

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО- СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

**И.И. Наркевич, Е.В. Фарафонтowa**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь, [farafontova@belstu.by](mailto:farafontova@belstu.by)

Для изучения равновесных свойств наноразмерных частиц предлагается использовать двухуровневый молекулярно-статистический подход, который ранее разработан для описания макроскопических конденсированных систем с однородным и неоднородным распределением плотности.

Для описания структуры и свойств молекулярных макроскопических систем разработан двухуровневый молекулярно-статистический подход, который базируется на одновременном использовании возможностей, содержащихся в методе коррелятивных функций ББГКИ, методе условных коррелятивных функций Ротта и методе термодинамических функционалов плотности. Статистическое описание характера распределения системы многих частиц в этом подходе основывается на использовании гипотетической решетки с неизвестными параметрами, образованной совокупностью одинаковых примитивных ячеек объемами  $\omega$ , ( $i = 1, 2, \dots, M$ ,  $M = V/\omega$  – число микроячеек), на которые мысленно разбивается весь объем  $V$  изучаемой конденсированной системы. Для кристаллического состояния ее параметры, найденные оптимальным образом (например, путем варьирования соответствующих термодинамических потенциалов), определяют структуру реальных кристаллов с учетом наличия различных возможных дефектов. В случае же жидкого состояния эта решетка играет роль своеобразной системы координат, позволяющей в два этапа статистически описывать структуру жидкого состояния в духе исходной идеи Я. И. Френкеля [1], согласно которой жидкость по своим свойствам ближе к кристаллическому состоянию, чем к плотному газу. Поэтому ее можно рассматривать как квазикристалл, в котором отсутствует даль-

ний порядок. При этом на определенном временном интервале каждая частица жидкости «колеблется», т. е. статистически распределена в окрестности одного из случайно образованных узлов, которые находясь на определенных средних расстояниях, образуют в среднем некоторую гипотетическую решетку, параметры которой определяются в процессе решения системы интегральных уравнений для младших коррелятивных функций [2] и расчета свободной энергии системы. В статистической модели предполагается, что число микроячеек  $M$  больше числа молекул  $N$  сортов  $\mu$  ( $\mu = a, b, \dots$ ), при этом свободные микроячейки считаются занятыми квазичастицами сорта  $\nu$ , которые не взаимодействуют между собой и с реальными молекулами системы. Наличие гипотетической решетки позволяет описывать распределение частиц сортов  $\mu$  ( $\mu = a, b, \dots, \nu$ ) с помощью дискретных наборов вероятностей заполнения одиночных микроячеек ( $n_i^\mu$ ), всевозможных пар микроячеек ( $n_{ij}^{\mu\nu}$ ) и т. д. (первый, т. е. макроскопический уровень описания) и соответствующих наборов нормированных на единицу одночастичных, двухчастичных и т. д. функций условных распределений частиц по объемам одиночных микроячеек ( $\hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu)$ , радиус-вектор  $\bar{q}_i^\mu \subset \omega_i$ ), пар микроячеек ( $\hat{F}_{11}^{(1)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu)$ ,  $\bar{q}_i \subset \omega_i$ ,  $\bar{q}_j \subset \omega_j$ ) и т. д. (второй, т. е. микроскопический уровень описания). В  $F_{11}$ -приближении предполагается, что размеры микроячеек достаточно малы, поэтому числа заполнения  $n_i^\mu \leq 1$ . Это означает, что любая микроячейка с определенной вероятностью может быть занята какой-либо молекулой системы, либо она свободна. Полное описание распределения частиц и пар частиц по объему  $V$  осуществляется с помощью унарных  $F_1$  и бинарных  $F_2$  функций, областью определения которых является весь объем  $V$  системы:

$$F_1(\bar{r}_i^\mu) = n_i^\mu \hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu), \quad F_2(\bar{r}_i^\mu, \bar{r}_j^\nu) = n_{ij}^{\mu\nu} \hat{F}_{11}^{(1)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu), \quad (1)$$

где  $\bar{r}_\mu = \bar{R}_i + \bar{q}_i^\mu$ ,  $\bar{r}_\nu = \bar{R}_j + \bar{q}_j^\nu$  ( $\bar{R}$  – радиус-векторы узлов решетки).

Условные функции распределения после обрыва на втором уравнении бесконечной цепочки выражены через потенциалы  $\phi_{ij}(\bar{q}_i^\mu)$  взаимодействия одной частицы в  $\omega_i$  с частицами в  $\omega_j$ :

$$\hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu) = \frac{1}{Q_i^\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_i^\mu) \right\}, \quad (2)$$

$$\hat{F}_{11}^{(1)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu) = \frac{1}{Q_{ij}^{\mu\nu}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Phi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\bar{q}_i^\mu) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\bar{q}_j^\nu) \right] \right\}, \quad (3)$$

где  $\Phi_{ij}^{\mu\nu}$  – потенциал взаимодействия двух частиц сортов  $\mu$  и  $\nu$ .

После применения уравнения Гиббса – Гельмгольца получено выражение для конфигурационного интеграла системы  $N$  молекул как функционала от дискретных полей  $n_i^\mu$  и  $n_{ij}^{\mu\nu}$  [2]:

$$Q_N = \prod_i \omega_i^{-n_i^\nu} \prod_\mu \prod_i \left( \frac{Q_i^\mu}{n_i^\mu} \right)^{n_i^\mu} \prod_{\mu, \nu} \prod_{i, j \neq i} \left( \frac{Q_{ij}^{\mu\nu} n_i^\mu n_j^\nu}{Q_i^\mu n_{ij}^{\mu\nu}} \right)^{n_{ij}^{\mu\nu}/2}, \quad i, j = 1, 2, \dots, M. \quad (4)$$

Здесь  $\mu$  и  $\nu$  определяют сорта молекул и квазичастиц, отвечающих за вакансии или другие точечные дефекты в кристаллах и дырки в жидкостях, возникающие то тут, то там в виде малых полостей или разрывов [1]. Функционал свободной энергии (4) однокомпонентной системы из молекул сорта  $a$  имеет вид ( $n_i^a = n_i, n_i^\nu = 1 - n_i$ ):

$$F\{n_k\} = \sum_{i=1}^M f_i\{n_k\} = \theta \sum_{i=1}^M [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] + \sum_{i=1}^M f_i^*\{n_k\}. \quad (5)$$

Здесь  $f_i\{n_k\}$  – функционал средней плотности свободной энергии в микроячейке  $\omega_i$ , а вспомогательный функционал  $f_i^*\{n_k\}$  выражается через  $Q_i = Q_i^a$ , среднее значение функции  $f_{ij} = \exp\{-\Phi_{ij}(\bar{q}_i)/\theta\}$  и двухъячеечные числа заполнения  $n_{ij}^{\mu\nu}$ :

$$f_i^* = -\theta \left[ n_i \ln Q_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M (n_i + n_j - n_{ij}^{aa}) \ln \langle f_{ij} \rangle - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M \sum_\mu \sum_\nu n_{ij}^{\mu\nu} \ln \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^\mu n_j^\nu} \right], \quad \mu, \nu = a, \nu. \quad (6)$$

В результате варьирования функционала свободной энергии по  $n_{ij}^{\mu\nu}$  получено выражение, которое в соответствии с известным утверждением Боголюбова устанавливает функциональную связь между старшими коррелятивными функциями (здесь числами  $n_{ij}^{\mu\nu}$ ) и унарной функцией (здесь числами  $n_i^\mu$ ):

$$n_{ij}^{a\nu} = \frac{1}{2} \left\{ [(n_i^\nu - n_j^\nu) - A_{ij}^{-1}] + \sqrt{[(n_i^\nu - n_j^\nu) - A_{ij}^{-1}]^2 + 2n_i^a n_j^\nu A_{ij}^{-1}} \right\}, \quad (7)$$

$$A_{ij} = \langle f_{ij} \rangle - 1, \quad n_i^\mu = n_{ij}^{\mu a} + n_{ij}^{\mu\nu}, \quad \mu = a, \nu. \quad (8)$$

Потенциалы средних сил  $\phi_{ij}$  находятся из решения интегрального уравнения.

**Применение двухуровневого статистического подхода к описанию малых конденсированных систем (наночастиц).** При статистическом описании однокомпонентной макроскопической однородной системы величины  $n_i^\mu$  и  $Q_i^\mu$  не зависят от номера  $i$ , т. е. являются константами, зависящими только от термодинамических параметров (температуры  $\theta = kT$  и молекулярного объема  $\upsilon = V/N$ ). При этом двухъячеечные величины  $n_{ij}^{\mu\nu}$  и  $Q_{ij}^{\mu\nu}$  зависят и от взаимного расположения микроячеек  $\omega_i$  и  $\omega_j$ .

При описании структуры и характеристик малой системы, занимающей ограниченный объем, например, наночастицы [3] следует учитывать неоднородное распределение молекул по микроячейкам. Таким образом, одноячеечные числа заполнения  $n_i^\mu$  образуют поле, изменяющиеся на расстояниях, которые больше молекулярных размеров, т. е. это поле описывает макроскопическое распределение средней плотности конденсированной наночастицы. Соответственно величины  $Q_i^\mu$  и  $Q_{ij}^{\mu\nu}$ , а, следовательно, и двухъячеечные вероятности  $n_{ij}^{\mu\nu}$  становятся функционалами от поля средней плотности в малой системе. В качестве примера применения двухуровневого подхода рассмотрим сферическую наночастицу радиуса  $R$  с радиальным распреде-

лением чисел заполнения  $n_l = n(r_l)$ , где  $r_l$  – радиус координационный сферы или тонкого слоя с номером  $l$ .

В первом приближении не будем учитывать возможную зависимость формы и размеров микроячеек от радиуса  $r_l$  ( $\omega_l = \omega$ ), тогда числа  $n_l$  оказываются пропорциональными плотности  $\rho_l$  ( $n_l = \omega_l / v_l = \omega \rho_l$ ). Далее в выражении (6) от суммирования по микроячейкам перейдем к суммированию по сферам или слоям радиусов  $r_l$ , содержащих  $Z_l$  микроячеек (узлов решетки) и учтем зависимость плотности  $f_l^*$  от чисел заполнения в трех соседних сферах (слоях):

$$F\{n_m\} = \theta \sum_{l=1}^L Z_l (n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln(1 - n_l)) + \sum_{l=1}^L Z_l f_l^* (l-1, l, l+1). \quad (9)$$

Для определения профиля плотности  $\rho_l = n_l / \omega$  наночастицы, содержащей  $N$  молекул, воспользуемся термодинамическим функционалом  $\Omega = F - \mu N$ . Варьируя функционал

$$\Omega\{n_m\} = F\{n_m\} - \mu \sum_{l=1}^L Z_l n_l \quad (10)$$

по числу заполнения  $n_k$  в сфере или слое с номером  $k$ , получим

$$\theta Z_k (\ln n_k - \ln(1 - n_k)) + \sum_{l=k-1}^{l=k+1} Z_l \frac{\delta f_l}{\delta n_k} - \mu = 0. \quad (11)$$

Это уравнение, в общем случае являющееся интегральным уравнением, в рассматриваемом приближении может быть представлено в виде уравнения для второй разности, соответствующей дифференциальному уравнению второго порядка. Полученное вариационное уравнение (11) с учетом соответствующих приближений для плотности (формула (6)) может быть решено с использованием соответствующего численного алгоритма.

В заключении отметим, что общая схема статистического описания неоднородности среды в малых системах может быть видоизменена таким образом, чтобы учесть возможное изменение параметров решетки и ее «разрыхление» вблизи поверхности кристаллической или аморфной наночастицы [1].

## **Литература**

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
2. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / И.И. Наркевич. – СПб., 1993. – 242 л.
3. Пенязьков О.Г. Образование наночастиц при низкотемпературном пиролизе фемтолитровых капель водных растворов: Препринт №1 / О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко. – Минск, 2013. – 34 с.

## **RESEARCH INTO CHARACTERISTICS OF NANOPARTICLES WITH THE HELP OF THE TWO-LEVEL MOLECULAR- STATISTICAL APPROACH FOR INHOMOGENEOUS CONDENSED SYSTEMS**

**I.I. Narkevich, E.V. Farafontova**

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The two-level molecular-statistical approach is proposed to be used to study the equilibrium properties of nanoparticles. This approach has been developed to describe the macroscopic condensed systems with homogeneous and inhomogeneous density distribution.