

**ДВУХУРОВНЕВОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
РЕЛАКСАЦИИ РЕШЕТКИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ**

Для описания структуры наночастиц, находящихся в состоянии равновесия с окружающей их молекулярной средой, воспользуемся общим выражением для конфигурационного интеграла, которое получено вариационным методом [1] в рамках двухуровневого молекулярно-статистического описания неоднородных систем [2]. С его помощью сконструируем приближенное выражение для свободной энергии как функционала от дискретного поля плотности чисел заполнения n_i ячеек метода условных распределений [3] объемами ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$; M – общее число ячеек, на которые разбивается весь объем V системы из N частиц – атомов или молекул). Для этого вначале запишем соответствующее выражение для плотности свободной энергии однородной молекулярной системы ($n_i = n$, $\omega_i = \omega$):

$$f(\omega, n) = -\frac{\theta}{V} \ln Q_N \approx \frac{\theta}{\omega} (n \ln n + (1-n) \ln(1-n) - n \ln \omega) - 6n^2 \left(\frac{1}{\omega^3} - \frac{1}{2\omega^5} \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$, первое слагаемое в круглых скобках определяет энтропию, а второе – потенциальную часть внутренней энергии системы с парным взаимодействием, которое описывается с помощью потенциала Леннард - Джонса. Причем считается, что совокупность центров ячеек образует гранецентрированную кубическую решетку, так что каждая ячейка имеет 12 соседей (*приближение ближайших соседей*).

Для определения равновесных значений n и ω при заданном значении плотности числа частиц $\rho = N/V$, выполним варьирование по n с учетом уравнения связи $\omega = n/\rho$. В результате получим неявную зависимость n от ρ :

$$\rho = \sqrt{\frac{n^2}{3} \left(1 + \frac{\sqrt{n^2 - \theta(\ln(1-n) - n)}}{n} \right)}. \quad (2)$$

Из полученной зависимости (2), представленной графически при $\theta = 1, 2$ на рис. 1, видно, что значения чисел заполнения n увеличиваются по мере возрастания плотности ρ среды. При этом объем ячеек $\omega = n/\rho$ увеличивается от значения соответствующего самому плотному состоянию ($\omega = 1$ при $\rho = 1/\nu = 1$, ν – молекулярный объем) к предельному значению $\omega = 1,15$ при $\rho \rightarrow 0$ (рис. 2).

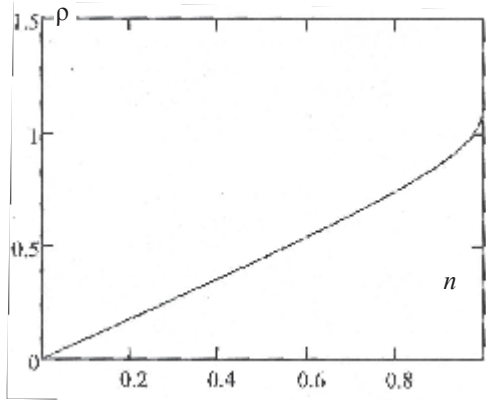


Рисунок 1 – Зависимость плотности ρ от числа заполнения n , при $\theta = 1,2$

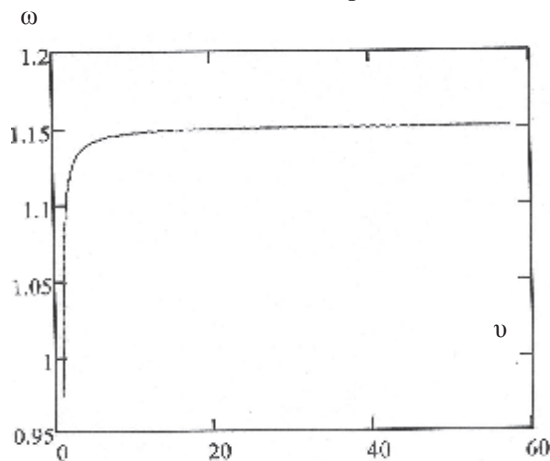


Рисунок 2 – Зависимость объема ω отулярного объема v , при $\theta = 1,2$

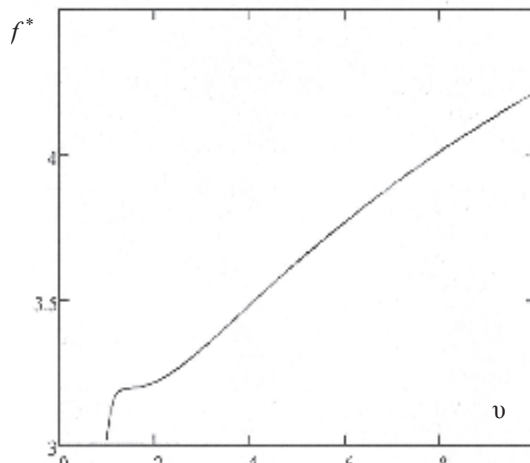


Рисунок 3 – Зависимость свободной энергии $f^*(v)$ от молекулярного объема v

Из графика зависимости свободной энергии $f^*(v)$, приходящейся на одну молекулу

$$f^*(v) = f(\omega, n) \quad v = f(\rho) / \rho, \quad (3)$$

которая представлена на рис. 3, находим параметры двух сосуществующих однородных фаз:

$$\rho_1 = 0,796, \quad n_1 = 0,847;$$

$$\rho_2 = 0,147, \quad n_2 = 0,168.$$

Для установления вида профиля плотности в переходной области между плотной и разреженной фазами, который моделирует структуру наночастицы вблизи ее поверхности, перейдем к функционалу свободной энергии, который сконструируем с помощью выражения (1). Для этого примем во внимание изменение чисел заполнения n_k и объемов ω_k ($k = 1, 2, \dots, L$) в переходной области с одномерной неоднородностью в направлении оси x . Причем примем, что при $k = 1$ плотность среды $\rho_1 = 0,796$ ($n_1 = 0,847, \omega_1 = 1,06$), а при $k = L$ плотность $\rho_L = 0,147$ ($n_L = 0,168, \omega_L = 1,147$).

В результате можно записать следующее приближенное выражение для функционала $F\{\rho_k, n_k\}$ свободной энергии:

$$F\{\rho_k, n_k\} \approx \sum_{k=1}^L f_1(\omega_k, n_k) + 2 \sum_{k=1}^{L-1} f_2(\omega_k, n_k), \quad (4)$$

где

$$f_1(\omega_k, n_k) \square \theta(n_k \ln n_k + (1 - n_k) \ln(1 - n_k) - n_k \ln \omega_k) - 4n_k^2 \left(\frac{1}{\omega_k^2} - \frac{1}{2\omega_k^4} \right). \quad (5)$$

$$f_2(\omega_k, n_k, \omega_{k+1}, n_{k+1}) \square -n_k n_{k+1} \left(\frac{4}{(\omega_k + \omega_{k+1})^2} - \frac{8}{(\omega_k + \omega_{k+1})^4} \right). \quad (6)$$

Значения функции $f_1(\omega_k, n_k)$, зависящие от плотности $\rho_k = n_k / \omega_k$ в одной ячейке, определяют свободную энергию в *квазилокальном приближении*, а значения функции f_2 , зависящие от параметров среды в двух соседних ячейках, учитывают вклады, которые соответствуют известному *градиентному приближению* в теории неоднородных систем.

Профили n_k и ω_k в переходной области получим из условия экстремальности (4) при выполнении условий сохранения числа частиц N системы и ее объема V :

$$\sum_{k=1}^L n_k = N, \quad \sum_{k=1}^L \omega_k = V. \quad (7)$$

Для получения соответствующего экстремуму функционала (4) равновесного профиля, воспользуемся ранее предложенной методикой численной реализации интегрального алгоритма [1], который осуществляется с помощью выражений, определяющих неравновесные локальные значения химического потенциала μ_k и давления p_k :

$$\mu_k = \frac{\partial f_{1k}}{\partial n_k} + \frac{\partial f_{2k}}{\partial n_k} + \frac{\partial f_{2,k-1}}{\partial n_k}, \quad (8)$$

$$p_k = - \left(\frac{\partial f_{1k}}{\partial \omega_k} + \frac{\partial f_{2k}}{\partial \omega_k} + \frac{\partial f_{2,k-1}}{\partial \omega_k} \right). \quad (9)$$

Далее для получения равновесных профилей поступаем следующим образом:

1. Задаем исходные неравновесные профили n_k и ω_k ($k = 1, 2, \dots, L$), с учетом (7) и по формулам (8, 9) рассчитываем все μ_k и p_k . Используемый здесь алгоритм поиска экстремума осуществляет постепенный переход системы из неравновесного состояния в равновесное. Для этого вводим неравновесный поток I_n числа частиц из ячейки ω_k в соседнюю ячейку ω_{k+1} через их общую границу:

$$I_n(k) = D_n (\mu_k - \mu_{k+1}). \quad (10)$$

2. Аналогично вводим деформационный «поток»

$$I_{\omega}(k) = D_{\omega}(p_k - p_{k+1}), \quad (11)$$

которое позволяет осуществлять изменение неравновесных объемов ω_k в направлении их равновесных значений.

3. С помощью (10) и (11) находим изменения чисел n_k и объемов ω_k для всех k ($k = 1, 2, \dots, L$):

$$\Delta n_k = I_n(k-1) - I_n(k), \quad (12)$$

$$\Delta \omega_k = I_{\omega}(k) - I_{\omega}(k-1). \quad (13)$$

4. Рассчитываем новые значения чисел n_k^* и ω_k^* :

$$n_k^* = n_k + \Delta n_k, \quad \omega_k^* = \omega_k + \Delta \omega_k. \quad (14)$$

После выполнения первой итерации процесс аналогичных вычислений повторяется до тех пор, пока не будут найдены равновесные профили.

Следует заметить, что изложенный выше численный алгоритм реализуется при найденных выше значениях параметров однородных сосуществующих фаз на границах искомым зависимостей, т. е. при $k = 1$ и $k = L$.

ЛИТЕРАТУРА

1 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.

2 Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 л.

3 Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений / Л. А. Ротт. – М., 1979. – 280 с.