

УДК 531.19; 538.911

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ  
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОЧАСТИЦАХ С УЧЕТОМ  
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ  
ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ВБЛИЗИ ИХ ГРАНИЦЫ**

**И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск

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

В разработанном подходе микроячейки 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  $F_{11}$  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 микроячеек неоднородной макроскопической системы с некоторым искомым равновесным полем чисел заполнения  $n_i$  микроячеек молекулами, определяющим поле плотности неоднородной системы ( $\rho_i = n_i / \omega_i$ ). Совокупность всех микроячеек образует 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, т. е. наблюдается пространственная релаксация параметров кристаллической решетки.

Наличие статистического выражение для большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_i\} = F\{n_i\} - \mu \sum n_i$ , как функционала искомого поля плотности чисел заполнения  $n_i$  микроячеек, создает предпосылки для его варьирования и проведения расчетов по определению величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров, а также исследованию пространственной релаксации параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц в молекулярных системах.

**Расчет характеристик микро- и макроструктуры поля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы.** Для сферической наночастицы поле плотности зависит только от радиусов  $r_p$  координационных сфер с номерами  $p$  ГЦК решетки относительно центра наночастицы ( $p = 1, 2, \dots, P$ ). Радиальный профиль чисел заполнения  $n(r_p)$  для газообразной молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [2, 4], т. е.

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

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  $p_{\text{nano}}$  на границе кристаллической наночастицы.

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

Формула (1) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость–газ [2]. 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 учитывает изменения формы унитарных функций  $F_{11}$  распределения молекул в микроячейках разных координационных сфер, описываемых среднеквадратичными отклонениями  $\sigma_p$  молекул от узлов решетки, с номерами  $p$ . Величины среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  связаны с радиусами  $b_p$  сфер ( $\sigma_p = \sqrt{3/5}b_p$ ), по которым ведется усредне-

ние соответствующих нормированных унарных функций  $F_{11}$  распределения молекул [3].

Минимум потенциала  $\Omega\{n_p\}$  определялся численно для разных заданных значений параметра  $\kappa$  ( $\kappa = 3, 4, 5, 6$ ) при изменении параметра  $n_x$  от 0 до 0,1. Расчеты проведены при температуре ниже тройной точки ( $\theta = 0,6$ ) для наночастицы с радиусом  $r_{\text{nano}} = 3,47$ , что соответствует наночастице, состоящей из  $p_{\text{nano}} = 5$  координационных сфер.

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

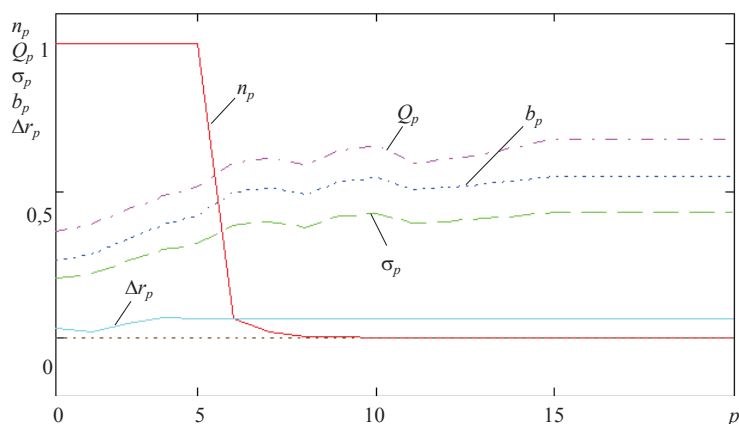


Рис. 1. Радиальный профиль чисел заполнения  $n_p$  гетерогенной системы и графики зависимостей нормировки  $Q_p$  функции  $\hat{F}_{11}$  распределения молекул вблизи узлов решетки, среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$ , радиусов  $b_p$  сфер и радиальных смещений  $\Delta r_p$  узлов от номеров  $p$  координационных сфер в объеме наночастицы и окружающей газовой среды

**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  $r_{\text{nano}}$ ).

На рис. 2 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  и числа  $N_a$  адсорбированных молекул от радиуса  $r_{\text{nano}}$ . Из рисунка видно, что с увеличением радиуса  $r_{\text{nano}}$  наночастицы число  $N_a$  частиц в адсорбционном слое, а следовательно и поверхностная плотность  $\rho_s$  адсорбированных молекул монотонно возрастают в исследованной области размеров наночастиц.

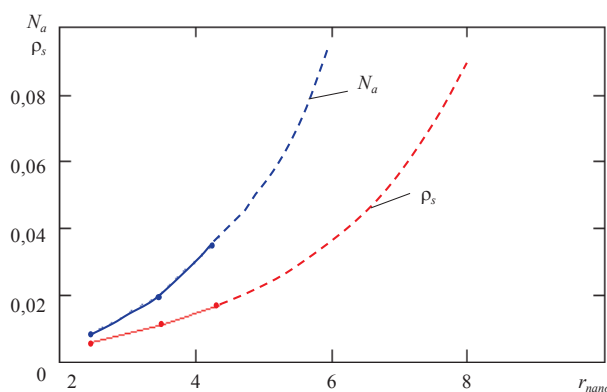


Рис. 2. Графики зависимости поверхностной плотности  $\rho_s$  и числа  $N_a$  адсорбированных молекул на наночастицах разных радиусов  $r_{\text{nano}}$

В результате численного варьирования большого термодинамического функционала для наночастиц разных размеров 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 разных размеров с учетом изменения их микро- и макроструктуры.

### Литература

1. 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.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука. – 1979. – 280 с.
3. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. – 2019. – № 10 (4). – P. 365–376.
4. 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)*. 2 b. B. 1 / SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»; edit. board: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. – Minsk: Publisher A. Varaksin, – 2021. – P. 152–155.