

**СТАТИСТИКО-ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ НАНОЧАСТИЦА – ОДНОРОДНАЯ
ГАЗОВАЯ СРЕДА**

Для решения задачи по комплексному описанию микро- и макро-структуры с целью определения термодинамических характеристик наночастиц используется ранее разработанная методика [1] решения система преобразованных интегральных и алгебраических уравнений для потенциалов средних сил метода условных распределений [2]. Эта система устанавливает связь между микроскопическими параметрами системы взаимодействующих частиц (атомов или молекул) и макроскопическими характеристиками кристаллических наночастиц, находящихся в равновесии с газообразной окружающей средой, т. е. в гетерогенной системе кристалл – газ при температуре ниже температуры тройной точки.

В случае сферической наночастицы поле плотности в межфазной области зависит только от радиуса r_p координационной сферы с номером p относительно центра наночастицы. Следовательно, нужно рассчитать радиальный профиль чисел заполнения $n(r_p)$, который для молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [2], т. е.

$$n(r_p) = a - (a - n_\infty) \operatorname{th}(\kappa \Delta r_p). \quad (1)$$

Здесь a и κ – вариационные параметры; параметр n_∞ – определяет значения чисел заполнения для жидкой либо газовой среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической наночастицей; $\Delta r_p = r_p - r_{15}$; номер $p = 15$ соответствует границе кристаллической наночастицы. Значение радиуса наночастицы $r_{15} = 4,38$ приведено в единицах линейного параметра σ потенциала Леннард–Джонса. Например, для аргона $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, так что радиус наночастицы $r_{15} = 4,38 \cdot 3,405 = 14,9 \text{ \AA} = 1,49 \text{ нм}$.

Формула (1) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость – газ. Поэтому в случае сферической поверхности раздела фаз параметры a и κ рассматриваются в качестве вариационных параметров при решении вариационной задачи по

отысканию минимума большого термодинамического потенциала $\Omega = F\{n_p\} - \mu \sum n_p$ наночастицы как функционала от искомого радиального профиля чисел заполнения n_p ($p = 1, 2, \dots, P$) и двух вспомогательных профилей, которые описывают радиальное смещение узлов решетки кристаллической наночастицы (пространственная релаксация решетки) и изменение формы унарных функций в ячейках координатных сфер с номерами p .

В пакете Mathcad разработана компьютерная программа итерационно-вариационного расчета параметров радиального профиля, соответствующего минимуму большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_p\}$.

Варьирование функционала $\Omega\{n_p\}$ выполнено численно для разных наборов значений параметров a и κ . На рис. 1 приведены зависимости большого термодинамического потенциала Ω от вариационного параметра a при заданных разных значениях параметра κ и температуре $\theta = 0,6$, которая соответствует фазовому переходу кристалл – газ со значением $n_\infty = 2 \cdot 10^{-5}$.

Из рис. 1 видно, что абсолютный минимум функционала $\Omega\{n_p\}$ реализуется при значении κ в интервале от $\kappa = 4$ до $\kappa = 5$ и соответственно при параметре a в интервале от $a = 0,07$ до $a = 0,08$.

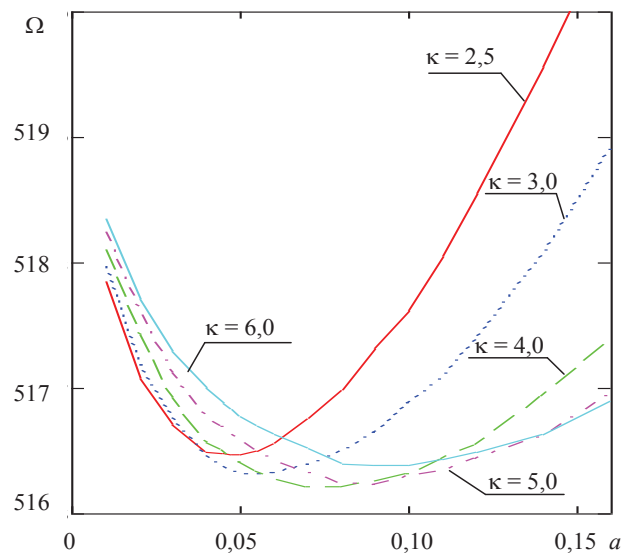


Рисунок 1 – Зависимости большого термодинамического потенциала Ω от вариационного параметра a при разных значениях параметра κ и $\theta = 0,6$

На рис. 2 представлены результаты расчетов характеристик структуры сферической кристаллической молекулярной наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой при температуре $\theta = 0,6$. Полученные зависимости соответствуют минимуму

функционала $\Omega\{n_p\}$, который имеет место при значениях $k \approx 4,5$ и $a \approx 0,075$.

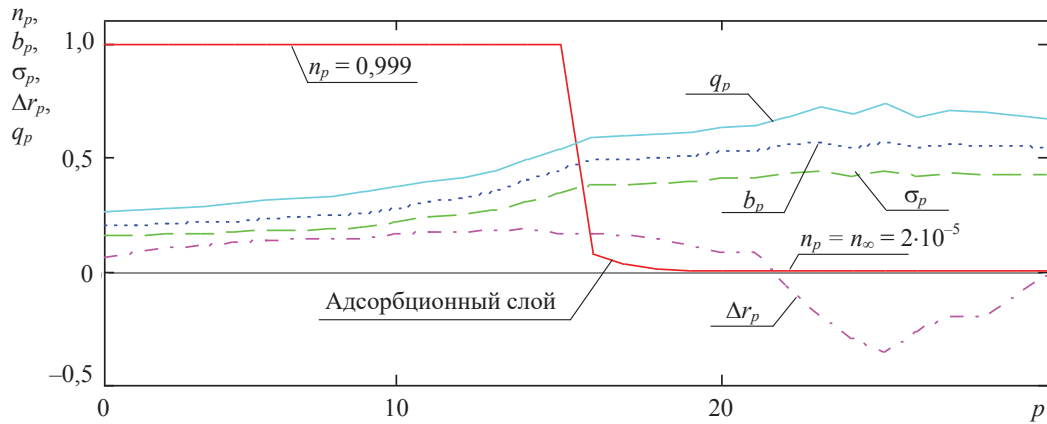


Рисунок 2 – Радиальный профиль чисел заполнения n_p гетерогенной системы и зависимости радиусов b_p сфер, среднеквадратичных отклонений σ_p , смещений Δr_p узлов и величины $q_p = \ln Q_p$ от номеров p координационных сфер наночастицы

Из рисунок 2 видно, что в случае кристаллической наночастицы с числами заполнения $n \approx 0,999$ на ее границе образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности (например, $n_{16} = 0,095$). При этом в объеме кристаллической наночастицы наблюдается постепенное увеличение среднеквадратичных отклонений σ_p от значения $\sigma_0 = 0,15$ в центре наночастицы до значения $\sigma_{15} = 0,36$ на ее границе. Одновременно с этим происходит сдвиг узлов решетки в радиальном направлении, который описывается зависимостью Δr_p (при $p = 15$ значение $\Delta r_{15} = 0,20$). В области адсорбционного слоя ($p > 15$) смещения уменьшаются, а при $p > 22$ они становятся отрицательными и затем постепенно приближаются к нулевым значениям, поскольку в расчетах использовалось граничное условие $\Delta r_{30} = 0$. На рис. 2 величина $q_p = \ln Q_p$, где Q_p – нормирующие множители унарных функций в ячейках, принадлежащих координационным сферам с номерами p .

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Кулеш А. А., Рогач А. А. Решение модифицированного интегрального уравнения для потенциалов средних сил и расчет параметров фазовых переходов в гетерогенных системах, содержащих кристаллические наночастицы // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. Минск: БГТУ, 2020. № 2 (236). С. 48–56.

2. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука. 1979. 280 с.