 531.19; 538.911

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. А. Кулеш, А. А. Рогач
Белорусский государственный технологический университет

КОМПЛЕКСНЫЙ СТАТИСТИКО-ВАРИАЦИОННЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ «КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА – ОДНОРОДНАЯ ГАЗОВАЯ СРЕДА»

В работе используется ранее разработанная методика решения системы статистических интегральных уравнений и соотношений, которые определяют структурные и термодинамические характеристики неоднородных молекулярных систем. Эти уравнения получены в рамках двухуровневого статистического метода, который базируется на методе коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), методе условных коррелятивных функций Ротта и методе термодинамических функционалов плотности.

Используемая замкнутая система интегральных уравнений устанавливает связь между микроскопическими параметрами системы взаимодействующих частиц (атомов или молекул) и макроскопическими характеристиками кристаллических наночастиц, находящихся в равновесии с газообразной окружающей средой, т. е. в гетерогенной системе кристалл – газ при температуре ниже температуры тройной точки. При решении этой системы радиальный профиль плотности в межфазной области аппроксимируется с помощью функции, содержащей три параметра и гиперболический тангенс. Один из параметров находится из условия равновесия жидкой либо газообразной среды с исследуемой кристаллической сферической наночастицей, а два других являются вариационными параметрами при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала гетерогенной системы.

В статье реализована методика вариационного расчета профиля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с газообразной средой при температуре ниже тройной точки, а также установлена корреляция между структурой и термодинамическими характеристиками кристаллических наночастиц с учетом пространственной релаксации решетки на их границе с окружающей газовой средой.

Ключевые слова: двухуровневый статистический метод, вариационный метод, потенциал средних сил, гетерогенная система, наночастица, поле плотности.

Для цитирования: Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Кулеш А. А., Рогач А. А. Комплексный статистико-вариационный расчет термодинамических и структурных характеристик гетерогенной системы «кристаллическая наночастица – однородная газовая среда» // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2021. № 2 (248). С. 33–40.

I. I. Narkevich, E. V. Farafontova, A. A. Kulesh, A. A. Rogach
Belarusian State Technological University

COMPREHENSIVE STATISTICAL-VARIATIONAL CALCULATION OF THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HETEROGENEOUS SYSTEM «CRYSTALLINE NANOPARTICLE – HOMOGENEOUS GASEOUS ENVIRONMENT»

In this paper we used the procedure developed before for solution of system of statistical equations, and formula, determining structural and thermodynamic characteristics of inhomogeneous molecular systems. These equations were derived within two-level statistical approach, based on Bogolubov – Born – Green – Kirkwood – Ivon correlation function method (BBGKI), Rott condition correlative function method and thermodynamic density functionals method.

The used closed system of integral establishes connection between microscopic system parameters of interacting particles (atoms or molecules) and macroscopic characteristics of crystalline nanoparticles in equilibrium with a gaseous environment, i.e., in a heterogeneous crystal – gas system at a temperature

below the triple temperature point. When solving this system, the radial density profile in the interphase region is approximated using a function containing three parameters and a hyperbolic tangent. One of the parameters is found from the condition of equilibrium of a liquid or gaseous medium with the investigated crystalline spherical nanoparticle, and the other two are variation parameters while solving the variational problem of finding the minimum of the large thermodynamic potential of a heterogeneous system.

The article implements a method for the variational calculation of the density profile in the vicinity of a spherical crystalline nanoparticle in equilibrium with a gaseous medium at a temperature below the triple point, and also establishes a correlation between the structure and thermodynamic characteristics of crystalline nanoparticles, taking into account the spatial relaxation of the lattice at their boundary with the surrounding gas environment.

Key words: two-level statistical method, variation method, potential of average forces, heterogeneous system, nanoparticle, density field.

For citation: Narkevich I. I., Farafontova E. V., Kulesh A. A., Rogach A. A. Comprehensive statistical-variational calculation of thermodynamic and structural characteristics of heterogeneous system «crystalline nanoparticle – homogeneous gaseous environment». *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2021, no. 2 (248), pp. 33–40 (In Russian).

Введение. В данной работе анализируются разные методы теоретического описания структуры и термодинамических характеристик неоднородных молекулярных систем, в частности малых капель [1, 2], что необходимо для развития теории нуклеации и кристаллических наночастиц, актуальность изучения которых обусловлена тем обстоятельством, что в настоящее время интенсивно разрабатываются экспериментальные способы получения композиционных наноматериалов, обладающих уникальными свойствами [3]. Для их описания используется метод термодинамических функционалов плотности совместно с методами коррелятивных функций в различных приближениях. Например, в работе [1] при расчете профиля плотности в системе жидкость – пар с плоской и сферической поверхностями раздела фаз использовалось приближение случайной фазы. Оно предполагает локальное описание в приближении жестких сфер для учета вклада, связанного с силами отталкивания, и нелокальное описание вклада дальнедействующих сил притяжения (без учета бинарных корреляций). В этом случае интегральное уравнение для профиля плотности сферически симметричной системы имеет следующий вид [2, 4]:

$$\mu_h[\rho(r)] - \mu + \int_V \rho(r') w(|r - r'|) = 0. \quad (1)$$

Здесь используются следующие обозначения: $\mu_h[\rho]$ – химический потенциал системы жестких сфер, для которого используется формула Карнахана – Старлинга [4]; $\rho(r)$ – профиль плотности числа частиц сферически симметричной системы жидкость – пар; μ – химический потенциал изучаемой системы; $w(r)$ – дальнедействующая часть межмолекулярного потенциала взаимодействия; интегрирование проводится по объему системы V .

С помощью уравнения (1) в работах [1, 2] решена задача по отысканию равновесного профиля плотности для малых капель с сильно искривленной поверхностью раздела, что представляет особый интерес в теории гомогенной нуклеации.

Показано, что в случае малых капель даже в ее центральной части свойства объемной жидкой фазы не достигаются в полной мере, причем степень отклонения зависит от температуры и размера сферических капель [1]. Этот результат является следствием самоперекрывания поверхностного слоя между двумя флюидными (текучими) фазами (жидкость – газ).

Что касается теоретического описания кристаллических наночастиц, то возникает дополнительное препятствие, так как фазовый переход происходит между двумя фазами разной структуры. В кристаллической наночастице имеет место ближний и дальний порядок, а в окружающей среде (жидкой либо газовой) только ближний порядок. Следовательно, коррелятивные функции, описывающие микроструктуру сосуществующих фаз, радикально отличаются по разные стороны от поверхностного слоя. В кристаллической наночастице одночастичная (унарная) функция распределения атомов или молекул имеет центры локализации в окрестности узлов соответствующей кристаллической решетки, а в окружающей наночастицу жидкой или газообразной объемной фазе она одинакова по всему объему. Для описания таких систем можно использовать двухуровневый статистический метод [5, 6], в котором весь объем V гетерогенной двухфазной системы разделяется на элементарные микроячейки объемами ω , центры которых образуют кристаллическую решетку, совпадающую с решеткой соответствующего монокристалла с тепловыми вакансиями. Параметры этой решетки в объеме наночастицы могут отличаться от параметров решетки монокристалла, особенно вблизи границы раздела между кристаллической наночастицей и окружающей ее флюидной средой. Поэтому при переходе от подхода, который в результате варьирования большого термодинамического потенциала Ω привел к интегральному уравнению (1) для искомого радиального поля плотности $\rho(r)$ малых капель, оказалось необходимым интегрирование

по всему объему V изучаемой гетерогенной системы заменять на интегрирование по объемам ω_i элементарных ячеек с последующим суммированием по индексу i , который изменяется от $i = 0$ в центре наночастицы до значения M , равного числу элементарных микроячеек для всей изучаемой системы ($V = \sum_{i=1}^M \omega_i$). При этом интегральное урав-

нение, соответствующее уравнению (1), записывается не для искомого радиального профиля плотности $\rho(r)$, т. е. одночастичной функции распределения в методе Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), а для потенциалов средних сил модифицированного метода условных распределений Ротта. Эти потенциалы определяют одночастичные (унарные) и двухчастичные (бинарные) функции, описывающие распределение реальных атомов или молекул (частицы сорта a) и гипотетическое распределение фиктивных частиц (частицы сорта v), которые как бы находятся в вакантных ячейках (тепловые вакансии в кристаллах) и не взаимодействуют между собой и с реальными атомами или молекулами изучаемой системы.

Полученное в диссертации [5] интегральное уравнение для потенциалов средних сил однокомпонентной системы запишем в следующем виде:

$$e^{-\frac{\Phi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_i\})}{kT}} = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i} \int_{\omega_j} e^{-\frac{\Phi(\bar{q}_i - \bar{q}_j)}{kT}} \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_j, \{n_i\}) d\bar{q}_j + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i} \int_{\omega_j} e^{-\frac{\Phi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_i\})}{kT}} \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i, \{n_i\}) d\bar{q}_i. \quad (2)$$

Здесь $\Phi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_i\})$ означает, что потенциал Φ_{ij} является функцией координат реальной частицы с радиус-вектором q_i в микроячейке объемом ω_i и функционалом от дискретного поля одноячеечных чисел заполнения n_i этого объема реальной частицей; n_{ij}^{aa} и n_{ij}^{av} – двухъячеечные числа заполнения пар ячеек ω_i и ω_j , учитывающие бинарные корреляции между частицами системы; $\Phi(|\bar{q}_i - \bar{q}_j|)$ – парный потенциал взаимодействия двух реальных частиц (в расчетах данной работы это потенциал Леннарда-Джонса); $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_j, \{n_i\})$ либо $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i, \{n_i\})$ – вспомогательные одночастичные функции распределения реальных частиц в объемах соответствующих микроячеек, которые нормированы на единицу (на это указывает значок « \wedge » над буквой F_{11} ; нижние индексы возле буквы F указывают на описание в первом приближении метода условных распределений, при котором учитываются только те состояния системы N частиц, когда в любой микроячейке малого размера находится не более одной реальной частицы).

С помощью интегрального уравнения (2) ранее были получены приближенные статистические

выражения для внутренней энергии U , энтропии S , свободной энергии $F = U - TS$ и большого термодинамического потенциала $\Omega = F - \mu \sum n_i$, которые являются функционалами дискретного поля чисел заполнения n_i , определяющего соответствующее поле искомой плотности $\rho(\bar{r}_i) = n_i / \omega_i$. Конкретные выражения всех функционалов приведены в основной части статьи.

Для определения равновесного поля плотности нужно интегральное уравнение (2) решать совместно с условием экстремальности потенциала Ω , выполнив варьирование $\Omega\{n_i\} = F\{n_i\} - \mu \sum_{i=1}^M n_i$ по полю чисел заполнения n_i :

$$\delta\Omega = 0 \Rightarrow \frac{\delta F\{n_i\}}{\delta n_i} - \mu = 0. \quad (3)$$

Варьирование большого термодинамического потенциала Ω и решение системы (2) в данной работе выполнялось численно с помощью компьютерной программы, разработанной с использованием пакета MathCad.

Исходная замкнутая система уравнений для потенциалов средних сил. Ранее в работах [7, 8] была изложена методика расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц с использованием двухуровневого статистического метода [5, 6]. Он представляет собой симбиоз метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Ротта [9] и метода термодинамических потенциалов, которые в случае неоднородных систем являются функционалами поля плотности среды. В двухуровневом статистическом методе учитывается неоднородное распределение чисел заполнения n_i молекул по микроячейкам объемами ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$), на которые, согласно методу условных распределений Ротта, мысленно разделен весь объем V системы. Эти ячейки образуют гипотетическую кристаллическую решетку в случае флюидных (газообразных либо жидких) сред и реальную – в случае кристаллических. Форма и размеры микроячеек претерпевают изменения вблизи границы кристаллической наночастицы с окружающей газообразной средой, т. е. наблюдается пространственная релаксация реальной кристаллической решетки в объеме наночастицы. В первом приближении, в соответствии с идеей метода условных распределений, микроячейки могут содержать не более одной частицы либо быть с определенной вероятностью вакантными, так что числа заполнения n_i удовлетворяют условию: $0 \leq n_i \leq 1$.

В двухуровневом статистическом методе поле плотности в системе с наночастицей задается соответствующим радиальным полем чисел заполнения n_i ячеек, принадлежащих координационным сферам с номерами p ($p = 1, 2, \dots, P$), центры

которых совпадают с центром сферической кристаллической наночастицы в окружающей ее газовой среде.

В процессе реализации основной идеи двухуровневого статистического метода была ранее получена замкнутая система интегральных уравнений для двухъячеечных потенциалов φ_{ij} средних сил, которые описывают взаимодействие выделенной молекулы конденсированной неоднородной среды в ячейке ω_i с другими молекулами, статистически распределенными в ячейках ω_j . Следовательно, потенциалы φ_{ij} неоднородной системы являются функциями координат в ячейке ω_i и функционалами от поля всех чисел заполнения n_l , т. е. $\varphi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\})$.

В общем случае для однокомпонентной системы с вакантными ячейками исходное интегральное уравнение (2) для потенциалов средних сил $\varphi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\})$ перепишем в следующем виде [7]:

$$f_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\}) = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i} f_{ij}^{(a)}(\bar{q}_i, \{n_l\}) + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i} f_{ij} \{n_l\}. \quad (4)$$

Здесь используется функционал $f_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\}) = \exp\{-\beta\varphi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\})\}$, а дополнительные функционалы $f_{ij}^{(a)}(\bar{q}_i, \{n_l\})$ и $f_{ij} \{n_l\}$ находятся в результате усреднения, выполняемого с помощью вспомогательных нормированных на единицу унарных функций $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_j)$ и $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i)$ соответственно, $\beta = 1/kT$ – обратная температура:

$$f_{ij}^{(a)}(\bar{q}_i, \{n_l\}) = \int_{\omega_j} \exp\{-\beta\Phi(|\bar{q}_i - \bar{q}_j|)\} \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_j) d\bar{q}_j; \quad (5)$$

$$f_{ij} \{n_l\} = \int_{\omega_i} \exp\{-\beta\varphi_{ij}(\bar{q}_i, \{n_l\})\} \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i) d\bar{q}_i; \quad (6)$$

$$\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i) = \frac{\exp\left\{-\beta \sum_{k \neq i, j} \varphi_{ik}(\bar{q}_i, \{n_l\})\right\} d\bar{q}_i}{\int_{\omega_i} \exp\left\{-\beta \sum_{k \neq i, j} \varphi_{ik}(\bar{q}_i, \{n_l\})\right\} d\bar{q}_i}. \quad (7)$$

В интегральных уравнениях (4) двухъячеечные числа заполнения всевозможных пар ячеек определяются следующими соотношениями [5, 6]:

$$n_{ij}^{aa} \{n_l\} = n_i - n_{ij}^{av} \{n_l\}; \quad (8)$$

$$n_{ij}^{av} \{n_l\} = \frac{1}{2A_{ij}} \left\{ [(n_i - n_j)A_{ij} - 1] + \sqrt{[(n_i - n_j)A_{ij} - 1]^2 + 4n_i(1 - n_j)A_{ij}} \right\}; \quad (9)$$

$$A_{ij} = f_{ij}^{(a)} \{n_l\} - 1; \quad (10)$$

$$f_{ij}^{(a)} \{n_l\} = \int_{\omega_i} f_{ij}^{(a)}(\bar{q}_i, \{n_l\}) \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i) d\bar{q}_i. \quad (11)$$

Функционалы энтропии S , внутренней энергии U , свободной энергии F и большого термодинамического потенциала Ω сферической наночастицы и окружающей ее флюидной среды рассчитываются по следующим формулам:

$$S\{n_p\} = -\sum_{p=1}^P Z_p (n_p \ln n_p + (1 - n_p) \ln(1 - n_p)) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J n_p n_j g_{pj} \ln g_{pj}; \quad (12)$$

$$U\{n_p\} = \sum_{p=1}^P Z_p \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J n_p n_j g_{pj} \Psi_{pj}; \quad (13)$$

$$F\{n_p\} = U\{n_p\} - \theta S\{n_p\}; \quad (14)$$

$$\Omega\{n_p\} = F\{n_p\} - \mu \sum_{p=1}^P Z_p n_p; \quad (15)$$

$$\Psi_{pj} = \int_{\omega_p} \int_{\omega_j} \Phi(|\bar{q}_p - \bar{q}_j|) \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_p) e^{-\Phi(|\bar{q}_p - \bar{q}_j|)/kT} \times \hat{F}_{11}^*(\bar{q}_j) d\bar{q}_p d\bar{q}_j.$$

Здесь Z_p – число узлов, принадлежащих координационной сфере с номером p ; $J = 42$ – число узлов, принадлежащих трем координационным сферам с центрами, совпадающими с центром ячейки ω_p , по узлам которых выполняется суммирование в уравнениях (12), (13); $g_{ij} = n_{ij}/(n_i n_j)$ – аналог радиальной функции для изучаемой гетерогенной системы, представляющей собой совокупность микроячеек, центры которых образуют для молекулярной системы ГЦК решетку.

Методика численного решения замкнутой системы уравнений и ее реализация с помощью модернизированной компьютерной программы.

При использовании замкнутой системы уравнений (4)–(11) для описания гетерогенной системы «кристаллическая наночастица в газобразной макроскопической среде» в работе [7] она была модифицирована таким образом, чтобы можно было ее решать численно с наименьшими затратами компьютерного времени (уравнения (10)–(19) в работе [7]). При выполнении численных расчетов методом итераций все формулы и уравнения были предварительно записаны в безразмерном виде, геометрические размеры в котором определены в единицах линейного параметра σ потенциала Леннард-Джонса, а все величины, имеющие размерность энергии, переписаны в единицах энергетического параметра ϵ этого же потенциала.

В случае сферической наночастицы поле плотности в межфазной области зависит только от радиуса r_p координационной сферы с номером p

относительно центра наночастицы. Следовательно, нужно определить радиальный профиль чисел заполнения $n(r_p)$, который для молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [9], т. е.

$$n(r_p) = a - (a - n_\infty) \operatorname{th}(\kappa \Delta x_p). \quad (16)$$

Здесь a и κ – вариационные параметры; третий параметр n_∞ определяет значения чисел заполнения для однородной жидкой либо газовой среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической наночастицей; в выполненных расчетах $\Delta x_p = r_p - r_{15}$; номер $p = 15$ соответствует границе кристаллической наночастицы, а радиус наночастицы $r_{15} = 4,38$.

Значение радиуса r_{15} приведено в единицах линейного параметра σ потенциала Леннард-Джонса. Например, для аргона $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, так что радиус наночастицы $r_{15} = 1,49 \text{ нм}$.

Формула (16) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость – газ [9]. Поэтому в случае сферической поверхности раздела фаз параметры a и κ здесь рассматриваются в качестве вариационных параметров при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_p\}$ наночастицы как функционала от искомого радиального профиля чисел заполнения n_p и двух вспомогательных профилей.

Первый из них характеризует радиальное смещение узлов Δr_p ГЦК решетки кристаллической наночастицы (пространственная релаксация решетки), а второй – изменение формы унарных функций в ячейках разных координационных сфер с номерами p , описываемое радиусами b_p сфер, определяющих области локализации унарных функций в окрестности узлов решетки.

В пакете MathCad проведена модернизация ранее разработанной компьютерной программы с целью реализации итерационно-вариационного расчета параметров радиального профиля (16), соответствующего минимуму большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_p\}$ для гетерогенной системы «кристаллическая наночастица – однородная газовая среда».

Варьирование функционала $\Omega\{n_p\}$ выполнено численно для разных наборов значений параметров a и κ . На рис. 1 приведены зависимости большого термодинамического потенциала Ω от вариационного параметра a при заданных разных значениях параметра κ и температуре $\theta = kT/\varepsilon = 0,6$, которая соответствует фазовому переходу кристалл – газ со значением $n_\infty = 2 \cdot 10^{-5}$ [5].

Из рис. 1 видно, что абсолютный минимум функционала $\Omega\{n_p\}$ реализуется при значениях параметра κ в интервале от 4 до 5 и, соответственно, при значениях параметра a в интервале от 0,07 до 0,08.

Макроструктура сферической кристаллической наночастицы с неоднородным радиальным профилем плотности (16) описывается дискретными наборами чисел заполнения n_p , среднеквадратичных отклонений σ_p молекул от центров ячеек и радиусов b_p сфер, внутри которых вспомогательные унарные функции F_{11}^* распределения считаются постоянными.

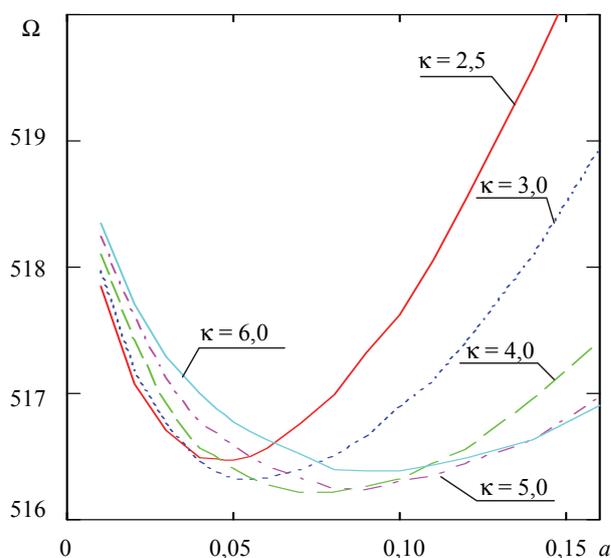


Рис. 1. Зависимости большого термодинамического потенциала Ω от вариационного параметра a при разных значениях параметров κ и $\theta = 0,6$

На рис. 2, а, б представлены результаты расчетов характеристик структуры сферической кристаллической молекулярной наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой при температуре $\theta = 0,6$. Полученные зависимости соответствуют минимуму функционала $\Omega\{n_p\}$, который имеет место при значениях $\kappa \approx 4,5$ и $a \approx 0,075$.

Из рис. 2, а видно, что в случае кристаллической наночастицы с числами заполнения $n \approx 0,999$ на ее границе образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности (например, $n_{16} = 0,095$). При этом в объеме кристаллической наночастицы наблюдается постепенное увеличение среднеквадратичных отклонений σ от значения $\sigma_0 = 0,15$ в центре наночастицы до значения $\sigma_{15} = 0,36$ на ее границе. Одновременно с этим происходит сдвиг узлов ГЦК решетки в радиальном направлении, который описывается зависимостью Δr_p (при $p = 15$ значение $\Delta r_{15} = 0,20$).

В области адсорбционного слоя ($p > 15$) смещения уменьшаются, а при $p > 22$ они становятся отрицательными и постепенно приближаются к нулевым значениям, поскольку в расчетах использовалось граничное условие $\Delta r_{30} = 0$. На рис. 2 величина $q_p = \ln Q_p$, где Q_p – нормирующие множители унарных функций в ячейках координационных сфер с номерами p .

На рис. 3 представлены радиальные относительно центров ячеек профили унарных функций F_{11} , описывающих распределение молекулы в окрестности смещенных узлов ГЦК решетки, которым соответствует значение $l = 50$ для разных значений номеров p координационных сфер.

Первые четыре графика ($p = 0, 5, 10, 15$) описывают распределение молекул, образующих кристаллическую наночастицу ($p = 15$ – ее граница),

а три остальных графика ($p = 20, 26, 30$) описывают распределение молекул в ячейках, относящихся к координационным сферам в газовой среде, окружающей наночастицу.

Видно, что вблизи границы наночастицы, т. е. в адсорбционном слое, при $p = 20$ наблюдается размытое квазикристаллическое распределение молекулы с максимумом функции F_{11} , несколько сдвинутым к центру наночастицы. При $p = 26$ асимметрия увеличилась так сильно, что произошла делокализация функции распределения, т. к. «хвосты» унарной функции вышли за пределы своей элементарной ячейки. Для больших значений номеров p делокализация возрастает и при $p = 30$ унарная функция становится практически постоянной внутри ячейки, что соответствует однородной гомогенной газовой фазе.

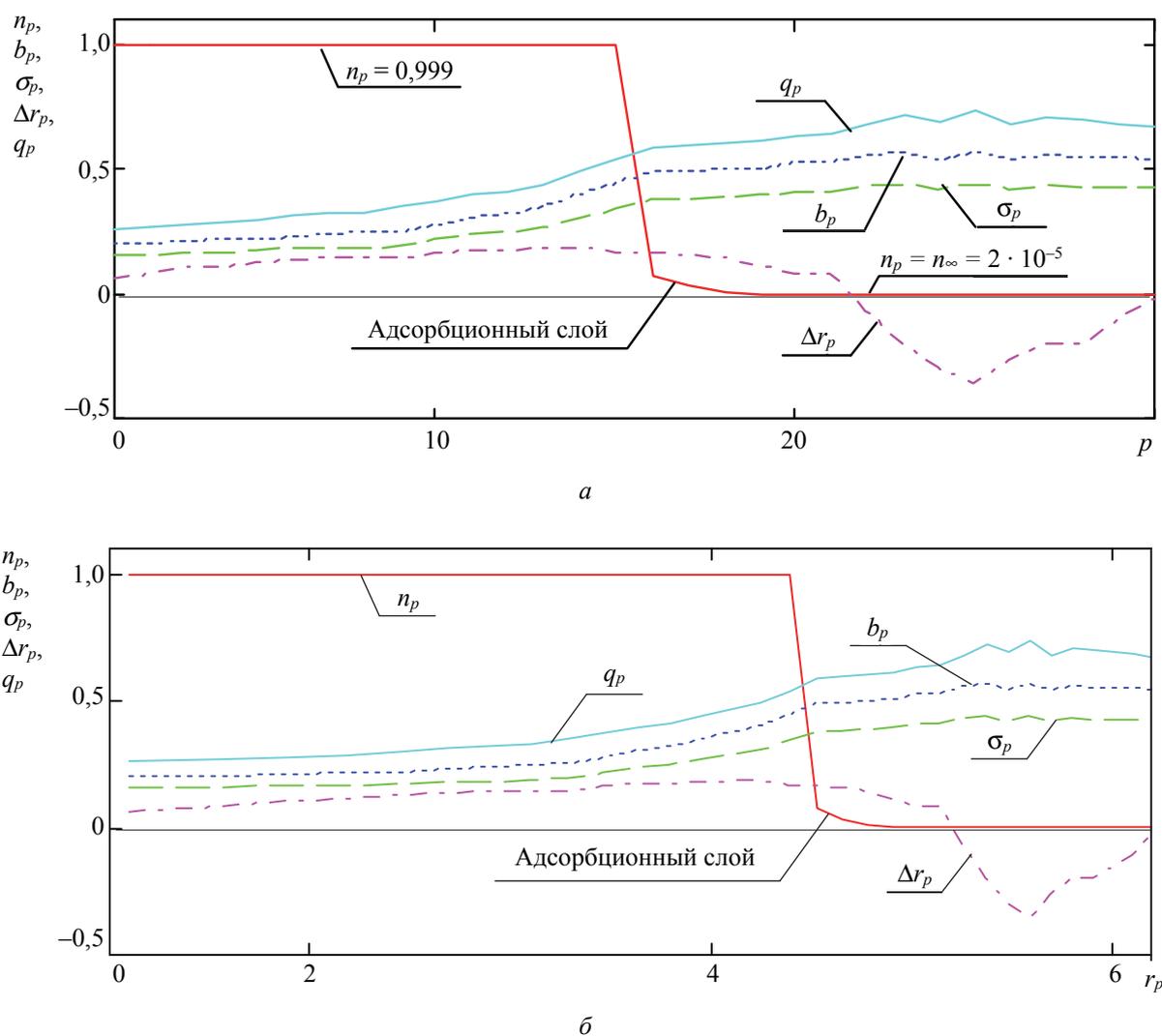


Рис. 2. Радиальный профиль чисел заполнения n_p гетерогенной системы и зависимости радиусов b_p сфер, среднеквадратичных отклонений σ_p , радиальных смещений Δr_p узлов и величин $q_p = \ln Q_p$:
 a – от номеров p координационных сфер наночастицы;
 b – от радиусов r_p координационных сфер наночастицы

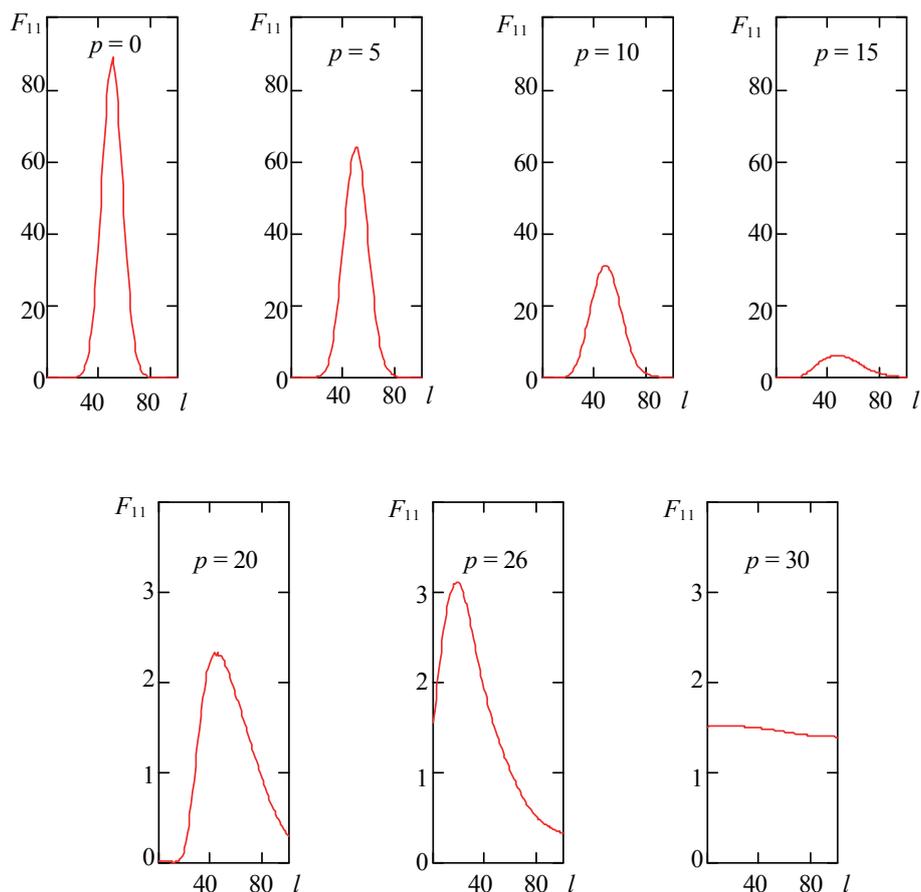


Рис. 3. Радиальные профили унарных функций для разных номеров p координационных сфер

Заключение. Проведена модернизация компьютерной программы с целью определения профиля плотности кристаллических сферических наночастиц в газовой среде с учетом пространственной релаксации параметров ГЦК решетки на их границе.

С помощью программы итерационно-вариационным методом решена система преобразованных

интегральных и алгебраических уравнений для гетерогенной системы, содержащей кристаллическую наночастицу внутри газообразной среды.

В результате рассчитано равновесное поле плотности в межфазной области гетерогенной системы «кристаллическая наночастица – однородная газовая среда» при температуре ниже тройной точки ($\theta = 0,6$).

Список литературы

1. Быков Т. В., Щекин А. К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 164–171.
2. Быков Т. В., Щекин А. К. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны // Неорганические материалы. 1999. Т. 35, № 6. С. 759–763.
3. Берри Р. С., Смирнов В. М. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах // УФН. 2013. Т. 183, № 10. С. 1029–1057.
4. Zeng X. C., Oxtoby D. W. Gas–Liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluids // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94, no. 6. P. 4472–4478.
5. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 1993. 223 с.
6. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.
7. Решение модифицированного интегрального уравнения для потенциалов средних сил и расчет параметров фазовых переходов в гетерогенных системах, содержащих кристаллические наночастицы / И. И. Наркевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. 2020. № 2 (236). С. 48–56.

8. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2019. No. 10 (4). P. 365–376.

9. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.

References

1. Bykov T. V., Shchekin A. K. Thermodynamic Characteristics of a Small Droplet Within the Framework of the Density Functional Method. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloidal journal], 1999, vol. 61, no. 2, pp. 164–171 (In Russian).

2. Bykov T. V., Shchekin A. K. Surface Tension, Tolman Length and Effective Constant of Rigidity of the Surface Layer of a Droplet With a Large Radius of Curvature. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 1999, vol. 35, no. 6, pp. 759–763 (In Russian).

3. Berry R. S., Smirnov V. M. Modeling of Configuration Transitions in Atomic Systems. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Advances in Physical Sciences], 2013, vol. 183, no 10, pp. 1029–1057 (In Russian).

4. Zeng X. C., Oxtoby D. W. Gas – Liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluids. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, no. 6, pp. 4472–4478.

5. 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. 223 p.

6. Narkevich I. I. *Dvukhurovnevyy statisticheskiy metod opisaniya neodnorodnykh sistem. Simbioz metodov korrelyativnykh funktsiy i termodinamicheskikh funktsionalov plotnosti* [Two-level statistical method for describing heterogeneous systems. Symbiosis of methods of correlative functions and thermodynamic functionals of density]. Norderstedt, LAP LAMBERT Academic Publishing RU Publ., 2019. 114 p.

7. Narkevich I. I., Farafontova E. V., Kulesh A. A., Rogach A. A. Solution of the Modified Integral Equation for Medium Force Potentials and Calculation of the Parameters of Phase Transitions in Heterogeneous Systems Containing Crystalline Nanoparticles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2020, no. 2 (236), pp. 48–56 (In Russian).

8. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles. *Nanoscience and Technology: An International Journal*, 2019, no. 10 (4), pp. 365–376.

9. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p.

Информация об авторах

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: narkevich@belstu.by

Фарафонтова Елена Валерьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: farafontova@belstu.by

Кулеш Алексей Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Рогач Алеся Александровна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

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: narkevich@belstu.by

Farafontova Elena Valer'yevna – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: farafontova@belstu.by

Kulesh Aleksey Aleksandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Rogach Alesya Aleksandrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила после доработки 14.04.2021