

И. И. Наркевич, проф., д-р физ.-мат. наук;
 Г. С. Бокун, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
 Н. Т. Квасов, проф., д-р физ.-мат. наук (БГУ, г. Минск);
 К. Ю. Козич, студ.; Д. В. Прокопович, студ. (БГТУ, г. Минск)
inarkevich@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ И ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ НА ПРИМЕРЕ ИКОСАЭДРА

Для исследования структуры и термодинамических характеристик наночастиц будем использовать общие статистические формулы, полученные в рамках двухуровневого молекулярно-статистического

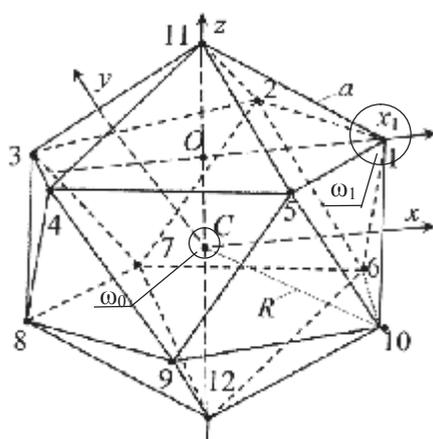


Рисунок 1 – Икосаэдр

подхода [1], который является модификацией метода условных распределений Ротта [2] и используется при описании свойств неоднородных молекулярных систем с помощью потенциалов средних сил. Одночастичные потенциалы, являющиеся функционалами от иско-

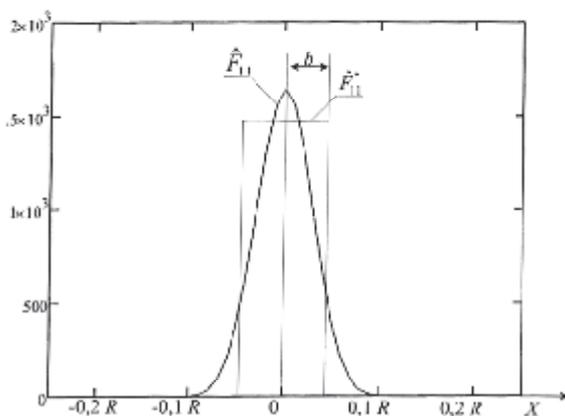


Рисунок 2 – Зависимость функции распределения \hat{F}_{11} от расстояния x при $R=1,12$; R - радиус икосаэдра (рис. 1)

мых полей плотности, определяют вид младших условных функций распределения. Они удовлетворяют достаточно сложной системе интегральных уравнений, решение которой требует выполнения

большого объема численных расчетов. Отсутствие аналитического выражения для этих потенциалов создает непреодолимые трудности для последующего их использования при решении соответствующих вариационных задач [3] по определению, например, радиальных профилей плотности для сферических наночастиц. Дальнейшие возможные аналитические преобразования и последующие численные расчеты будем проводить для кристаллических наночастиц в виде икосаэдров (рис. 1) [4]. В этом случае функции распределения молекул

вблизи узлов решетки имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет получить приближенные аналитические зависимости для среднего одночастичного потенциала, который будем использовать в качестве удобной аппроксимации для потенциалов средних сил φ_{ij} ($i, j = 1, 2 \dots M$ – номера узлов решетки, M – общее число узлов). Для этого нормированные функции \hat{F}_{11} – приближения метода условных распределений, которые имеют резкие пики в окрестности узлов (рис. 2), заменим на функции \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением молекул внутри сфер с радиусами b_i . Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i от узлов решетки были равны для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* :

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

$$\text{где } \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{\rho}_i) \right\}. \quad (2)$$

Здесь $\beta = \theta^{-1}$ – обратная температура; $\vec{\rho}_i$ – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки ω_j , а суммирование проводится по всем узлам решетки. 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 Леннард – Джонса, который запишем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\varepsilon$, далее звездочки

опускаем; σ и ε – параметры потенциала Леннард - Джонса):

$$\Phi(r) = 4(r^{-12} - r^{-6}). \quad (3)$$

Средний потенциал $\varphi(\rho)$ находим путем усреднения (3) с учетом корреляции в расположении двух молекул

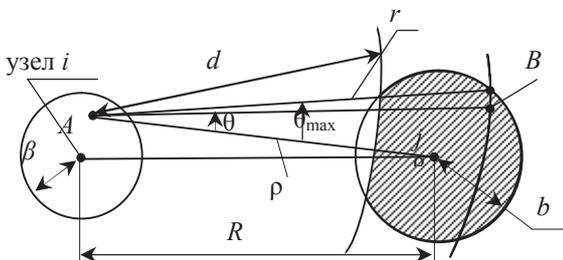


Рисунок 3 – Схема расположения молекул A и B при выполнении усреднения по положениям молекулы B в сфере радиуса b

внутри своих сфер радиусами b и β (рис. 3). Усреднение проводится только по заштрихованной области в ячейке с номером j , т. к. за счет корреляции в распределении этих молекул, они не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d - параметр обрезания, который в дальнейших численных расчетах принимался равным 0,9).

В результате средний потенциал $\varphi(\rho, b, d)$ вычисляется по формуле

$$\varphi(\rho, b, d) = n_{ij} \frac{\int_{V_b} \Phi(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_{ij} \frac{I(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}{V(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}. \quad (4)$$

Здесь n_{ij} - двухячеечные числа заполнения ячеек с номерами i, j ; $E(r-d)$ - единичная ступенчатая функция Хевисайда:

$$E(r-d) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \leq d, \\ 1 & \text{при } r > d. \end{cases} \quad (5)$$

После вычисления в сферической системе определенных интегралов по φ (от нуля до π) и углу θ (от нуля до θ_{\max} , рис. 2), а также неопределенного интеграла по r , получим следующие выражения для $I(r, b, d)$ в числителе и $V(r, b, d)$ в знаменателе формулы (4):

$$I(r, b, d) = 8\pi \left[\frac{1}{r^{10}} \left(\frac{(\rho^2 - b^2)}{20\rho} - \frac{r}{9} + \frac{r^2}{16\rho} \right) - \frac{1}{r^4} \left(\frac{(\rho^2 - b^2)}{8\rho} - \frac{r}{3} + \frac{r^2}{4\rho} \right) \right]; \quad (6)$$

$$V(r, b, d) = -2\pi \left[\frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right]. \quad (7)$$

После подстановки пределов по координате r , которые зависят от соотношения между расстоянием ρ и параметрами b и d , получим аналитические выражения для потенциала $\varphi^*(\rho, b, d) = \varphi(\rho, b, d)/n_{ij}$:

$$\varphi^*(\rho, b, d) = \begin{cases} \frac{I(\rho + b, b, d) - I(\rho - b, b, d)}{\frac{4}{3}\pi b^3} & \text{при } \rho \geq b + d; \\ \frac{I(\rho + b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho + b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d - b < \rho < b + d; \\ \Phi(\rho + b) & \text{при } \rho \leq d - b. \end{cases} \quad (8)$$

При изучении распределения 13 молекул икосаэдра полагаем $n_{ij} \square n_i n_j = 1$ и рассчитываем среднеквадратичное отклонение σ_0 для молекулы в его центральной ячейке ω_0 и аналогичное отклонение σ_1 для молекул, распределенных в двенадцати ячейках ω_i ($i = 1, 2, \dots, 12$), центры которых находятся на расстоянии R от центра икосаэдра. Для этого нужно решить систему двух уравнений:

$$\begin{cases} A_0 \int_{\omega_0} r^2 \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^{12} \varphi_{0i}^* (\rho_i, b_1, d) \right\} d\omega_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} b_0; \\ A_1 r^2 \int_{\omega_1} r^2 \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\varphi_{10}^* (\rho_0, b_0, d) + \sum_{i=2}^{12} \varphi_{1i}^* (\rho_i, b_1, d) \right] \right\} d\omega_1 = \sqrt{\frac{3}{5}} b_1. \end{cases} \quad (9)$$

Наличие аналитических выражений для среднего потенциала позволяет рассчитать с учетом корреляции среднюю энергию двух молекул, распределенных внутри сфер с радиусами β и b (рис. 2):

$$E(R, b, \beta) = \frac{\int_{R-\beta}^{R+\beta} \left(\rho^2 - \frac{\rho^3}{2R} - \frac{(R^2 - b^2)\rho}{2R} \right) \varphi^*(\rho, b, d) d\rho}{\int_{R-\beta}^{R+\beta} \left(\rho^2 - \frac{\rho^3}{2R} - \frac{(R^2 - b^2)\rho}{2R} \right) V(\rho, b, d) d\rho}. \quad (10)$$

С помощью (10) получено выражение для средней энергии икосаэдра с параметрами R, a, b_0, b_1 (a – длина ребра икосаэдра), которая согласно (9) зависит от температуры θ :

$$E^*(R, b_0, b_1, \theta) = \frac{1}{2} \left[12E(R, b_0, b_1) + \sum_{i=2}^{12} E(R_i, b_1, b_1) + E(R_0, b_1, b_0) \right]. \quad (11)$$

Результаты численного решения системы (9) и последующего вычисления средней энергии икосаэдра приведены в таблице 1.

В качестве примера на рисунки 4, 5 изображены профили нормированной унарной функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$, определяющей распределение молекулы вблизи узла в центральной ячейке ω_0 (рисунок 4) и аналогичной функции для молекулы, распределенной вблизи вершины икосаэдра с координатами x_1, y_1, z_1 (рисунок 5), которая является одной из 12 симметрично расположенных его вершин.

Из рисунка 4 видно, что функция распределения \hat{F}_{11} в централь-

ной ячейке симметрична по отношению к осям x, y, z (рис. 1), причем ее профиль при $x = y = z$ значительно уже, чем для $\hat{F}_{11}(x)$, $\hat{F}_{11}(y)$ и $\hat{F}_{11}(z)$.

Таблица 1 - Среднеквадратичные отклонения σ_0, σ_1 и энергия E икосаэдра для разных значений его радиуса R и температуры θ

θ	0			0,3			0,5
R	σ_0	σ_1	E^*	σ_0	σ_1	E^*	Решения не найдены
1,00	0	0	-2,279	Решения не найдены			
1,05	0	0	-7,689				
1,1	0	0	-9,059	0,042 $b_0 = 0,054$	0,131 $b_1 = 0,169$	-6,143	
1,12	0	0	-9,057	0,047 $b_0 = 0,06$	0,120 $b_1 = 0,155$	-7,282	
1,15	0	0	-8,744	0,056 $b_0 = 0,076$	0,124 $b_1 = 0,160$	-7,518	
1,20	0	0	-7,804	0,076 $b_0 = 0,098$	0,149 $b_1 = 0,193$	-6,952	
1,25	0	0	-6,711	0,096 $b_0 = 0,124$	0,184 $b_1 = 0,237$	-6,095	
1,30	0	0	-5,663	0,115 $b_0 = 0,148$	0,224 $b_1 = 0,289$	-5,238	
1,40	0	0	-3,942	Решение не найдено			

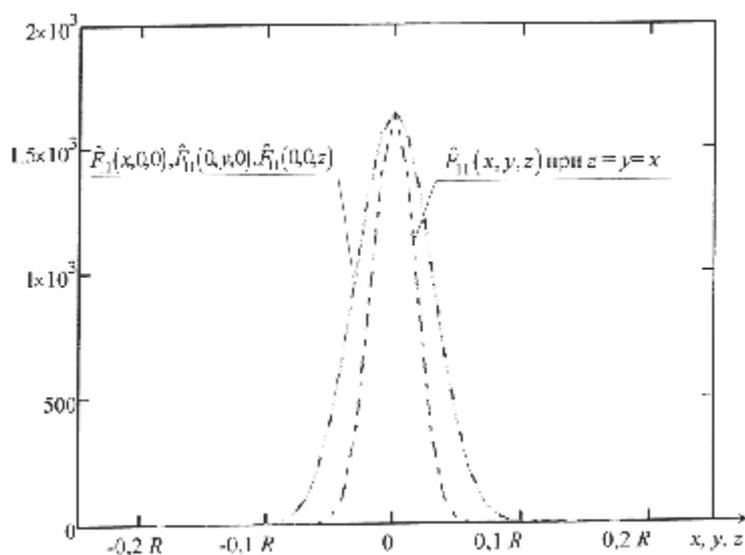


Рисунок 4 – Профили сечений для функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в центральной ячейке ω_0 при $\theta=0,3$ и $R = 1,15$

Все аналогичные профили для функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в ячейке ω_1 , приведенные на рисунке 5, отличаются друг от друга, что указывает на сильно выраженную анизотропию в распределении молекул вблизи 12 периферийных узлов икосаэдра, причем колебания в различных направлениях имеют разные среднеквадратичные отклонения (амплитуды) и разную степень ангармонизма.

Отсутствие решений при температуре $\theta = 0,5$ можно интерпретировать как фазовый переход (при $\theta > 0,3$) кристаллической наночастицы в некоторое другое состояние. В работе [3] для кластера из 13 атомов определена температура плавления, которая оказалась равной 0,58.

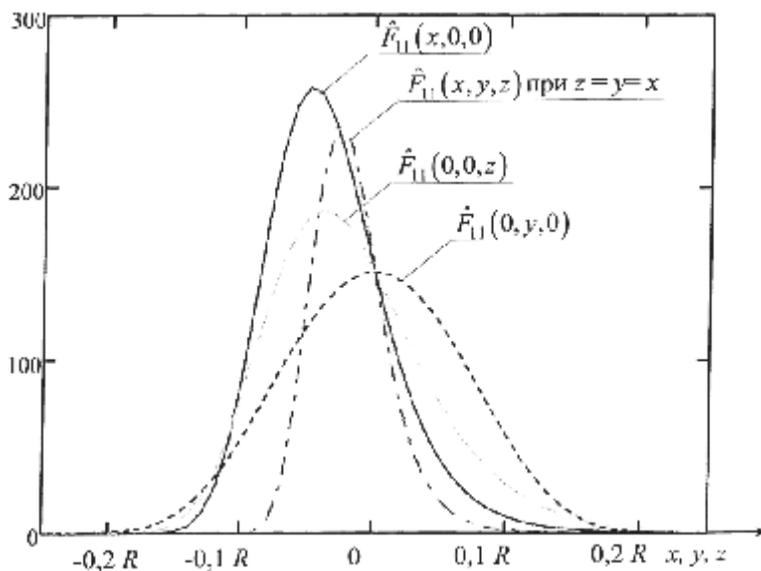


Рисунок 5 – Профили сечений для функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в ячейке ω_1 при $\theta=0,3$ и $R=1,15$

В заключение отметим, что апробированная здесь методика статистического описания структуры наночастицы в форме икосаэдра будет использована в дальнейшем при описании углеродных наночастиц разных размеров и при разных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ-мат. наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 л.
- 2 Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений / Л. А. Ротт. – М., 1979. – 280 с.
- 3 Бокун, Г. С. Применение вариационных методов для описания структурных и термодинамических характеристик наночастиц / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич // Мат. МНК «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов». – Минск, 2015.
- 4 Берри, Р. С. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах / Р. С. Берри, В. М. Смирнов // УФН. - Том. 183, №10. - 2013. – С. 1029-1057.