

УДК 531.19; 538.911

**Е. В. Фарафонтова, И. И. Наркевич**

Белорусский государственный технологический университет

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НА СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

В работе используется ранее разработанная методика вариационного расчета профеля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с газообразной средой. В рамках двухуровневого статистического метода, который базируется на методе коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Йвона (ББГКИ), методе условных коррелятивных функций Ротта и методе термодинамических функционалов плотности получено выражение для большого термодинамического потенциала как функционала поля плотности. В результате установлена связь между микроскопическими параметрами системы взаимодействующих частиц (атомов или молекул) и макроскопическими характеристиками кристаллических наночастиц при температуре ниже температуры тройной точки.

Радиальный профиль плотности в межфазной области аппроксимируется с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс. Один из параметров определяет числа заполнения для однородной жидкой либо газообразной среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической сферической наночастицей, а два других – являются вариационными параметрами при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала гетерогенной системы.

Наличие статистического выражения для большого потенциала как функционала поля плотности, позволило в результате его варьирования провести расчеты для величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров и проследить за радиальным смещением узлов ГЦК решетки вблизи их границ.

**Ключевые слова:** двухуровневый статистический метод, вариационный метод, потенциал средних сил, гетерогенная система, наночастица, поле плотности.

**Для цитирования:** Фарафонтова Е. В., Наркевич И. И. Статистическое описание адсорбции из газовой фазы на сферических наночастицах с учетом пространственной релаксации параметров кристаллической решетки // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 55–59.

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

Belarusian State Technological University

**STATISTICAL DESCRIPTION OF ADSORPTION FROM THE GAS PHASE  
ON SPHERICAL NANOPARTICLES TAKING INTO ACCOUNT  
THE SPATIAL RELAXATION OF THE CRYSTAL LATTICE**

In this work, a previously developed method for the variational calculation of the density profile in the vicinity of a spherical crystalline nanoparticle in equilibrium with a gaseous medium is used. Within a two-level statistical method, which is based on the correlative functions Bogolyubov – Born – Green – Kirkwood – Yvon (BBGKI) method, the conditional correlative Rott functions method and the method of thermodynamic density functionals, an expression is obtained for grand thermodynamic potential as a functional of the field density. As a result, the interrelation has been established between the microscopic parameters of a system of interacting particles (atoms or molecules) and the macroscopic characteristics of crystalline nanoparticles in equilibrium with a gaseous environment at a temperature below the triple point temperature.

The radial density profile in the interfacial region is approximated by a three-parameter function containing a hyperbolic tangent. One of the parameters determines the filling numbers for a homogeneous liquid or gaseous medium in equilibrium with the crystalline spherical nanoparticle under study, and the other two are variational parameters in solving the variational problem to find the minimum of grand thermodynamic potential of a heterogeneous system.

The presence of a statistical expression for grand potential as a functional of the density field made it possible to carry out its variation, thus calculate the amount of adsorbed substance on nanoparticles of different sizes and to follow the radial displacement of the FCC lattice sites near their boundaries.

**Key words:** two-level statistical method, variation method, potential of average forces, heterogeneous system, nanoparticle, density field.

**For citation:** Farafontova E. V. Narkevich I. I. Statistical description of adsorption from the gas phase on spherical nanoparticles taking into account the spatial relaxation of the crystal lattice. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 2 (260), pp. 55–59 (In Russian).

**Введение.** Для описания равновесных свойств неоднородных конденсированных систем разработан двухуровневый статистический метод [1, 2], который является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта [3] и метода функционалов плотности. Их совместное использование позволило эффективным образом оборвать цепочку интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций и решить вопрос о способе нормировки этих функций для неоднородной системы. В результате получено статистическое выражение для большого термодинамического потенциала  $\Omega$ , описывающего равновесные характеристики неоднородных систем.

В разработанном подходе ячейки объемом  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ), на которые мысленно разделен весь объем  $V$  системы, имеют внутреннюю микроструктуру, которая описывается с помощью соответствующих коррелятивных функций  $\hat{F}_{11}$  распределения молекул (или атомов) внутри этих ячеек. Это первый, т. е. микроскопический уровень статистического описания системы многих частиц. Второй, т. е. макроскопический уровень, используется для описания их коррелированного распределения по совокупности всех ячеек неоднородной макроскопической системы с некоторым искомым равновесным полем чисел заполнения  $n_i$ , определяющих поле плотности неоднородной системы ( $\rho_i = n_i / \omega_i$ ). Микроячейки системы образуют реальную решетку для кристаллического состояния и гипотетическую решетку в случае текучих сред (жидкости или газа). Размеры и форма микроячеек претерпевают существенные изменения вблизи границы кристаллической наночастицы (наблюдается пространственная релаксация параметров кристаллической решетки).

В рамках двухуровневого статистического метода ранее была получена замкнутая система интегральных уравнений для потенциалов  $\Phi_{ij}$  средних сил, которые описывают взаимодействие выделенной молекулы конденсированной неоднородной среды в ячейке  $\omega_i$  с остальными молекулами, статистически распределенными в других ячейках  $\omega_j$  [4, 5]. Эта общая система уравнений преобразована с целью описания гетерогенной системы «кристаллическая наночастица в однородной газообразной среде». Методика выполненных преобразований системы и ее решение методом итераций с использованием пакета Mathcad подробно изложены в работах [6–8].

Наличие статистического выражения для большого потенциала  $\Omega\{n_i\} = F\{n_i\} - \mu\sum n_i$  как функционала искомого поля плотности чисел заполнения  $n_i$  микроячеек позволило в результате варьирования провести расчеты для определения величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров, а также исследовать пространственную релаксацию параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц.

**1. Расчет поля плотности газообразной среды в окрестности сферической кристаллической наночастицы.** В случае сферической наночастицы поле плотности зависит только от радиусов  $r_p$  координационных сфер с номерами  $p$  относительно центра наночастицы ( $p = 1, 2, \dots, P$ ). Следовательно, нужно определить радиальный профиль чисел заполнения  $n(r_p)$ , который для газообразной молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [3, 7, 8], т. е.

$$n(r_p) = n_x - (n_x - n_\infty) \operatorname{th}\{\kappa(r - r_{\text{nano}})\}, \quad p > p_{\text{nano}}. \quad (1)$$

Здесь  $n_x$  и  $\kappa$  – вариационные параметры теории; третий параметр  $n_\infty$  определяет значения чисел заполнения для однородной жидкой либо газовой среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической наночастицей;  $r_{\text{nano}}$  – радиус наночастицы, соответствующий номеру  $p_{\text{nano}}$  кристаллической наночастицы.

В выполненных численных расчетах значения радиусов  $r_p$  координационных сфер приведены в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннарда-Джонса, а температура  $\theta$  определена в единицах энергетического параметра  $\epsilon$  этого же потенциала.

Формула (1) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость – газ [3]. Именно поэтому для сферической поверхности раздела фаз при  $p = p_{\text{nano}}$  параметры  $n_x$  и  $\kappa$  рассматриваются уже в качестве вариационных параметров при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_p\}$  наночастицы как функционала от искомого радиального профиля чисел заполнения  $n_p$  и двух вспомогательных профилей. Один из них описывает радиальные смещения узлов  $\Delta r_p$  ГЦК решетки кристаллической наночастицы (пространственная релаксация решетки), а второй – изменения формы функций  $\hat{F}_{11}^*$  распределения в микроячейках разных координационных сфер с номерами  $p$ , описываемые среднеквадратичными отклонениями  $\sigma_p$

молекул от узлов решетки. Величины отклонений  $\sigma_p$  связаны с радиусами  $b_p$  сфер ( $\sigma_p = \sqrt{3/5}b_p$ ), по которым ведется усреднение соответствующих нормированных функций распределения молекул [4, 5].

Минимум потенциала  $\Omega\{n_p\}$  определялся численно для разных заданных значений параметра  $\kappa$  при изменении параметра  $n_x$  от 0 до 0,1. Расчеты проведены для наночастицы с радиусом  $r_{nano} = 3,47$ , что соответствует наночастице, состоящей из  $p_{nano} = 5$  координационных сфер.

На рис. 1 приведены зависимости большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_p\}$  от параметра  $n_x$  при заданных разных значениях параметра  $\kappa$  и температуре  $\theta = 0,6$ , которая несколько ниже, чем температура тройной точки простых молекулярных систем.

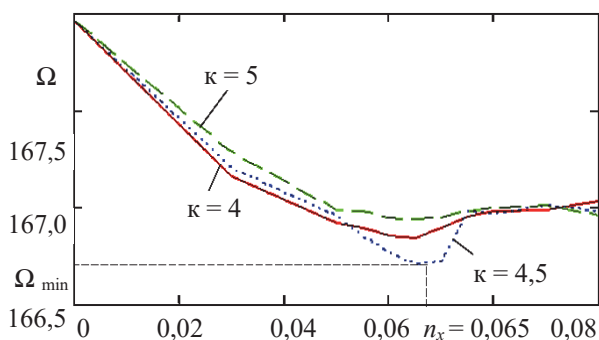


Рис. 1. Зависимости большого термодинамического потенциала  $\Omega$  от вариационного параметра  $n_x$  при разных значениях параметра  $\kappa$  и  $\theta = 0,6$

На рис. 1 показано, что абсолютный минимум большого термодинамического потенциала  $\Omega_{min}$  реализуется при значениях  $\kappa \approx 4,5$  и  $n_x \approx 0,065$ . Соответствующие ему результаты расчетов изотермических профилей характеристик структуры сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой, представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в случае кристаллической наночастицы с числами заполнения  $n \approx 0,999$  на ее границе при  $p > p_{nano}$  образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности. В объеме кристаллической наночастицы наблюдается постепенное увеличение среднеквадратичных отклонений  $\sigma$  от значения  $\sigma_0 = 0,20$  в центре наночастицы до значения  $\sigma = 0,35$  на ее границе. Одновременно с этим происходит сдвиг узлов ГЦК решетки в радиальном направлении, который описывается зависимостью  $\Delta r_p$  от номера  $p$ .

На рис. 3 представлены радиальные профили функций  $\hat{F}_{11}$ , описывающих микрораспределение молекул простых веществ вблизи смещенных узлов деформированной ГЦК решетки для разных значений номеров  $p$  координационных сфер.

Первые три профиля ( $p = 0, 3, 5$ ) описывают микрораспределения молекул, образующих кристаллическую наночастицу ( $p_{nano} = 5$  – ее граница), а четвертый и пятый профили ( $p = 6, 7$ ) описывают распределения молекул в микроячейках, относящихся к координационным сферам адсорбционного слоя. Показано, что в этом слое наблюдается размытое, т. е. делокализованное распределение молекул по всему объему микроячеек. При  $p = 15$  функция распределения имеет уже практически постоянное значение, что соответствует однородной газовой фазе.

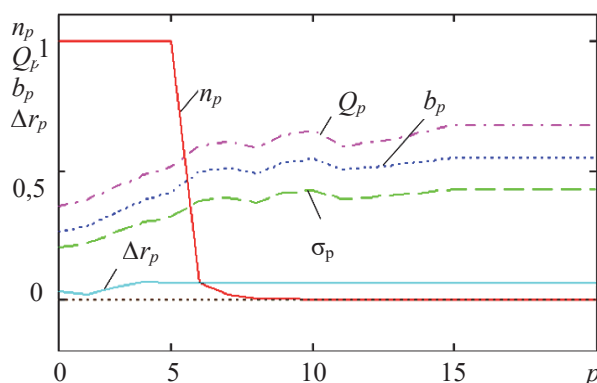


Рис. 2. Радиальный профиль чисел заполнения  $n_p$  гетерогенной системы и графики зависимостей нормировки  $Q_p$  функции  $\hat{F}_{11}$  распределения атомов или молекул вблизи узлов решетки, среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$ , радиусов  $b_p$  сфер и радиальных смещений  $\Delta r_p$  узлов от номеров  $p$  координационных сфер в объеме наночастицы и окружающей среды

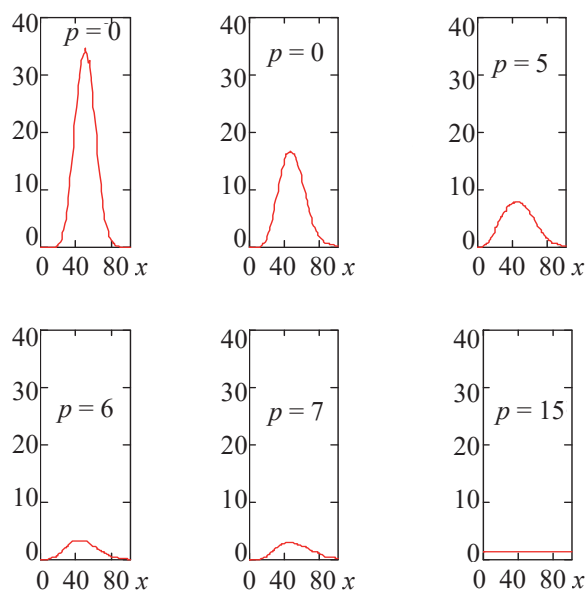


Рис. 3. Радиальные профили функций распределений при разных номерах  $p$  координационных сфер

**2. Исследование адсорбции из газовой фазы на наночастицах с учетом пространственной релаксации параметров кристаллической решетки.** Рассчитанные равновесные поля плотности гетерогенной системы «сферическая наночастица в газовой фазе» при температуре ниже тройной точки ( $\theta = 0,6$ ) позволили определить поверхностную плотность  $\rho_s = N_a/S$  адсорбированных молекул на поверхностях наночастиц разных размеров ( $N_a$  – число адсорбированных молекул,  $S$  – площадь сферической поверхности наночастиц с радиусом  $r_{nano}$ ).

На рис. 4 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  и числа  $N_a$  адсорбированных молекул от радиуса  $r_{nano}$ .

На рис. 4 показано, что с увеличением радиуса  $r_{nano}$  наночастицы число частиц в адсорбционном слое, а следовательно, и поверхностная плотность  $\rho_s$  адсорбированных молекул монотонно возрастают. Однако есть основания предполагать, что при значительном увеличении радиуса  $r_{nano}$  поверхностная плотность  $\rho_s$  будет приближаться к своему максимальному значению, соответствующему адсорбции на плоской границе раздела фаз.

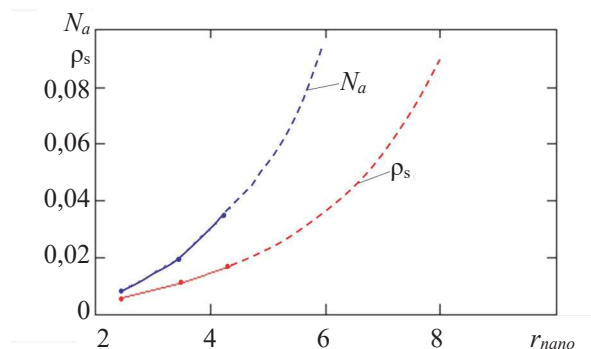


Рис. 4. Графики зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  адсорбированных молекул и числа  $N_p$  молекул в наночастицах разных радиусов  $r_{nano}$

**Заключение.** С помощью компьютерной программы по определению профиля плотности кристаллических сферических наночастиц разных размеров в газовой среде с учетом пространственной релаксации параметров ГЦК решетки в объеме наночастицы рассчитаны равновесные поля плотности в межфазной области гетерогенной системы при температуре ниже тройной точки. Это позволило приступить к статистическому исследованию адсорбции на кристаллических наночастицах с учетом изменения их микро- и макроструктуры.

### Список литературы

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 1993. 223 с.
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.
4. Наркевич И. И., Квасов Н. Т., Козич Е. Ю. Двухуровневое молекулярно-статистическое изучение структуры и термодинамических характеристик однородных макроскопических систем и сферических наночастиц // Труды БГТУ, 2016. № 6 (188): Физико-математические науки и информатика. С. 61–65.
5. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // Nanoscience and Technology: International Journal. 2019. No. 10 (4). P. 365–376.
6. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Разработка компьютерной программы для расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2019. № 2 (224). С. 34–39.
7. Решение модифицированного интегрального уравнения для потенциалов средних сил и расчет параметров фазовых переходов в гетерогенных системах, содержащих кристаллические наночастицы / И. И. Наркевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2020. № 2 (236). С. 48–56.
8. Farafontova E., Narkevich I. Statistical-variational calculation of structural and thermodynamic characteristics of system «crystalline nanoparticle – homogeneous gaseous environment» // Actual Problems of Solid State Physics: proc. book IX Intern. Scient. Conf., Minsk, November 22–26, 2021: in 2 b. / SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”; ed. by.: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. Minsk: Publisher A. Varaksin, 2021. B. 1. P. 152–155.

### References

1. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred. Dissertatsiya doktora fiziko-matematicheskikh nauk* [Molecular-statistical theory of the non-homogeneous condensed media. Doctoral dissertation in physics and mathematics]. Minsk: BGTU, 1993. 223 p.

homogeneous condensed matter. Dissertation DSc (Physics and Mathematics)]. St. Petersburg, 1993. 223 p. (In Russian).

2. Narkevich I. I. *Dvukhurovnevyy statisticheskiy metod opisaniya neodnorodnykh sistem. Simbioz metodov korrelyativnykh funktsiy i termodinamicheskikh funktsionalov plotnosti* [Two-level statistical method for describing heterogeneous systems. Symbiosis of methods of correlative functions and thermodynamic functionals of density]. Norderstedt, LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 p. (In Russian).

3. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p. (In Russian).

4. Narkevich I. I., Kvasov N. T., Kozich E. Yu. Two-level molecular-statistical description of the structure and thermodynamic characteristics of homogeneous macroscopic systems and spherical nanoparticles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 61–65 (In Russian).

5. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles. *Nanoscience and Technology: International Journal*, 2019, no. 10 (4), pp. 365–376.

6. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Development of a computer program for the calculating of the structural and thermodynamic characteristics of crystalline nanoparticles of different sizes. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2019, no. 2, pp. 34–39 (In Russian).

7. Narkevich I. I., Farafontova E. V., Kulesh A. A., Rogach A. A. Solution of the Modified Integral Equation for Medium Force Potentials and Calculation of the Parameters of Phase Transitions in Heterogeneous Systems Containing Crystalline Nanoparticles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2020, no. 2 (236), pp. 48–56 (In Russian).

8. Farafontova E., Narkevich I. Statistical-variational calculation of structural and thermodynamic characteristics of system «crystalline nanoparticle – homogeneous gaseous environment». *Actual Problems of Solid State Physics: proc. book IX Intern. Scient. Conf., Minsk, November 22–26, 2021*. Minsk: Publisher A. Varaksin, 2021, pp. 152–155.

### Информация об авторах

**Фарафонтова Елена Валерьевна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: farafontova@belstu.by

**Наркевич Иван Иванович** – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich@belstu.by

### Information about the authors

**Farafontova Elena Valer'yevna** – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: farafontova@belstu.by

**Narkevich Ivan Ivanovich** – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich@belstu.by

Поступила 20.04.2022