

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 ω_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 ω_i и ω_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 ω_j при условии, что другая молекула в ячейке ω_i находится в точке с радиус-вектором \mathbf{q}_i .

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

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

Здесь φ_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 ω_p ($p = 1, 2, \dots, M$). Двухчастичная нормированная на единицу функция также выражается через средние потенциалы φ_{ik}^a и φ_{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 ω_{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 σ_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 ρ_i – радиус-вектор молекулы в ячейке ω_i по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки ω_j . Функции \hat{F}_{11}^* позволяют аналитически вычислить интеграл (1) для потенциала Леннард – Джонса $\Phi(r)$ с параметрами σ и ϵ , 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 σ_j в каждой ячейке ω_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 θ^* наночастицы, среднеквадратичные отклонения σ_l радиальные смещения Δr_l узлов решетки ($l = 1, 2, 3$; параметр решетки $R = 1, 15$)

l	M	R_l	$\theta_{пл}$	σ_0	σ_1	Δr_1	σ_2	Δr_2	σ_3	Δr_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

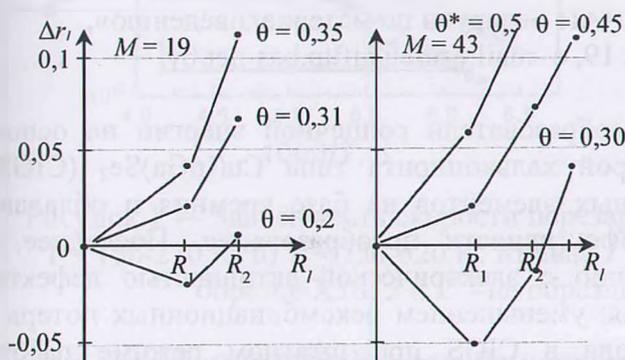


Рис. 1. Зависимости смещений Δr_l от радиусов координационных сфер R_l

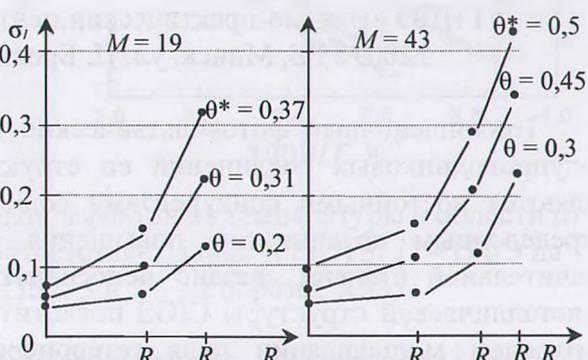


Рис. 2. Зависимости среднеквадратичных отклонений σ_l от радиусов координационных сфер R_l

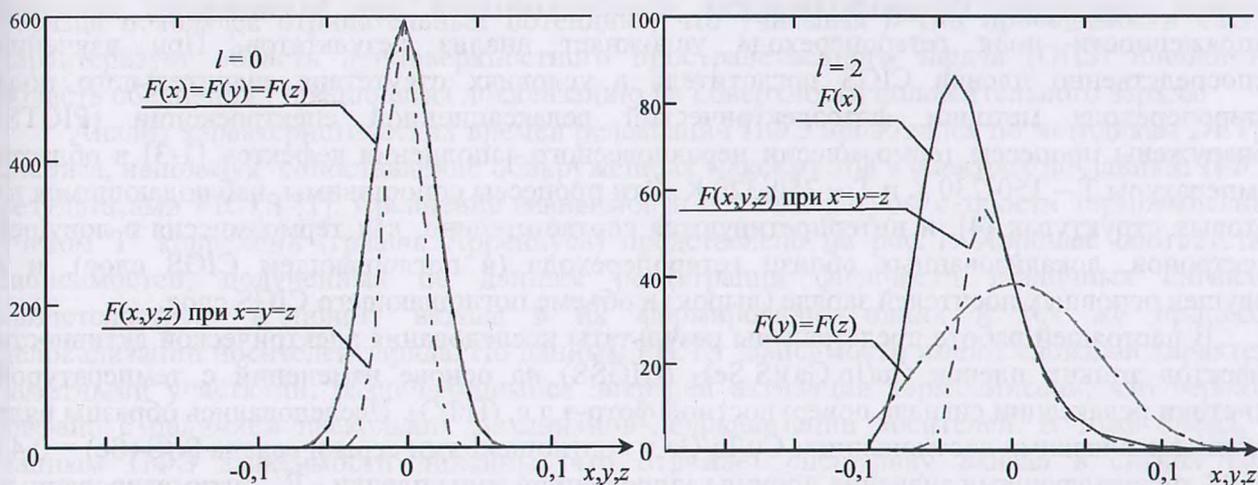


Рис. 3. Профили унарной функции $F(x, y, z) = \hat{F}_{11}(x, y, z)$ для наночастицы из 43 молекул для координационных сфер с разными номерами l при $\theta = 0,45$

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).