

**И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. А. Кулеш,  
А. А. Рогач**

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ  
ПЕРЕХОДОВ И СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В  
ГЕТЕРОГЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

**Введение.** Ранее в работе [1] была опубликована методика расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров с использованием двухуровневого статистического метода [2]. Он является симбиозом методов коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ) и условных распределений Ротта [3], а также метода термодинамических функционалов поля плотности среды.

**Статистический расчет термодинамических параметров сосуществования кристаллической наночастицы с газообразной окружающей средой.** Запишем основные соотношения и уравнения, образующие замкнутую систему модифицированных интегральных и алгебраических уравнений, которые используются для описания структурных и термодинамических характеристик гетерогенной системы, состоящей из кристаллической наночастицы и окружающей ее флюидной среды. Все формулы и уравнения далее используются в безразмерном виде, когда геометрические размеры определены в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннард-Джонса, а все величины, имеющие

размерность энергии записаны в единицах энергетического параметра  $\varepsilon$  этого же потенциала.

Интегральное уравнение для потенциалов средних сил  $\varphi_{ij}(\rho_i, b_j)$  неоднородной однокомпонентной молекулярной системы имеет следующий вид [1]:

$$f_{ij}(\rho_i, b_j) = n_j g_{ij}(b_i, \rho_{ij}, b_j) f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) + (1 - n_j g_{ij}(b_i, \rho_{ij}, b_j)) f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j). \quad (1)$$

Здесь  $f_{ij}(\rho_i, b_j) = e^{-\beta\varphi_{ij}(\rho_i, b_j)}$ , а  $\varphi_{ij}(\rho_i, b_j)$  – потенциал средней силы, действующий на молекулу в ячейке  $\omega_i$  со стороны молекулы, равномерно распределенной внутри сферы радиуса  $b_j$  объемом  $v_j$  внутри ячейки  $\omega_j$  метода условных распределений [3];  $\rho_i$  – расстояние от молекулы в объеме  $v_i$  до центра объема  $v_j$ ;  $n_j$  – числа заполнения молекулами ячеек  $\omega_j$ ;  $\rho_{ij}$  – расстояние между центрами ячеек  $\omega_i$  и  $\omega_j$ ;  $\beta = 1 / \theta$  – обратная безразмерная температура ( $\theta = kT$ );  $g_{ij}$  – аналог радиальной функции для гетерогенной системы, мысленно разделенной на ячейки  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ), образующие кристаллическую решетку (реальную в объеме кристаллической наночастицы и гипотетическую в объеме окружающей ее флюидной среды) [1]:

$$g_{ij} = \frac{n_i - 0,5B_{ij} + 0,5\sqrt{B_{ij}^2 + 4n_i(1-n_j)A_{ij}^{-1}}}{n_i n_j}, \quad (2)$$

$$B_{ij} = (n_i - n_j) - 1/A_{ij}, \quad A_{ij} = f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j) - 1; \quad (3)$$

$$f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j) = \frac{1}{v_i v_j} \int f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) dv_i. \quad (4)$$

$$f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) = \frac{1}{v_j} \int_{v_j} e^{-\beta\Phi(|\bar{q}_i - \bar{q}_j|)} dv_j. \quad (5)$$

Функционалы энтропии  $S$ , внутренней энергии  $U$  и свободной энергии  $F$  сферической наночастицы в окружающей ее флюидной среде имеют вид:

$$S\{n_p\} = -\sum_{p=1}^P Z_p (n_p \ln n_p + (1-n_p) \ln(1-n_p)) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J n_p n_j g_{pj} \ln g_{pj}, \quad (6)$$

$$U\{n_p\} = \sum_{p=1}^P Z_p \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J (n_p n_j g_{pj} \Psi(b_p, r_{pj}, b_j)), \quad (7)$$

$$F\{n_p\} = U\{n_p\} - \theta S\{n_p\}. \quad (8)$$

Здесь  $Z_p$  – число узлов решетки, принадлежащих координационным сферам с номерами  $p$  ( $p = 1, 2, \dots, P$ ) относительно центра наночастицы;  $J = 42$  – число узлов, принадлежащих трем координационным сферам относительно центра ячейки  $\omega_p$ .

$$\Psi(b_i, \rho_{ij}, b_j) = \frac{\int_{v_i} \varphi_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) \int_{v_j} e^{-\beta\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} dv_j dv_i}{\int_{v_i} \int_{v_j} e^{-\beta\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} dv_j dv_i}, \quad (9)$$

$$\varphi_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) = \frac{\int \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) e^{-\beta\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} dv_j}{\int_{v_j} e^{-\beta\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} dv_j}. \quad (10)$$

Система уравнений (1)–(10) решена с помощью компьютерной программы на основе пакета Mathcad.

В результате расчетов построены изотермы свободной энергии однородной системы в широкой области молекулярных объемов. С их помощью численно-геометрическим методом решена задача по определению термодинамических параметров фазовых переходов кристалл – газ, кристалл – жидкость, жидкость – газ при соответствующих температурах, и построена фазовая диаграмма  $\theta - v$  для простых веществ (рис. 1).

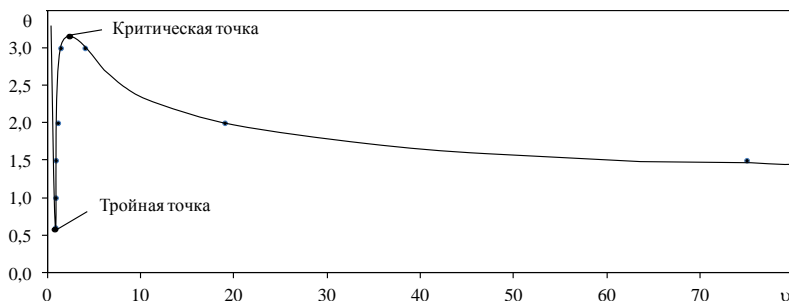


Рис. 1. Фазовая диаграмма для простых веществ

**Вариационный расчет поля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы.** В случае сферической наночастицы поле плотности зависит только от расстояния  $r$  до центра наночастицы. Следовательно нужно рассчитать радиальный профиль чисел заполнения, который для молекулярной системы аппроксимируем с помощью двухпараметрической функции  $n(r_p)$ , содержащей гиперболический тангенс [3], т. е.

$$n(r_p) = a - (a - n_0) \operatorname{th}(\kappa \Delta r_p). \quad (11)$$

Здесь  $a$  и  $k$  – вариационные параметры;  $n_0$  – значение чисел заполнения вдали от наночастицы, определяющее плотность жидкой либо газовой однородной среды, находящейся в равновесии с кристаллической наночастицей;  $\Delta r_p = r_p - r_{15}$ . Граница кристаллической наночастицы соответствует значению  $p = 15$ , для которого значение радиуса наночастицы  $r_{15} = 4,38$  в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннарда–Джонса. Например, для аргона  $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$ , так что радиус наночастицы  $r_{15} = 4,38 \cdot 3,405 = 14,9 \text{ \AA} = 1,49 \text{ нм}$ .

Варьирование функционала для большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_p\} = F\{n_p\} - \mu \sum n_p$ , рассчитанного с учетом статистических выражений (7)–(8), выполнено численно для разных значений параметров  $a$  и  $k$ . На рис. 2, *a* в качестве примера приведена зависимость потенциала  $\Omega$  от параметра  $a$  при значении параметра  $k = 2,5$  для температуры  $\theta = 0,6$ , которая соответствует переходу между наночастицей и газообразной средой со значением  $n_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ . Из рис. 2, *a* видно, что для минимального значения потенциала  $\Omega \approx 814,75$  значение параметра  $a \approx 0,05$ . На рис. 2, *б* изображен рассчитанный равновесный радиальный профиль чисел заполнения  $n_p$  и соответствующий ему профиль среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  атомов или молекул от центров ячеек, образующих деформированную ГЦК решетку. В силу симметрии в объеме наночастицы при приближении к ее границе узлы смещены в радиальном направлении, относительно центра наночастицы. Это означает, что имеет место пространственная релаксация кристаллической ГЦК решетки, которая количественно описывается зависимостью радиального смещения узлов от расстояния  $r_p$ .

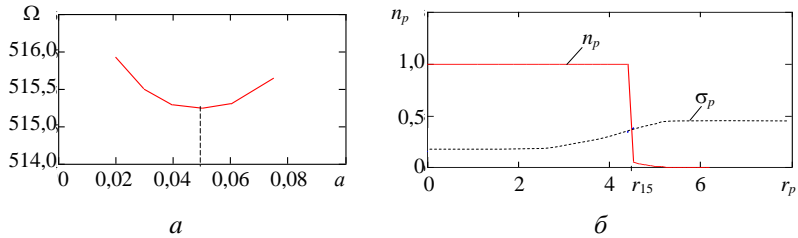


Рис. 2. Результаты варьирования при температуре  $\theta = 0,6$ :  
 $a$  – зависимость  $\Omega$  от вариационного параметра  $a$ ;  $b$  – профили чисел  $n_p$   
и среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  молекул от расстояния  $r_p$

**Закключение.** С помощью компьютерной программы решена система интегральных и алгебраических уравнений для гетерогенной системы, содержащей сферические кристаллические наночастицы внутри флюидной среды. По результатам расчета построена фазовая диаграмма простых веществ, которая используется при решении вариационной задачи по определению равновесных полей плотности в межфазных областях гетерогенных систем.

## Литература

1. Наркевич И. И., Фарафонтowa Е. В. Разработка компьютерной программы для расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. 2019. № 2. С. 34–39.
2. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. – Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.