

# СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ

Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.

Белорусский государственный технологический университет  
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а

**Введение.** Для теоретического описания свойств отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий реализовать учет неоднородного распределения средних чисел заполнения  $n_i$  микроячеек объемами  $\omega_i$  метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых претерпевают существенные изменения вблизи границ наночастиц. При этом используется  $F_{11}$ -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных конфигураций  $N$  молекул в объеме  $V$ , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной молекулы. Количество микроячеек  $M$  превышает число молекул, так что каждая микроячейка с определенной вероятностью может быть вакантной.

**1. Конфигурационный интеграл конденсированной системы с неоднородным распределением плотности.** В двухуровневом подходе [1] для описания структуры используются потенциалы средних сил  $\varphi_{ij}(\mathbf{q}_i)$ , которые в случае неоднородных систем являются функционалами от искомым полей средней плотности. Потенциалы удовлетворяют достаточно сложной системе интегральных уравнений, которая не имеет аналитического решения. Это создает существенные трудности для их последующего использования при решении соответствующих вариационных задач [3] 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 введем средние потенциалы  $\varphi_{ij}^a(\mathbf{q}_i)$  с набором параметров, которые позволяют использовать их для аппроксимации искомым потенциалов средних сил  $\varphi_{ij}(\mathbf{q}_i)$ . По определению, в  $F_{11}$ -приближении с учетом наличия вакантных ячеек, запишем:

$$\varphi_{ij}^a(\mathbf{q}_i) = n_j \int_{\omega_j} \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \hat{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j / \mathbf{q}_i) d\mathbf{q}_j; \quad i, j = 1, 2, \dots, M, \quad (1)$$

где  $\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$  - парный потенциал молекул, находящихся в двух разных ячейках с объемами  $\omega_i$  и  $\omega_j$  и имеющих радиус-векторы  $\mathbf{q}_i$  и  $\mathbf{q}_j$  ( $\mathbf{q}_i \subset \omega_i$ ;  $\mathbf{q}_j \subset \omega_j$ ), а  $\hat{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_j / \mathbf{q}_i)$  - нормированная на единицу условная функция распределения молекулы в ячейке  $\omega_j$  при условии, что другая молекула в ячейке  $\omega_i$  находится в точке с радиус-вектором  $\mathbf{q}_i$ .

Заменив потенциалы  $\varphi_j$  на  $\varphi_j^a$ , запишем выражение для одночастичной нормированной на единицу функции распределения  $\hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i)$  ( $\beta = 1/kT$ ):

$$\hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i) = Q_i^{-1} \exp \left\{ -\beta \sum_{k \neq i}^M \varphi_{ik}^a(\mathbf{q}_i) \right\}; \quad Q_i = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\beta \sum_{k \neq i}^M \varphi_{ik}^a(\mathbf{q}_i) d\mathbf{q}_i \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_k^a$ ,  $Q_i$  и функция  $\hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i)$  являются функционалами от искомым наборов  $\{n_p\}$  и  $\{\omega_p\}$ , определяющих соответственно числа заполнения  $n_p$  ячеек и все геометрические параметры для

ячеек объемами  $\omega_p$  ( $p = 1, 2, \dots, M$ ). Двухчастичная нормированная на единицу функция также выражается через средние потенциалы  $\varphi_{ik}^a$  и  $\varphi_{jk}^a$  (верхний индекс  $a$  далее опускаем):

$$\hat{F}_{11}^{(l)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i) \cdot \hat{F}_{11}^{(l)}(\mathbf{q}_j / \mathbf{q}_i) \quad (1)$$

Используя систему (1-3) и уравнение Гиббса–Гельмгольца для внутренней энергии системы получаются выражения для конфигурационного интеграла  $Q_N$  и функционала свободной энергии  $F_N(\theta = kT)$ :

$$Q_N = \prod_{i=1}^M (Q_i \omega_i)^{n_i} / \left[ n_i^{n_i} (1-n_i)^{(1-n_i)} \right], \quad F_N(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = -\theta \ln Q_N. \quad (4)$$

Равновесные функции распределения молекул и поля чисел заполнения  $n_{pi}$  объемов  $\omega_{pi}$  ячеек находятся в результате решения соответствующих вариационных задач [3].

**2. Усреднение потенциала Леннард-Джонса.** В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов решетки 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  $\sigma_i$  молекул от узлов были равными для функций  $\hat{F}_{11}$  и  $\hat{F}_{11}^*$ :

$$\sigma_i = \int_{\omega_i} (x^2 + y^2 + z^2) \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \sqrt{3/5} b_i, \quad \hat{F}_{11}^*(x, y, z) = Q_i^{-1} \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\rho_i) \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $\rho_i$  – радиус-вектор молекулы в ячейке  $\omega_i$  по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки  $\omega_j$ . Функции  $\hat{F}_{11}^*$  позволяют аналитически вычислить интеграл (1) для потенциала Леннард–Джонса  $\Phi(r)$  с параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon$ , который используется в безразмерных переменных ( $r^* = r/\sigma$  и  $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\epsilon$ , далее звездочки опускаем):

$$\varphi(\rho) = n_j \frac{\int_{V_b} \Phi(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_j \frac{I(r, b, d) \Big|_{r_1}^{r_2}}{V(r, b, d) \Big|_{r_1}^{r_2}}, \quad V(r, b, d) = -2\pi \left[ \frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right]. \quad (6)$$

$$I(r, b, d) = 8\pi \left[ \frac{1}{r^{10}} \left( \frac{(\rho^2 - b^2)}{20\rho} - \frac{r}{9} + \frac{r^2}{16\rho} \right) - \frac{1}{r^4} \left( \frac{(\rho^2 - b^2)}{8\rho} - \frac{r}{3} + \frac{r^2}{4\rho} \right) \right]. \quad (7)$$

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

**3. Изучение влияния размера сферических кристаллических наночастиц с ГЦК решеткой на их микроструктуру и температуру плавления.** Для статистического исследования структуры сферических кристаллических наночастиц разных размеров используется система уравнений (1-7). При этом учитывается, что среднеквадратичные отклонения  $\sigma_j$  в каждой ячейке  $\omega_j$ , принадлежащей координационной сфере с номером  $l$  относительно центра наночастицы, одинаковы. Поэтому при вычислении суммы в выражении (5) для  $\hat{F}_{11}^*$  проводим суммирование по  $j$  для заданного номера  $l$ , а затем суммируем по  $l$  ( $l = 1, 2, 3$ ).

В таблице приведены температуры плавления и данные, отражающие релаксацию решетки сферических наночастиц (без учета изменения чисел заполнения вблизи их границ, поэтому все расчеты выполнены при  $n_i = 1$ , т. к. в кристаллическом состоянии  $(1 - n_i) < 10^{-3}$ ).



Значения температуры плавления  $\theta^*$  наночастицы, среднеквадратичные отклонения  $\sigma_l$  радиальные смещения  $\Delta r_l$  узлов решетки ( $l = 1, 2, 3$ ; параметр решетки  $R = 1, 15$ )

$l$	$M$	$R_l$	$\theta_{пл}$	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\Delta r_1$	$\sigma_2$	$\Delta r_2$	$\sigma_3$	$\Delta r_3$
1	13	1,15	0,30	0,070	0,146	0,038	-	-	-	-
2	19	1,62	0,37	0,081	0,159	0,050	0,314	0,146	-	-
3	43	1,99	0,50	0,108	0,197	0,064	0,296	0,167	0,420	0,176

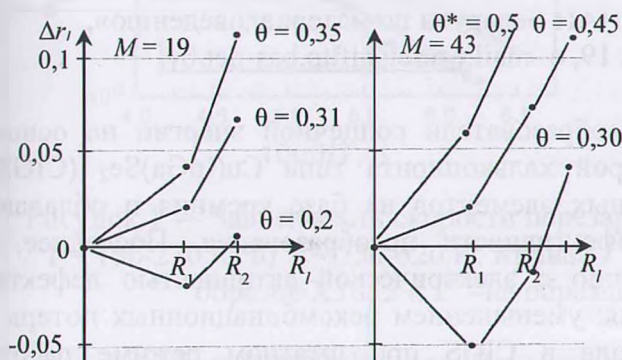


Рис. 1. Зависимости смещений  $\Delta r_l$  от радиусов координационных сфер  $R_l$

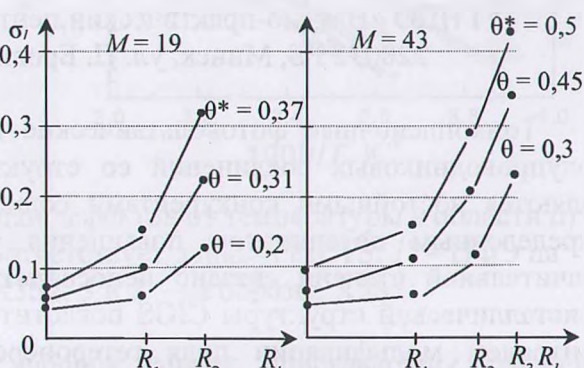


Рис. 2. Зависимости среднеквадратичных отклонений  $\sigma_l$  от радиусов координационных сфер  $R_l$

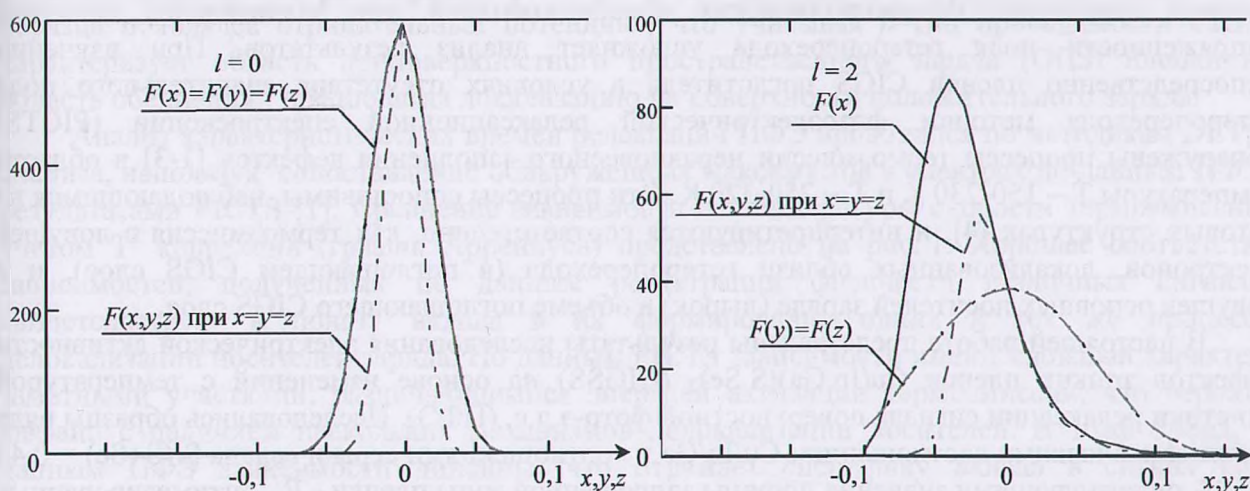


Рис. 3. Профили унарной функции  $F(x, y, z) = \hat{F}_{11}(x, y, z)$  для наночастицы из 43 молекул для координационных сфер с разными номерами  $l$  при  $\theta = 0,45$

**Заключение.** В работе показано, что с помощью двухуровневого подхода можно последовательно теоретически исследовать микроструктуру кристаллических наночастиц и определять температуру их плавления. Для этого в дальнейшем для сферических наночастиц следует решить комплексную вариационную задачу по определению полей чисел заполнения, среднеквадратичных отклонений и смещений узлов решетки в радиальном направлении для наночастиц разных размеров при разных температурах.

- [1] И. И. Наркевич. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб. (1993). 242 л.  
 [2] L. A. Rott, V. S. Vikhrenko. Fortschr. Phys., **23**, 3, 133 (1975).  
 [3] Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич. Мат. МНК «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов», 22-24 октября 2015, Минск. 239 (2015).