

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 536.7

ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА ДЛЯ ЧАСТИЦ НА ДВУМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ В МОДЕЛИ «МАФФИН-ТИН»

С.А. Хубежов¹, В.И. Кесаев¹ И.В. Тваури¹, А.П. Блиев¹, О.Г. Ашхотов², Т.Т. Магкоев¹

¹ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет

им. К.Л. Хетагурова»

362025, Россия, Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46

soslan.khubezhov@gmail.com

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.495

Аннотация: Рассмотрена система N тождественных частиц в модели сильной связи на двумерной квадратной периодической решетке, порожденной осесимметричной кусочно-постоянной потенциальной ямой. Вычислены аналитически химический и термодинамический Гиббса потенциалы системы в больцмановском приближении.

Ключевые слова: потенциал, частица, решетка, теорема, функция, уровень, кристалл, модель, реакция, уравнение, приближение, зона.

1. Введение

Исследования двумерных систем физическими методами имеет давнюю историю и преследует не только академический интерес. Практическое использование поверхностных свойств обнаруживается в весьма широких пределах от химической промышленности до медицины. Парадигмой современного подхода к изучению поверхностных свойств, в частности, хемосорбции, следует признать неограниченные (в некотором смысле) возможности метода функционала плотности, лишь бы имелись достаточные вычислительные мощности компьютерной техники. Например, в теории химических реакции на поверхности важно знание термодинамического потенциала G из первых принципов (расчет G на основе упомянутого выше метода). В подтверждение тому, что в настоящее время отдается предпочтение численному исследованию химической реакции на поверхности, укажем работу [1], где авторы изучают макрокинетику нелинейных каталитических реакций на металлических поверхностях различной геометрии с помощью численной математической модели диссипативных структур и автоволн в двумерной области. В качестве исследования некоторых важных механизмов адсорбции часто применяют метод молекулярной динамики, например, в работе [2] исследуется взаимодействие заряженных частиц с графеном на поверхности при учете разрыва и формирования химических связей в потенциале ReaxFF.

Для лучшего понимания сути происходящих на поверхности процессов следует пробовать конструировать и альтернативные подходы – феноменологический и модельный [3-5].

2. Методология исследования

Целью данной работы является вычисление G и химического потенциала μ системы N тождественных частиц, находящихся в поверхностном модельном потенциале «маффин-тин»

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} u(\vec{r} - \vec{l}), \vec{r} = \{x, y\}, \quad (1)$$

$$u(\vec{r}) = \begin{cases} -u_0, & |\vec{r}| < a \\ 0, & |\vec{r}| > a \end{cases}, |\vec{r}| \equiv \rho, \quad (2)$$

в модели сильной связи, т.е. когда волновая функция ансамбля частиц

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \exp(i\vec{k}\vec{l}) \psi_0(\vec{r} - \vec{l}) \quad (3)$$

автоматически удовлетворяет теореме Блоха (вектора $\vec{l} \equiv R(n_1 \vec{e}_x + n_2 \vec{e}_y)$), n_1, n_2 – целые числа, R – период двумерной решетки квадратной решетки). Волновые вектора \vec{k} , как известно, можно считать принадлежащими первой зоне Бриллюэна, при этом $\vec{k} = \{k_x, k_y\}, 0 \leq k_x, k_y \leq \frac{2\pi}{R}$, расстояние между соседними значениями k_x или k_y равно $2\pi/L$, где L – линейный размер поверхности. Здесь волновая функция ψ_0 есть решение стационарного уравнения Шредингера для одной частицы в потенциале (2). В этом случае нахождение спектра сводится к решению трансцендентного уравнения, с условием сшивания логарифмической производной волновой функции вида (4) на границе ямы $\rho = a$. Для мелкой ямы $ma^2 u_0 / \hbar^2 \equiv \xi \ll 1$ имеется один уровень, которому отвечает аксиально-симметричная функция

$$\psi_0(\rho, \phi) = \begin{cases} C_1 J_0(\lambda \rho), & \rho < a \\ C_2 K_0(\eta \rho), & \rho > a. \end{cases} \quad (4)$$

Значение энергии этого уровня

$$\varepsilon = - \left(\frac{2\hbar^2}{ma^2} \right) \exp\left(\frac{-2}{\xi} \right), \lambda \equiv \frac{\sqrt{2m(u_0 - \varepsilon)}}{\hbar}, \eta = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar},$$

а J_0 и K_0 – функции Бесселя и Макдональда нулевого порядка.

Нормировочные множители в приближении мелкой ямы $C_2 = \xi C_1$, причем нетрудно показать, что $C_1 = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$. Поэтому волновая функция стационарного состояния в аксиально-симметричном потенциале (2) есть

$$\psi_0(\rho) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \{ \theta(\chi) J_0(\lambda \rho) + \xi \theta(-\chi) K_0(\eta \rho) \}, \quad (5)$$

где $\chi \equiv a - \rho$, $\theta(\chi)$ – функция Хевисайда.

Имея в виду, что в правой части (3) ψ_0 удовлетворяет (5), в приближении сильной связи получаем энергетическую зону $E(\vec{k})$ как решение уравнения Шредингера в одночастичном приближении:

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}, \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}), \quad (6)$$

$$(E - \varepsilon) \sum_{\vec{l}} \exp(i\vec{k}\vec{l}) \int \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{r} - \vec{l}) d\vec{r} = \sum_{\vec{l}, (\vec{l} \neq 0)} \exp(i\vec{k}\vec{l}) \int \psi_0^*(\vec{r}) u_0(\vec{r} - \vec{l}) \psi_0(\vec{r} - \vec{l}) d\vec{r}. \quad (7)$$

Ограничиваясь ближайшими соседними узлами при вычислении двух и трехцентровых интегралов, можем написать

$$(E - \varepsilon) = -\frac{4Au_0(\cos k_x R + \cos k_y R)}{1 + 4A(\cos k_x R + \cos k_y R)}, \quad (8)$$

где интеграл перекрытия

$$A = \int \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{r} - R \cdot \vec{e}_y) d\vec{r} \approx C_1 C_2 \int K_0^*(\vec{r}_0) J_0(|\vec{r} - R \cdot \vec{e}_y|) d\vec{r}. \quad (9)$$

Детали вычисления A даны в Приложении. Поскольку $A \approx \xi$, то (8) можно представить в виде

$$E(\vec{k}) = -4Au_0(\cos k_x R + \cos k_y R). \quad (10)$$

Рассматривая теперь N частиц, каждая из которых может иметь энергию из зоны (10), как Больцмановский газ, находящийся при температуре T , мы можем написать среднее число частиц $\bar{n}_{\vec{k}}$, имеющих энергию $E(\vec{k})$, в виде

$$\bar{n}_{\vec{k}} = e^{(\mu - E(\vec{k}))/T},$$

причем химический потенциал μ должен быть таков, что $e^{\mu/T} \ll 1$.

Тогда число частиц в системе

$$N = \sum_{\vec{k}} \bar{n}_{\vec{k}} \approx \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int d\vec{k} \exp\left[\frac{(\mu - E_s(\vec{k}))}{T}\right] = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)}{T}\right] \left[\int_0^{k_{\max}} dk e^{(4u_0 A/R) \cos(k_{\max} R)} \right]^2,$$

где $k_{\max} R = 2\pi$. Отсюда можно переписать в виде

$$N = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon)}{T}\right] J_0(\beta), \beta \equiv \frac{4u_0 A}{T}, \mu = \varepsilon + T \ln\left(\frac{4\pi^2 R^2}{L^2} N J_0^2(\beta)\right). \quad (11)$$

Ясно, чтобы изложенное выше справедливо при $\frac{4\pi^2 R^2}{L^2} N J_0^2(\beta) \ll 1$.

Таким образом, термодинамический потенциал Гиббса, отсчитанный от центра зоны

$$G' = G - \varepsilon N = NT \ln\left(\frac{4\pi^2 R^2}{L^2} N J_0^2(\beta)\right). \quad (12)$$

Приведенные формулы (11) и (12) являются основным результатом

нашей работы. Заметим, что, имея (12), можно вычислить любые равновесные термодинамические величины.

3. Выводы

Продемонстрирована принципиальная возможность на основании знания энергетического спектра атомов в кристаллическом потенциале модельного вида в приближение линейной комбинации атомных орбиталей провести вычисления их термодинамического потенциала. Дальнейшее улучшение данной модели для достижения хорошего согласия с экспериментальными данными не должно иметь затруднений.

4. Приложение

Оценим интеграл

$$A \sim 2 \int_0^{\varphi_{\max}} K_0^*(\eta\rho) J_0\left(\lambda\sqrt{\rho^2 + R^2 - 2R\rho\cos\varphi}\right) \rho d\rho d\varphi$$

в области $\rho^2 + R^2 - 2R\rho\cos\varphi < a^2$ при условии, что $\sin\varphi_{\max} = \frac{a}{R}$ (см. рис. 1).

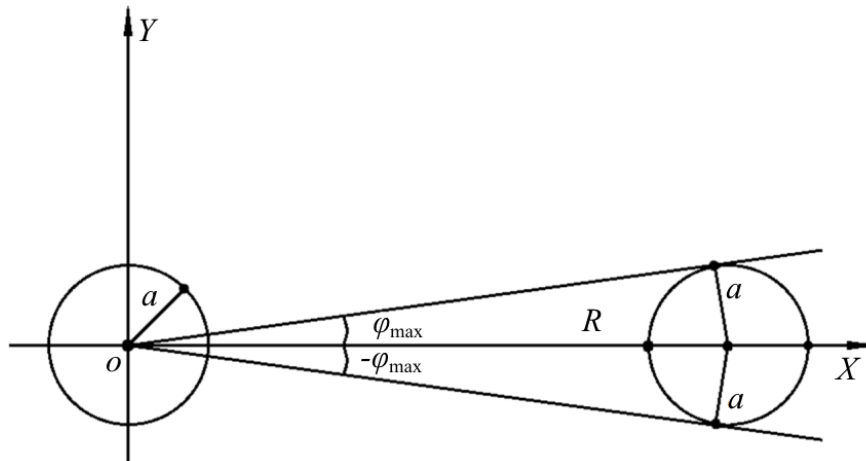


Рис. 1. Схематическое расположение двух ближайших ям, где R — расстояние между центрами, a — радиус ямы.

В этой области, с учетом условий $\eta a \ll 1, \lambda a \ll 1$ будем иметь при $R > 2a$

$$A = 2C_1 C_2 \int_0^{\varphi_{\max}} d\varphi \int_{\rho_1}^{\rho_2} d\rho \ln(2/\eta\rho) = \left\{ \rho_{1,2} = R \cos\varphi \pm \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2\varphi} \right\} = \frac{1}{\pi a^2} \xi \int_0^{\varphi_{\max}} F(\rho_1, \rho_2) d\varphi + \frac{\xi}{2},$$

где

$$F(\rho_1, \rho_2) = (R^2 - a^2 - 2R^2 \cos^2\varphi) \ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) - 2R^2 \cos\varphi \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2\varphi} \ln\left[(R^2 - a^2)\eta^2\right].$$

Таким образом,

$$A \approx \frac{\xi}{2} + \frac{1}{\pi a^2} \xi \left[\int_0^{\varphi_{\max}} d\varphi (R^2 - a^2 - 2R^2 \cos^2 \varphi) \ln \frac{R \cos \varphi + \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2 \varphi}}{R \cos \varphi - \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2 \varphi}} - R^2 \ln \left[\frac{\varepsilon}{u_0} \xi \left(\frac{R^2}{a^2} - 1 \right) \right] \right].$$

Этот интеграл вычислять не будем, так как это довольно сложная задача, но попробуем его оценить. Замечая, что модули обоих множителей

$$f(\varphi) \equiv |R^2 - a^2 - 2R^2 \cos^2 \varphi| \text{ и } g(\varphi) = \ln \left| \frac{\rho_2}{\rho_1} \right|$$

$\left| \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} \right| = \left| \ln \frac{\rho_1^2}{\rho_1 \rho_2} \right| = \left| \ln \frac{\rho_1^2}{R^2 - a^2} \right|$ – есть монотонно возрастающие функции,

достигающие наибольшего значения при $\varphi = 0$, тогда имеем

$$\left| \int_0^{\varphi_{\max}} d\varphi (R^2 - a^2 - 2R^2 \cos^2 \varphi) \ln \frac{R \cos \varphi + \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2 \varphi}}{R \cos \varphi - \sqrt{a^2 - R^2 \sin^2 \varphi}} \right| < (R^2 + a^2) \ln \left(\frac{R+a}{R-a} \right) \arcsin \left(\frac{R}{a} \right).$$

Таким образом, имеем следующую оценку

$$A < \frac{\xi}{2} + \xi \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{R^2}{a^2} + 1 \right) \ln \left(\frac{R+a}{R-a} \right) \arcsin \left(\frac{R}{a} \right) - \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\varepsilon}{u_0} \xi \left(\frac{R^2}{a^2} - 1 \right) \right] \right].$$

Видно, что имеется широкая область $\left(\frac{R}{a} \right) > 2$, при которой $A \sim O(\xi)$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-32-00711-мол_a).

Библиографический список:

1. **Быков, В.И.** Макрокинетика каталитических реакций на поверхностях различной геометрии / В.И. Быков, Н.В. Киселев, С.Б. Цыбенова // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 421. – № 2. – С. 195-198.
2. **Иванов, А.В.** Взаимодействие заряженных ионов с графеном на подложке / А.В. Иванов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 4. – С. 77-80.
3. **Andersen, O.K.** Linear methods in band theory / O.K. Andersen // Physical Review B. – 1975. – V. 12. – I. 8. – P. 3060-3083.
4. **Andersen, O.K.** Explicit, first-principles tight-binding theory / O.K. Andersen, O. Jepsen // Physical Review Letters. – 1984. – V. 53. – I. 27. – P. 2571-2574.
5. **Andersen, O.K.** Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si / O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen // Physical Review B. – 1986. – V. 34. – I. 8. – P. 5253-5259.