

УДК 531.19; 538.911

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, Д. Е. Зубрицкий
Белорусский государственный технологический университет

ЧИСЛЕННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕНТРОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МАКРОСКОПИЧЕСКИ ОДНОРОДНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В работе предпринята попытка применения двухуровневого молекулярно-статистического подхода к описанию структуры и равновесных термодинамических характеристик однородных коллоидных водных растворов. Этот статистический метод был разработан для конденсированных молекулярных систем с парным взаимодействием молекул друг с другом, которое описывается, в частности, с помощью потенциала Леннард-Джонса для систем с гранцентрированной кубической решеткой в кристаллическом состоянии.

В связи со спецификой поведения наноразмерных коллоидных частиц в водных растворах имеются основания для описания взаимодействия между такими частицами с помощью потенциала SALR (Short-range Attraction and Long-range Repulsion). Он учитывает сильное отталкивание между частицами на малых расстояниях, притяжение – на промежуточных и слабое отталкивание – на сравнительно больших расстояниях, которые составляют несколько эффективных диаметров коллоидных частиц. Такой необычный вид потенциала SALR является следствием влияния полярного растворителя (воды) на коллоидные частицы; так что фактически реальную бинарную флюидную систему согласно ранее проведенным экспериментальным и теоретическим исследованиям можно теоретически испытывать в рамках однокомпонентной статистической модели с гексагональной решеткой.

В результате решения полученной замкнутой системы интегральных и алгебраических уравнений получены зависимости среднеквадратичных отклонений центров тяжести коллоидных частиц в воде от чисел заполнения n микроячеек модифицированного метода условных распределений. На графиках зависимости свободной энергии присутствует точка бифуркации, соответствующая появлению двух решений при числах заполнения $n \geq 0,5$ (при $n > 0,5$ имеется только одно решение).

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

I. I. Narkevich, E. V. Farafontova, D. E. Zubrytski
Belarusian State Technological University

NUMERICAL-ANALYTICAL CALCULATION OF MICROSCOPIC DISTRIBUTION OF COLLOID PARTICLE CENTERS IN A MACROSCOPICALLY HOMOGENEOUS AQUEOUS SOLUTION

The attempt is made to apply a two-level molecular-statistical approach to description of the structure and equilibrium thermodynamic characteristics of homogeneous colloidal aqueous solutions. This statistical method was developed for condensed molecular systems with pair interaction of molecules with each other, the latter is described, in particular, with the help of the Lennard-Jones potential for systems with a face-centered cubic lattice in the crystalline state.

Taking into account the specifics of the behavior of nanoscale colloidal particles in aqueous solutions, there is a reason to describe the interaction between such particles, using the potential of SALR (Short-range Attraction and Long-range Repulsion). It takes into account strong repulsion between particles at short distances, the attraction at intermediate distances and weak repulsion at relatively large distances, which equal several effective diameters of colloidal particles. Such an unusual form of the SALR potential is a consequence of the influence of the polar solvent (water) on the colloidal particles. Therefore, the real binary fluid system, according to the previous experimental and theoretical studies, can be theoretically investigated with method of a framework of a one-component statistical model with a hexagonal lattice.

The result of solving a derived closed system of integral and algebraic equations is the dependence of root-mean-square deviations of the centers of gravity of colloidal particles in water on the occupation

numbers of n microcells of the modified method of conditional distributions. On the graphs of the free energy dependences, there is a bifurcation point, corresponding to the appearance of two solutions with fill numbers $n \geq 0,5$ (for $n > 0,5$ there is only one solution).

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

Введение. Двухуровневый молекулярно-статистический подход [1] к описанию равновесных свойств термодинамических молекулярных систем базируется на совместном применении метода Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных распределений Ротта [2] и метода термодинамических потенциалов плотности. В этом подходе используются потенциалы средних сил [1–3], которые в случае неоднородных систем являются функционалами от искомым полей средней плотности [1]. Они определяют одночастичные, двухчастичные и т. д. условные функции распределения частиц (атомов или молекул) в окрестности узлов элементарных ячеек, 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 использоваться ранее полученные аппроксимационные формулы для искомым потенциалов средних сил.

Для этого аналитические преобразования и последующие численные расчеты проводим, как и ранее [5], для систем, объем V которых мысленно разделен на M микроячеек объемом ω_i , центры которых образуют в данной работе гексагональную решетку. В этом случае нормированную на единицу унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в F_{11} -приближении метода условных распределений, которая в кристаллическом состоянии имеет резкие пики в окрестности узлов, заменим на вспомогательную функцию \hat{F}_{11}^* с практически 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}^* :

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

где

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

Здесь A_i – нормирующий множитель для функции $\hat{F}_{11}(\vec{q}_i)$; $\beta = 1/kT$ – обратная температура; $\varphi_{ij}(\vec{p}_i)$ – потенциал средних сил метода условных распределений [1, 2]; \vec{p}_i – радиус-вектор молекулы в ячейке объемом 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 $\Phi(r)$ обычно ограничиваются суммированием по узлам, принадлежащим одной или двум ближайшим координационным сферам по отношению к центру ячейки ω_i . В случае потенциала SALR от этого упрощения придется отказаться и выполнять суммирование с учетом вкладов от взаимодействия с большим числом координационных сфер.

Введенная функция \hat{F}_{11}^* позволяет аналитически выполнить усреднение парного потенциала с учетом корреляции в расположении двух коллоидных частиц внутри своих сфер с радиусами b и β . Поэтому при усреднении учитывается, что их центры не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d – параметр обреза, который в дальнейших расчетах принимается равным 0,9). В результате средние потенциалы $\varphi(\rho, b, d)$, определяющие унарную функцию (2), находим, как и ранее, по следующей формуле:

$$\varphi(\rho, b, d) = \frac{n_{ij} V_b \int U(r) E(r-d) dV_b}{n_i \int_{V_b} E(r-d) dV_b}. \quad (3)$$

Здесь n_{ij} – двухъячеечные числа заполнения ячеек с номерами i и j ; n_i – числа заполнения ячеек ω_i , учитывающие наличие вакантных ячеек; $U(r)$ – потенциал SALR; $V = 4/3\pi b^3$; $E(r-d)$ – единичная ступенчатая функция Хевисайда:

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

Основная часть. Экспериментальные и теоретические исследования коллоидных растворов позволили сконструировать выражение для парного потенциала взаимодействия коллоидных частиц с учетом явления экранирова-

ния их зарядов в полярной среде. Для раствора частиц в водном растворе будем использовать потенциал SALR, который в безразмерных единицах имеет следующий вид [6]:

$$U(r) = \Phi_{\text{Л-Д}}(r) + \Phi_{\text{К}}(r) = 4(r^{-12} - r^{-6}) + Br^{-1}e^{-\kappa r}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в выражении (5) является потенциалом Леннард-Джонса, а второе – экранированным потенциалом Кулона.

На рис. 1 изображен график зависимости потенциала U от расстояния r между частицами при $B = 1,27$ и $\kappa = 0,5$.

Из рис. 1 видно, что для коллоидных частиц в воде потенциал имеет специфический вид. Он учитывает наличие сильного отталкивания на малых расстояниях ($r < 1,14$), притяжения – на промежуточных расстояниях и достаточно слабого отталкивания – на больших расстояниях ($r > 2, \dots$).

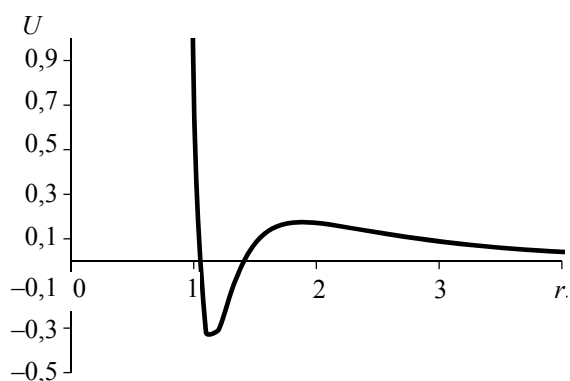


Рис. 1. Зависимость потенциала U от расстояния r между частицами

После подстановки выражения (5) в уравнение (3) и вычисления в сферической системе определенных интегралов по углу φ (от 0 до 2π) и углу θ (от 0 до θ_{max}), а также неопределенного интеграла по r получим аналитическое выражение для среднего потенциала $\varphi(\rho)$:

$$\varphi(\rho, b, d) = \frac{n_{ij}}{n_i} \frac{I(r, \rho, b)|_{r_1}^{r_2}}{V(r, \rho, b)|_{r_1}^{r_2}}. \quad (6)$$

Здесь

$$I(r, \rho, b) = I_{\text{Л-Д}}(r, \rho, b) + I_{\text{К}}(r, \rho, b), \quad (7)$$

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

$$I_{\text{К}}(r, \rho, b) = 2\pi B_1 e^{-\kappa r} \left[\frac{\kappa^2 \rho^2 - 2\kappa\rho - \kappa^2 b^2 + 2}{2\kappa^3 \rho} + \frac{r^2}{2\kappa\rho} - \frac{r(\kappa\rho - 1)}{\kappa^2 \rho} \right]; \quad (9)$$

$$V(r, \rho, b) = -2\pi \left[\frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right]. \quad (10)$$

После подстановки пределов r_1 и r_2 для координаты r , которые зависят от соотношения между расстоянием ρ и параметрами b и d , получаются аналитические выражения для среднего потенциала:

$$\varphi^*(\rho, b, d) = n_i \varphi(\rho, b, d) / n_{ij} = \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3 / 3} & \text{при } \rho \geq b+d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d-b < \rho < b+d; \\ \Phi(\rho+b) & \text{при } \rho \leq d-b. \end{cases} \quad (11)$$

В результате численного решения системы уравнений (1)–(11) получены зависимости среднеквадратичных отклонений $\sigma = \sqrt{3/5} b$ центров тяжести коллоидных частиц от узлов гексагональной решетки (рис. 2). Эта решетка используется здесь для статистического описания микроструктуры макроскопически однородного коллоидного водного раствора при одинаковых значениях чисел заполнения $n_i = n$, которые в этом случае имеют смысл концентрации $n = N / M$. Система интегральных уравнений (1)–(11) решалась методом итераций при различных значениях пробных (начальных) значений параметра b , определяющих искомые среднеквадратичные отклонения σ . Вертикальные стрелки на рис. 2 соединяют две точки, первая из которых соответствует пробному значению параметра b , а вторая – найденному решению для этого параметра при разных значениях концентрации n . Полученные результаты, представленные на рис. 2, указывают на сходимость итерационной процедуры и устойчивость полученных решений, поскольку они не зависят от пробных значений параметра b .

Расчеты выполнены для безразмерной температуры $\theta = kT / \varepsilon = 0,4$ (ε – глубина потенциальной ямы потенциала Леннард-Джонса) и безразмерного параметра гексагональной решетки $R = 1,12$ ($R = a = b = c$) в единицах линейного параметра σ потенциала Леннард-Джонса.

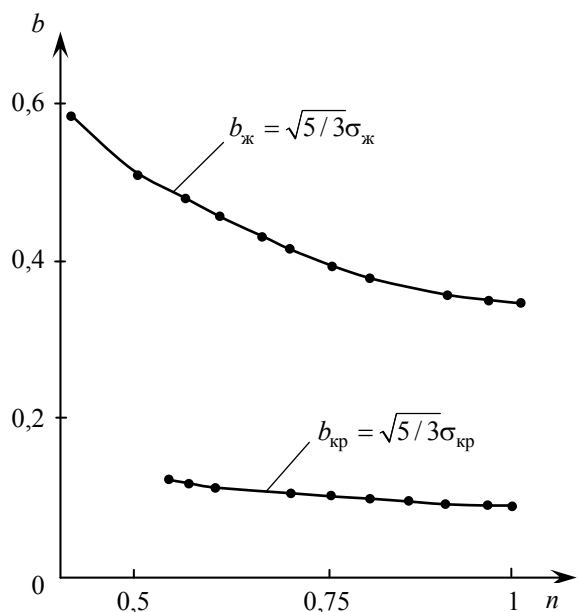


Рис. 2. Зависимость параметра b от концентрации n коллоидного раствора

Наличие аналитической зависимости между средними потенциалами и среднеквадратичными отклонениями σ позволили описать микроструктуру макроскопически однородной среды с помощью условных унарных функций (2) распределения центров коллоидных частиц внутри примитивных ячеек гексагональной решетки.

На рис. 2 показано, что при значениях чисел заполнения n , больших чем 0,5, имеются два решения, одно из которых соответствует локализованному распределению центров тяжести коллоидных частиц (при этом среднеквадратичные отклонения $\sigma \sim 0,08$), тогда как второе решение относится к делокализованному распределению центров тяжести коллоидных частиц ($0,25 < \sigma < 0,50$).

В связи с этим на зависимости свободной энергии от чисел заполнения n (рис. 3) имеется точка C бифуркации для решений системы интегральных уравнений (1)–(11). Для свободной энергии использовалось выражение, которое получено ранее в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1] и имеет следующий вид:

$$F_{св} = M\theta(n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)) + M \frac{n^2}{2} \sum_{j=1}^M \langle \phi_j^*(\rho, b, d) \rangle. \quad (12)$$

Здесь $\langle \phi_j^*(\rho, b, d) \rangle$ – среднее значение потенциала ϕ , полученное в результате усреднения по положениям центра коллоидной частицы внутри сферы радиуса $\beta = b$.

Следует отметить, что выражение (12) является приближенным, поскольку корреляция между коллоидными частицами учитывается с помощью функций Хевисайда (4) фактически только в ближайших (соседних) микроячейках, при этом используется приближение $n_{ij} \approx n_i n_j$ (для однородной системы $n_{ij} \approx n^2$).

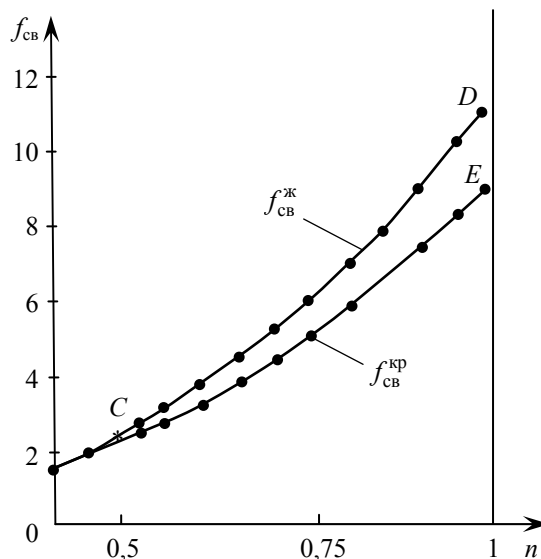


Рис. 3. Зависимость свободной энергии $f_{св} = F_{св} / M$ от концентрации n коллоидного раствора

Заключение. Разработанная итерационная методика решения системы интегральных уравнений (1)–(11) для макроскопически однородного коллоидного раствора будет в дальнейшем использоваться при изучении адсорбции коллоидных частиц из объема раствора с неоднородным распределением плотности, т. е. чисел заполнения микроячеек в объеме V .

Результаты работы получены при финансовой поддержке научной программы Евросоюза HORIZONT – 2020 (проект АМД-734276-CONIN) и Министерства образования Республики Беларусь (ГПНИ, подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии»).

Авторы благодарны координатору проекта А. Цях за участие в выборе направления исследований, в рамках которого выполнена настоящая работа.

Литература

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 1993. 223 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 Международ. науч. конф., Минск, 22–24 окт. 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2015. С. 239–243.

5. Наркевич И. И., Квасов Н. Т., Козич Е. Ю. Двухуровневое молекулярно-статистическое изучение структуры и термодинамических характеристик однородных макроскопических систем и сферических наночастиц // Труды БГТУ. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 61–65.

6. Ciach A., Gozdz W. T. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids // *Condensed Matter Physics*. 2010. Vol. 13, no. 2. P. 23603.

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. 223 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 konferentsii "Avtomaticheskyy kontrol' i avtomatizatsiya proizvodstvennykh protsessov"*] [Materials of the International Scientific Conference "Automatic control and automation of production processes"]. Minsk, 2015, pp. 239–243 (In Russian).

5. Narkevich I. I., Kvasov N. T., Kozich E. Yu. Two-level molecular-statistical study of the structure and thermodynamic characteristics of homogeneous macroscopic systems and spherical nanoparticles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 61–65 (In Russian).

6. Ciach A., Gozdz W. T. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010, vol. 13, no. 2, p. 23603.

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, старший преподаватель кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: farafontova@belstu.by

Зубрицкий Даниил Евгеньевич – 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

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

Zubrytski Daniil Yaugen'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 18.05.2018