

УДК 531.19

И. И. Наркевич, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НАНОЧАСТИЦ В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь
inarkevich@mail.ru, vvikhre@gmail.com*

Для изучения наночастиц, состоящих из небольшого числа атомов, широко используется анализ поверхностей потенциальной энергии [1], что позволяет исследовать возможные трансформации и конфигурационные переходы в них фактически лишь при нулевых температурах. Для учета температурных эффектов, а также для рассмотрения наночастиц больших размеров, необходимо привлечение статистико-механических подходов. В настоящей работе развивается статистический подход, который позволяет получить явное выражение для функционала свободной энергии наночастиц, и на его основе изучать их структуру и свойства при ненулевых температурах.

Для описания наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [2], позволяющий реализовать учет неоднородного распределения средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i метода условных распределений Л. А. Ротга [3], форма и размеры которых претерпевают существенные изменения вблизи границ наночастицы. При этом используется основное F_{11} -приближение метода, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Количество микроячеек M превышает число частиц, так что некоторые микроячейки могут быть вакантными, средние числа заполнения меньше единицы, и поле их распределения по системе будет отражать неоднородность наночастицы.

Для вычисления конфигурационного интеграла наночастицы используем его разложение по модифицированным майеровским функциям [4]

$$f_{ij}^{\mu\nu} = \exp \left\{ -\beta \left[\Phi(|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^\nu|) - \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu) - \varphi_{ji}(\mathbf{q}_j^\nu) \right] \right\} - 1, \quad (1)$$

где $\Phi(q)$ – межмолекулярный потенциал, $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура, а в качестве базисной системы используется конденсированная среда, каждая молекула которой находится в поле, описываемом искомыми одночастичными потенциалами $\varphi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu)$ средних сил взаимодействия этой молекулы с молекулами, которые статистически распределены в соседней ячейке j . Верхние индексы определяют сорта частиц $\mu, \nu = a, b$, причем индекс a соответствует реальным частицам, а индекс b – вакансиям.

В результате приходим к представлению конфигурационного интеграла в виде:

$$Q_N = Q_N^0 \left[1 + \sum_{i \neq j=1}^M \sum_{\mu, \nu=a,b} n_i^\mu n_j^\nu \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} f_{ij}^{\mu\nu} d\mathbf{q}_i^\mu d\mathbf{q}_j^\nu + \dots \right], \quad (2)$$

$$Q_N^0 = \prod_{\mu=a,b} \prod_{i=1}^M (Q_i^\mu)^{n_i^\mu} / (n_i^\mu)^{n_i^\mu}, \quad K_i^\mu = 1 / [1 + (\omega_i - 1) \delta_{\mu b}],$$

$$Q_i^\mu = K_i^\mu \int_{\omega_i} \exp\left\{-\beta \sum_{\mu=a,b} \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu)\right\} d\mathbf{q}_i^\mu \quad (3)$$

где Q_i^μ – нормировочный коэффициент одночастичной функции распределения.

Ограничиваясь в разложении конфигурационного интеграла первым слагаемым и приравнявая нулю его вариацию по отношению к вариации средних потенциалов [4], приходим к системе уравнений, определяющей последние:

$$\begin{aligned} \exp\{-\beta \varphi_{ij}(\mathbf{q}_i^\mu)\} = \\ = \sum_{v=a,b} \frac{n_j^v}{Q_j^v} \int_{\omega_j} \exp\{-\beta[\Phi(|\mathbf{q}_i^\mu - \mathbf{q}_j^v|) + \sum_{k \neq i,j}^M \varphi_{jk}(\mathbf{q}_j^v)]\} d\mathbf{q}_j^v. \end{aligned} \quad (4)$$

Решение этих уравнений определяет потенциалы средних сил как функционалы поля чисел заполнения и, как следствие, конфигурационный интеграл системы $Q_N \cong Q_N^0$.

Равновесные поля чисел заполнения n_i^μ , а также набора параметров ячеек, измененных за счет релаксации решетки вблизи поверхности наночастиц, можно находить с помощью принципа экстремальности для соответствующих термодинамических функционалов. В простейшем случае, когда имеется поле средних чисел заполнения ячеек и учитывается изменение только их объемов ω_i (без учета изменения их формы), получим систему вариационных уравнений:

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_i} + \beta \mu = 0, \quad \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \omega_i} - \beta p = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5)$$

Здесь μ и p – множители Лагранжа, учитывающие сохранение общего числа N молекул однокомпонентной системы и ее объема V :

$$\sum_{i=1}^M n_i^\mu = N_\mu, \quad \mu = a, b; \quad \sum_{i=1}^M \omega_i = V. \quad (6)$$

Для численного решения системы уравнений (5) можно использовать различные методы решения систем нелинейных алгебраических уравнений. В частности, можно использовать естественное стремление неравновесной физической системы к равновесному состоянию посредством возникающих в ней потоков, имеющих диффузионный характер:

$$I_{n_i} = D_n(\mu_{i+1} - \mu_i), \quad I_{\omega_i} = D_\omega(p_{i+1} - p_i). \quad (7)$$

Записанные выражения для потоков входят в уравнения баланса

$$\delta n_i = I_{n_i} - I_{n_{i+1}}, \quad \delta \omega_i = I_{\omega_i} - I_{\omega_{i+1}}, \quad (8)$$

причем при реализации численного алгоритма значения коэффициентов D_n и D_ω подбираются так, чтобы оптимизировать процесс сходимости к равновесному решению.

Реализация разрабатываемого подхода обеспечивает описание структуры и термодинамических характеристик наночастицы посредством функций распределения на молекулярных масштабах, и дискретных полей чисел заполнения по ее объему.

[1] Берри, Р. С. Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах / Р. С. Берри, Б. М. Смирнов // УФН. - 2013. - Т. 183. – С. 1029.

[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.

[4] Bokun, G. S. The self-consistent diagram approximation for lattice systems / G. S. Bokun et al. // Eur. Phys. J. B. – 2000. – V. 15. – P. 297.