

УДК 531.19; 538.911

И. И. Наркевич¹, Н. Т. Квасов², Е. Ю. Козич¹¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный университет**ДВУХУРОВНЕВОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОДНОРОДНЫХ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ
И СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

В работе используется двухуровневый молекулярно-статистический подход к описанию равновесных свойств однородных и неоднородных систем. Он базируется на совместном использовании метода коррелятивных функций Боголюбова (ББГКИ), метода условных распределений Ротта и метода термодинамических потенциалов, которые в случае неоднородных систем являются функционалами поля плотности среды. При последовательной реализации двухуровневого подхода получены приближенные аналитические выражения для среднего одночастичного потенциала взаимодействия выделенной молекулы конденсированной среды с остальными молекулами, статистически распределенными по ячейкам, центры которых образуют соответствующую кристаллическую решетку – регулярную для однородных и нерегулярную для неоднородных макроскопических систем и систем из малого числа атомов или молекул (кластеров), представителями которых являются наночастицы. Эти потенциалы используются в качестве удобных аппроксимационных выражений для потенциалов средних сил двухуровневого подхода. В результате рассчитаны одночастичные функции распределения молекул в однородном макроскопическом кристалле с гранецентрированной решеткой и в наночастице из 13 молекул в форме икосаэдра.

Ключевые слова: двухуровневый молекулярно-статистический подход, коррелятивные функции, потенциал средних сил, неоднородная система, наночастица, температура плавления.

I. I. Narkevich¹, N. T. Kvasov², E. Yu. Kozich¹¹Belarusian State Technological University²Belarusian State University**TWO-LEVEL MOLECULAR-STATISTICAL DESCRIPTION
OF THE STRUCTURE AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS
OF HOMOGENEOUS MACROSCOPIC SYSTEMS
AND SPHERICAL NANOPARTICLES**

A two-level molecular-statistical approach to the description of equilibrium properties of homogeneous and heterogeneous systems is used. It is based on the joint application of Bogolyubov's method of correlative functions (BBGKI), Rott's method of conditional distributions and the method of thermodynamic potentials, which are functionals of the field density of the medium in the case of inhomogeneous systems. With the consistent implementation of the two-level approach, approximate analytical expressions for the average single-particle interaction potential of the selected molecule of condensed matter with other molecules statistically distributed in cells, whose centers form a corresponding lattice – a regular one for homogeneous and irregular for nonuniform macroscopic systems and systems of a small number of atoms or molecules (clusters), examples of which are the nanoparticles. These potentials are used as convenient approximate expressions for the potentials of average forces of the two-level approach. As a result the single-particle distribution functions of molecules of the homogeneous macroscopic crystal with a face-centered lattice and the icosahedron nanoparticle of 13 molecules were calculated.

Key words: two-level molecular-statistical approach, correlation function, mean force potential, inhomogeneous system, nanoparticle, melting point.

Введение. Двухуровневый молекулярно-статистический подход [1] к описанию равновесных свойств термодинамических систем базируется на совместном применении метода Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда (ББГКИ), метода условных распределений Ротта [2] и метода термодинамических потенциалов плотности. В этом подходе используются потенциалы

средних сил [1–4], которые в случае неоднородных систем являются функционалами от искомых полей средней плотности [1]. Они определяют одночастичные, двухчастичные и т. д. условные функции распределения частиц (атомов или молекул) в окрестности узлов элементарных ячеек (рис. 1), на которые разбивается весь объем V системы. Искомые потенциалы

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 [1, 4] по определению, например, профилей плотности на границе раздела двух однородных сосуществующих фаз или наночастиц с неоднородным распределением плотности на их границе. Для решения этой проблемы в данной работе будут получены аппроксимационные формулы для искоемых потенциалов средних сил.

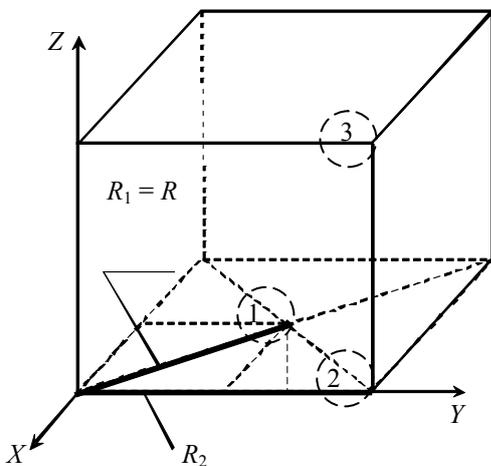


Рис. 1. Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки

Основная часть. Аналитические преобразования и последующие численные расчеты будем проводить для систем 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 молекул от узлов решетки были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* :

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

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

Здесь A_i – нормирующий множитель для функции $\hat{F}_{11}(\vec{q}_i)$; $\beta = 1/\theta$ – обратная температура; $\theta = kT$; \vec{p}_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 Леннарда – Джонса с параметрами σ и ϵ , который запишем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\epsilon$, далее звездочки опускаем):

$$\Phi(r) = 4(r^{-12} - r^{-6}). \quad (2)$$

Средний потенциал $\phi(\rho)$ находим путем усреднения (2) с учетом корреляции в расположении двух молекул внутри своих сфер радиусами b и β . Поэтому при усреднении учитывается, что они не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d – параметр обрезания, который в дальнейших расчетах принимается равным 0,9).

Для потенциала $\phi(\rho, b, d)$ получим:

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

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

$$E(r-d) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \leq d, \\ 1 & \text{при } r > d. \end{cases} \quad (4)$$

После вычисления в сферической системе определенных интегралов в (3) по углу φ (от нуля до π) и углу θ (от нуля до θ_{\max}), а также неопределенного интеграла по r находим:

$$I(r, b, d) = 8\pi \left[\frac{1}{r^{10}} \left(\frac{\rho^2 - b^2}{20\rho} - \frac{r}{9} + \frac{r^2}{16\rho} \right) - \frac{1}{r^4} \left(\frac{\rho^2 - b^2}{8\rho} - \frac{r}{3} + \frac{r^2}{4\rho} \right) \right], \quad (5)$$

$$V(r, b, d) = -2\pi \left[\frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right]. \quad (6)$$

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:

$$\varphi^*(\rho, b, d) = \frac{\Phi(\rho, b, d)}{n_{ij}}$$

$$= \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3 / 3} & \text{при } \rho \geq b+d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d-b < \rho < b+d; \\ \Phi(\rho+b) & \text{при } \rho \leq d-b. \end{cases} \quad (7)$$

1. Изучение микроструктуры и расчет средней энергии однородного молекулярного кристалла с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. При изучении распределения молекул вблизи узлов ГЦК решетки в сильно сжатом однородном кристалле концентрация вакансий $c_i = 1 - n_i \sim 10^{-3}$, поэтому можно принять, что $n_{ij} \approx n_i n_j \approx 1$ и рассчитать среднеквадратичное отклонение σ_0 для молекулы в некоторой его ячейке объемом ω_0 , рассматривая ее как центральную ячейку, центр которой находится в начале используемой системы координат (рис. 1). Для этого нужно решить уравнение (1), которое перепишем с учетом взаимодействия молекулы в центральной ячейке ω_0 только с двенадцатью первыми и шестью вторыми ближайшими соседями:

$$A_0 \int_{\omega_0} r^2 \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^{18} \varphi_{0i}^*(\rho_i, b_0, d)\right\} d\omega_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} b_0. \quad (8)$$

Наличие аналитических выражений для среднего потенциала позволяет рассчитать с учетом корреляции среднюю энергию двух молекул, распределенных внутри сфер с радиусами b и β (R – расстояние между их центрами):

$$E^*(R, b, \beta) = \frac{\int_{R-\beta}^{R+\beta} \left(\rho^2 - \frac{\rho^3}{2R} - \frac{(R^2 - b^2)\rho}{2R} \right) \varphi^*(\rho) d\rho}{\int_{R-\beta}^{R+\beta} \left(\rho^2 - \frac{\rho^3}{2R} - \frac{(R^2 - b^2)\rho}{2R} \right) V(\rho) d\rho}. \quad (9)$$

С учетом (9) запишем выражение для средней энергии кристалла, отнесенной к одному узлу решетки, которая согласно (8) зависит от температуры θ :

$$E^*(R, b_0, \theta) = \frac{1}{2} [12E(R_1, b_0) + 6E(R_2, b_0)]. \quad (10)$$

Здесь $b = \beta = b_0$, $R_1 = R$ и R_2 – расстояния между центральным узлом и узлами первой и второй координационных сфер.

Результаты численного решения системы (8) и последующего расчета средней энергии приведены в табл. 1.

Таблица 1

Среднеквадратичное отклонение σ_0 и энергия E_0^* при разных значениях параметра R решетки и температуры θ

R	$\theta = 0$		$\theta = 0,9$		
	σ_0	E_0^*	σ_0	b_0	E_0^*
1,0	0	-1,264	0,041	0,053	-2,046
1,1	0	-6,687	0,076	0,098	-5,587
1,2	0	-5,826	0,136	0,176	-4,805

В качестве примера на рис. 2 изображены профили нормированной унарной функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$, определяющей распределение молекулы вблизи центрального узла решетки. Из рис. 2 видно, что функция распределения \hat{F}_{11} в центральной 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 $\hat{F}_{11}(z)$.

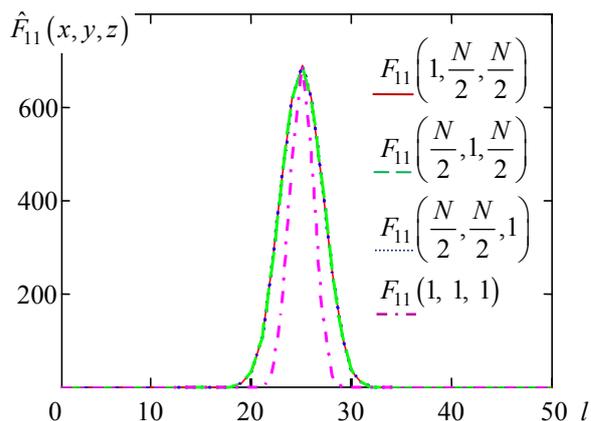


Рис. 2. Профили сечений для функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в центральной ячейке ω_0 (N – число точек на осях x, y, z при интегрировании по объему ω_0 , $\theta = 0,9$; $R = 1,1$; $N = 50$; $b_0 = 0,098$)

2. Расчет энергии и функций распределения молекул в кристаллических наночастицах на примере икосаэдра. Для исследования характеристик наночастиц будем использовать полученные выше уравнения и формулы, приняв во внимание тот факт, что в этом случае параметры функций распределения зависят от положения узлов в решетке наночастицы. Для наночастицы из 13 молекул в форме икосаэдра полагаем $n_{ij} \approx n_i n_j = 1$ 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 получения средних потенциалов $\Phi^*(\rho, b, d) = \Phi(\rho, b, d) / n_{ij}$ нужно решить следующую систему двух уравнений:

$$\begin{cases} A_0 \int_{\omega_0} r^2 \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^{12} \Phi_{0i}^*(\rho_i, b_1, d)\right\} d\omega_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} b_0, \\ A_1 r^2 \int_{\omega_1} r^2 F_{11}(\bar{q}_1) d\omega_1 = \sqrt{\frac{3}{5}} b_1, \end{cases} \quad (11)$$

где

$$F_{11}(\bar{q}_1) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{10}^*(\rho_0, b_0, d) + \sum_{i=2}^{12} \Phi_{1i}^*(\rho_i, b_1, d) \right]\right\}.$$

По формуле (9) рассчитана средняя энергия двух молекул, распределенных внутри любых двух сфер икосаэдра с радиусами β и b (рис. 3) и получено выражение для средней энергии икосаэдра с параметрами R, a, b_0, b_1 (a – длина ребра икосаэдра):

$$E^*(R, b_0, b_1, \theta) = 6[E(R, b_0, b_1) + \sum_{i=2}^{12} E(R_i, b_1, b_1) + E(R_0, b_1, b_0)]. \quad (12)$$

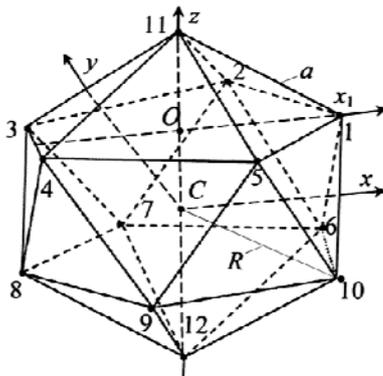


Рис. 3. Икосаэдр

Результаты численных расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Среднеквадратичные отклонения σ_0, σ_1 и энергия E^* икосаэдра для разных значений его радиуса R и температуры θ

R	$\theta = 0$			$\theta = 0,3$			$\theta = 0,5$
	σ_0	σ_1	E^*	σ_0	σ_1	E^*	
1,00	0	0	-28,1	Решения не найдены			Решения не найдены
1,05	0	0	-42,6	Решения не найдены			
1,10	0	0	-43,9	0,042	0,131	-31,2	
1,12	0	0	-42,8	0,047	0,120	-32,3	
1,15	0	0	-40,2	0,056	0,124	-34,4	
1,20	0	0	-34,9	0,076	0,149	-29,6	

На рис. 4 и 5 изображены профили нормированной унарной функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$, опре-

деляющей распределение молекулы вблизи узла в центральной ячейке ω_0 (рис. 4), и аналогичной функции для молекулы, распределенной вблизи вершины 1 икосаэдра с координатами x_1, y_1, z_1 (рис. 5), которая является одной из 12 симметрично расположенных его вершин.

Из рис. 4 видно, что функция распределения \hat{F}_{11} в центральной ячейке ω_0 симметрична по отношению к осям x, y, z (рис. 3), причем ее профиль при $x = y = z$ значительно уже, чем для $\hat{F}_{11}(x)$, $\hat{F}_{11}(y)$ и $\hat{F}_{11}(z)$.

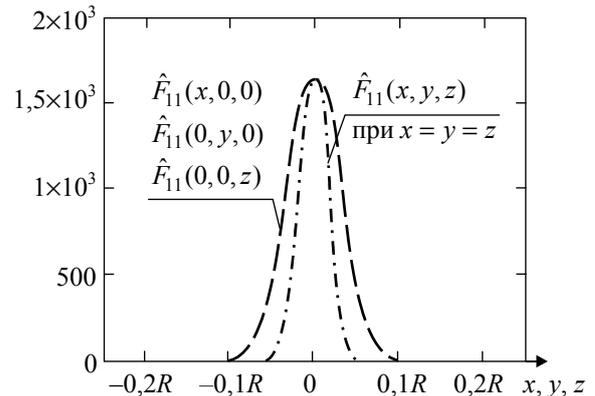


Рис. 4. Профили $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в центральной ячейке

Профили для функции $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в ячейке ω_1 , приведенные на рис. 5, отличаются друг от друга, что указывает на сильно выраженную анизотропию в распределении молекул вблизи 12 периферийных узлов икосаэдра.

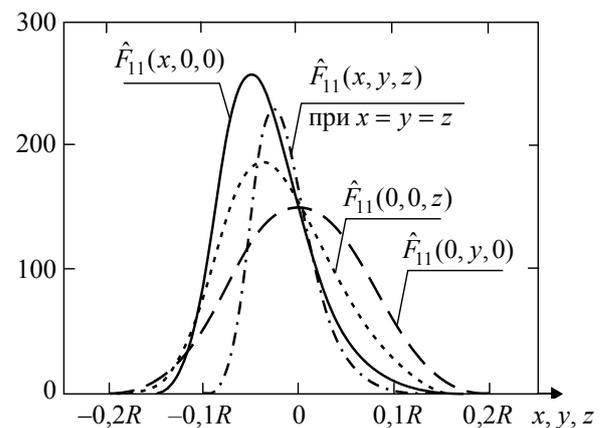


Рис. 5. Профили $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в периферийной ячейке

Отсутствие решений при температуре $\theta = 0,5$ можно интерпретировать как фазовый переход (при $\theta > 0,3$) кристаллической наночастицы в некоторое другое состояние. В работе [5] для кластера из 13 атомов определена температура плавления, которая оказалась равной 0,58 (уточненное значение $\theta = 0,3$). Апробированная здесь методика статистического описания структуры наночастицы в форме ико-

саэдра будет использоваться в дальнейшем при описании наночастиц разных размеров и при разных температурах, в частности углеродных наночастиц (с учетом релаксации алмазной решетки на границе наночастицы).

Заключение. В работе показано, что с помощью двухуровневого подхода можно последовательно теоретически исследовать микроструктуру кристаллических наночастиц и определять температуру их плавления.

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 2015 г.». Авторы благодарны главному научному сотруднику лаборатории теоретической физики (ОИЯИ) В. Б. Приезжеву за возможность детального обсуждения полученных результатов и выбор нанообъектов для дальнейших статистических исследований.

Литература

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб., 1993. 242 с.
2. Rott L. A., Vikhrenko V. S. Statistical method of conditional distributions // *Fortschr. Phys.* 1975. Vol. 23, no. 3. P. 133–164.
3. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice / P. Argyrakis [et al.] // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 64, no. 6. Art. # 066108.
4. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И. Применение вариационных методов для описания структурных и термодинамических характеристик наночастиц // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч. конф., 22–24 окт. 2015 г. Минск, 2015. С. 239–243.
5. Берри Р. С., Смирнов В. М. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах // *УФН.* 2013. Т. 183, № 10. С. 1029–1057.

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. Rott L. A., Vikhrenko V. S. Statistical method of conditional distributions. *Fortschr. Phys.*, 1975, vol. 23, no. 3, pp. 133–164.
3. Argyrakis P., Groda Ya. G., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Thermodynamics and diffusion of a lattice gas on a simple cubic lattice. *Phys. Rev. E.*, 2001, vol. 64, no. 6, art. # 066108.
4. Bokun G. S., Vikhrenko V. S., Narkevich I. I. [Application of variational methods to describe the structural and thermodynamic properties of nanoparticles] *Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (Avtomaticheskii kontrol' i avtomatizatsiya proizvodstvennykh protsessov* [Materials of the Internat. Sci. Conf. (Automatic control and automation of production processes)]. Minsk, 2015, pp. 239–243 (In Russian).
5. Berri R. S., Smirnov V. M. Modeling of configurational transitions in atomic systems. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2013, vol. 183, no. 10, pp. 1029–1057 (In Russian).

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

Квасов Николай Трофимович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, пр-т Независимости, 4, Республика Беларусь).

Козич Екатерина Юрьевна – студент. 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

Kvasov Nikolay Trofimovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, the Department of Physics. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Kozich Ekaterina Yur'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 10.03.2016