

ЧИСЛЕННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО- СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, Н. А. Липай

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, narkevich@belstu.by

Для изучения микро- и макроструктуры кристаллических наночастиц используется двухуровневый молекулярно-статистический подход к описанию структуры и характеристик неоднородных систем. Он базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Л. А. Ротта и метода термодинамических функционалов плотности. Этот подход позволяет рассчитывать радиальные профили плотности с учетом пространственной релаксации узлов решетки на границе наночастиц и анизотропии в микрораспределении атомов или молекул в окрестности новых положений узлов деформированной кристаллической решетки наночастиц.

Введение. Для теоретического описания характеристик отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий учесть неоднородное распределение средних чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых изменяются вблизи границ наночастиц по отношению к их размерам в макроскопически однородных кристаллических системах. При этом используется F_{11} -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Поэтому количество микроячеек M превышает число частиц, так что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их

распределения по объему отражает макроскопическую неоднородность наночастицы.

В результате вычисления конфигурационного интеграла в первом F_{11} -приближении модифицированного за счет вакантных ячеек (узлов решетки) метода условных распределений получено приближенное статистическое выражение для функционала свободной энергии наночастицы с неоднородным распределением поля плотности $\rho_i = n_i / \omega_i$:

$$F(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = \theta \sum_{i=1}^M \left(n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{n_i}{2} \ln(\omega_i Q_i) \right). \quad (1)$$

Здесь $\theta = kT$, Q_i – нормировочный множитель унарной функции.

Равновесные функции распределения атомов или молекул и равновесное поле чисел заполнения n_p объемов ω_p микроячеек находятся в результате решения соответствующих вариационных задач [3].

Использование усредненного потенциала Леннард – Джонса в качестве аппроксимирующей формулы для потенциалов средних сил. В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет функции \hat{F}_{11} заменить на вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* с равномерным распределением внутри сфер с радиусами b_i , центры которых совпадают с узлами решетки. Параметры b_i подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения σ_i молекул от узлов были равными для функций \hat{F}_{11} и \hat{F}_{11}^* [3]:

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

$$\hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{\rho}_i) \right\}, \quad Q_i = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\vec{\rho}_i) \right\} d\omega_i. \quad (3)$$

Здесь $\beta = 1/\theta$, φ_{ij} – потенциалы средних сил метода условных распределений, $\vec{\rho}_i$ – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки ω_j , а $A_i = 1/Q_i$.

Вспомогательные функции \hat{F}_{11}^* позволяют аналитически усреднить по объему сферы b_i потенциал Леннард – Джонса $\Phi(r)$ с парамет-

рами σ и ε , который используем в безразмерных переменных ($r^* = r/\sigma$ и $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\varepsilon$, далее звездочки опускаем):

$$\varphi(\rho) = n_j \frac{\int_{V_b} \hat{O}(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_j \frac{I(r, b, d)|_{\gamma}^2}{V(r, b, d)|_{\gamma}^2}. \quad (4)$$

Здесь $E(r-d)$ – ступенчатая функция Хевисайда, учитывающая тот факт, что молекулы не могут находиться на расстояниях меньше, чем d (d – параметр обрезания, в расчетах он принимался равным 0,9).

Вычисляя в сферической системе интегралы в (4), получаем [3]:

$$\Phi^*(\rho, b, d) = \frac{\varphi(\rho, b, d)}{n_j} = \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3 / 3} & \text{при } \rho \geq b+d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d-b < \rho < b+d; \\ \Phi(\rho+b) & \text{при } \rho \leq d-b. \end{cases} \quad (5)$$

Эти выражения позволяют рассчитывать унарную функцию $\hat{F}_{11}(x, y, z)$ в соответствии с формулой (3) и решать интегральные уравнения (2) относительно параметра b_i , определяющего среднеквадратичное отклонение σ_i ($\sigma_i = \sqrt{3/5} b_i$) для атомов или молекул во всех микроячейках в объеме V наночастицы.

Результаты численного решения системы уравнений (2)–(5) для однородного кристалла с ГЦК решеткой. Система уравнений (2)–(5) решалась, как и ранее [3], методом итераций для макроскопического кристаллического образца с числами заполнения узлов $n = 0,999$, что соответствует концентрации вакантных узлов $c = 1 - n \approx 10^{-3}$ при безразмерной температуре $\theta = 0,4$ (температура тройной точки $\theta_{\text{тр}} = 0,7$) и параметре решетки $R = 1,12$.

При выполнении первой итерации ($i = 1$) задавалось пробное (начальное) значение параметра $b_1 = \sqrt{5/3} \sigma_1$, соответствующее сред-

неквадратичному отклонению $\sigma_1 = 0,223$ (первая строка табл. 1). С помощью формул (5) находились все потенциалы, определяющие унарную функцию распределения (3) и рассчитывалось новое значение среднеквадратичного отклонения σ_2 ($\sigma_2 = 0,166$). Далее выполнялись аналогичные расчеты для других итераций ($n = 2, 3, \dots, 7$). Параллельно рассчитывались координаты x, y, z центра унарной функции и ее нормировочный множитель Q для каждой итерации. Из табл. 1 видно, что уже после 5-й итерации все параметры функции распределения практически не изменяются, что указывает на хорошую сходимость итерационной процедуры решения интегрального уравнения (2).

Таблица 1

Значения отклонения σ , координат x, y, z центра тяжести унарной функции и ее нормировочного множителя Q при концентрации $n = 0,999$, температуре $\theta = 0,4$ и параметре решетки $R = 1,12$

Номер итерации	Отклонения σ	Координаты центра трехмерного поля плотности распределения молекулы внутри примитивной ячейки ГЦК решетки			Сомножитель Q
		x	y	z	
1	0,223	0	0	0	$7,931 \cdot 10^6$
2	0,166	$8,734 \cdot 10^{-10}$	$8,734 \cdot 10^{-10}$	0	$1,273 \cdot 10^7$
3	0,081	$1,151 \cdot 10^{-15}$	0	0	$4,127 \cdot 10^8$
4	0,059	0	0	0	$2,719 \cdot 10^{12}$
5	0,063	0	0	0	$8,506 \cdot 10^{12}$
6	0,063	0	0	0	$7,461 \cdot 10^{12}$
7	0,063	0	0	0	$7,585 \cdot 10^{12}$

На рис. 1 изображены профили сечения унарной функции, полученные для первой и последней итераций ($i = 1, 7$). Видно, что в результате выполнения 7 итераций исходный (нереалистичный) профиль унарной функции с двумя резкими пиками и одним пологим максимумом в центре примитивной ячейки, т. е. в узле ГЦК решетки превратился в хорошо сформированный профиль с одним острым пиком в узле решетки, что характерно для кристаллического состояния со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0,063$ при температуре $\theta = 0,4$ и параметре решетки $R = 1,12$.

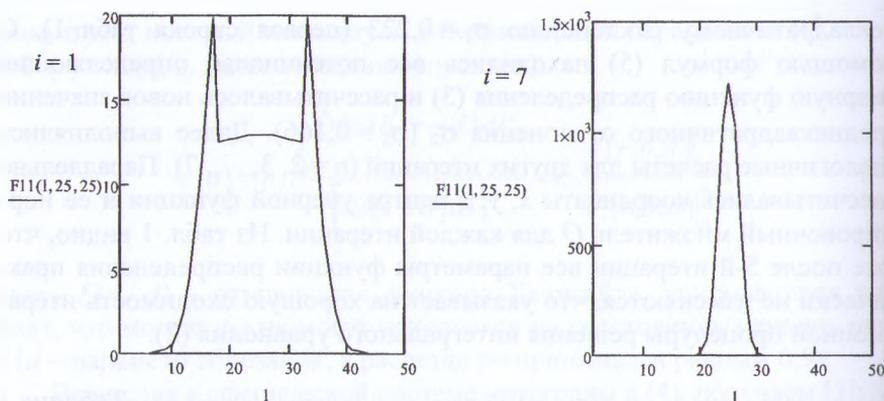


Рис. 1. Зависимость профиля унарной функции \hat{F}_{11} от номера i итерации

Результаты численного расчета параметров наночастицы с неоднородным заданным профилем чисел заполнения микроячеек. В соответствии с описанной в предыдущем пункте итерационной процедурой проведены расчеты для сферической наночастицы, содержащей 86 узлов, принадлежащих шести координационным сферам. Для заданного профиля чисел заполнения n_l (рис. 2) при температуре $\theta = 0,4$ и параметра решетки $R = 1,12$ выполнены расчеты параметров микроструктуры наночастицы, которые приведены в табл. 2 для последней итерации ($i = 8$).

Профили сечений унарных функций распределения молекул в центральной микроячейке ($l = 0$) и микроячейке, принадлежащей шестой координационной сфере ($l = 6$), которые получены после восьмой итерации, изображены на рис. 3. Соответствующая им зависимость среднеквадратичных отклонений σ_l от радиусов R_l сфер, представлена на рис. 2.

Таблица 2

Значения параметров функции \hat{F}_{11} наночастицы (8-я итерация)

Номер сферы l	Числа заполнения n_l	Отклонения σ_l	Сомножитель Q_l	Радиальные смещения Δr_l узлов
1	0,990	0,080	$4,261 \cdot 10^9$	0,015
3	0,990	0,253	$3,378 \cdot 10^4$	0,124
5	0,500	0,279	430,267	0,154
6	0,001	0,493	95,595	0,297

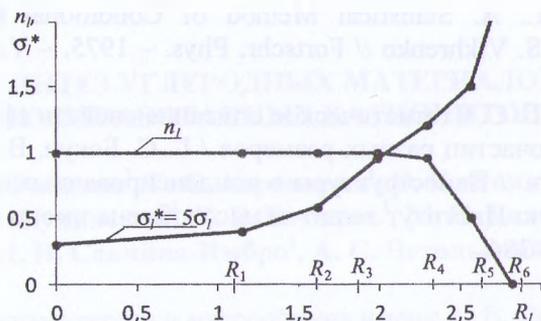


Рис. 2. Зависимости чисел заполнения n_l и отклонений σ_l^* от радиусов R_l

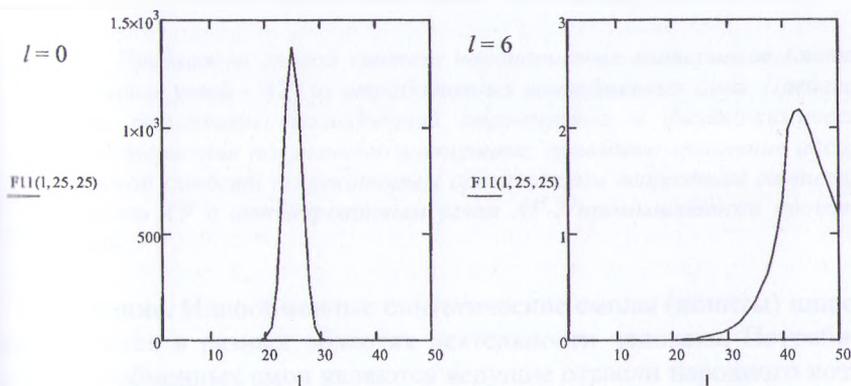


Рис. 3. Профили унарной функции \hat{F}_{11} при $l = 0$ и $l = 6$ для наночастицы

Из рис. 3 видно, что совершенно симметричный профиль унарной функции в центральной ячейке ($l = 0$) постепенно деформируется так, что максимумы функций сдвигаются вправо, что соответствует смещению узлов решетки наночастицы в радиальном направлении. При $l = 6$ часть профиля унарной функции оказывается за пределами примитивной недеформированной ячейки.

Литература

1. Narkevich, I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory / I. I. Narkevich // *Physica*. – 1982. – Vol. 112 A. – P. 167–192.

2. Rott, L. A. Statistical Method of Conditional Distributions / L. A. Rott, V. S. Vikhrenko // Fortschr. Phys. – 1975. – Vol. 23, No. 3. – P. 133–164.

3. Бокун, Г. С. Статистическое описание свойств сферических углеродных наночастиц разных размеров / Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова, 2016. – С. 378–384.