

УДК 531.19;538.911

Е. В. Фарафонтова, И. И. Наркевич, В. А. Язёнок
Белорусский государственный технологический университет

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ АДсорбЦИИ НА СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ ОТ ИХ РАЗМЕРОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Для статистического описания зависимости адсорбции из газовой фазы от температуры и размера сферических наночастиц используется ранее полученная замкнутая система интегральных и алгебраических уравнений, описывающая структурные и термодинамические характеристики неоднородных (гетерогенных) молекулярных систем. Она получена в рамках двухуровневого статистического метода, который основывается на совместном использовании метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта и метода термодинамических функционалов плотности. В результате установлена связь между макроскопическими характеристиками кристаллических наночастиц и микроскопическими параметрами системы взаимодействующих частиц (атомов или молекул) при температуре ниже температуры тройной точки.

В области фазового перехода «кристаллическая наночастица – газообразная среда» радиальный профиль плотности аппроксимируется с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс. Один параметр определяет числа заполнения для однородной жидкой либо газообразной среды, которая находится в равновесии с кристаллической сферической наночастицей, а два других являются вариационными параметрами при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала гетерогенной системы.

Двухуровневый статистический метод позволил получить выражение для большого термодинамического потенциала, который является функционалом искомого поля плотности. В результате варьирования этого потенциала, рассчитаны характеристики адсорбированного вещества из газовой фазы на наночастицах разных размеров. Прослежено радиальное смещение узлов ГЦК решетки вблизи границ наночастиц, что дало возможность приступить к описанию зависимости адсорбции из газовой фазы от температуры.

Ключевые слова: двухуровневый статистический метод, наночастица, поле плотности, вариационный метод, гетерогенная система, адсорбция на наночастицах.

Для цитирования: Фарафонтова Е. В., Наркевич И. И., Язёнок В. А. Статистическое исследование зависимостей адсорбции на сферических наночастицах от их размеров и температуры // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 47–52. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-8.

E. V. Farafontova, I. I. Narkevich, V. A. Yazenok
Belarusian State Technological University

STATISTICAL DESCRIPTION OF ADSORPTION ON SPHERICAL NANOPARTICLES FROM THEIR DIMENSIONS AND TEMPERATURE

For a statistical description of the of adsorption dependence from the gas phase on the temperature and dimensions of spherical nanoparticles, is used the previously obtained closed system of integral and algebraic equations, which describes the structural and thermodynamic characteristics of unhomogeneous (heterogeneous) molecular systems. It was obtained in with of a two-level statistical method, which is based on the joint use of the Bogolyubov – Born – Green – Kirkwood – Yvon (BBGKI) correlative functions method, the Rott conditional correlative functions method and the thermodynamic density functionals method. As a result, a relationship has been established between the macroscopic characteristics of crystalline nanoparticles and the microscopic parameters of a system of interacting particles (atoms or molecules) at temperatures below the triple point temperature.

In the region of the “crystalline nanoparticle – gaseous medium” phase transition, the radial density profile is approximated using a three-parameter function containing a hyperbolic tangent. One parameter determines the occupation numbers for a homogeneous liquid or gaseous medium, which is in equilibrium with a crystalline spherical nanoparticle, and the other two are variational parameters in solving the variational problem of finding the large thermodynamic potential minimum of a heterogeneous system.

The two-level statistical method made it possible to obtain an expression for a large thermodynamic potential, which is a functional of the desired density field. As a result of varying this potential,

calculations were made for the amount of adsorbed substance from the gas phase on nanoparticles of different sizes, it was possible to follow the radial displacement of the fcc-lattice sites near their boundaries, and proceed to describe the dependence of adsorption from the gas phase on temperature.

Keywords: two-level statistical method, nanoparticle, density field, variation method, heterogeneous system, adsorption on nanoparticles.

For citation: Farafontova E. V. Narkevich I. I., Yazenok V. A. Statistical description of adsorption on spherical nanoparticles from their dimensions and temperature. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 2 (272), pp. 47–52. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-8 (In Russian).

Введение. Для описания равновесных неоднородных конденсированных систем был разработан двухуровневый статистический метод [1], который базируется на совместном использовании трех методов: метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта [2] и метода функционалов плотности. Разработанный двухуровневый статистический метод позволил замкнуть цепочку интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций и решить вопрос о способе нормировки этих функций для неоднородных многокомпонентных систем. В результате было получено статистическое выражение для большого термодинамического потенциала Ω , который описывает равновесные характеристики таких систем.

В разработанном подходе весь объем V системы мысленно разделен на микроячейки объемом ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$). Эти ячейки среды имеют внутреннюю микроструктуру, которая описывается с помощью коррелятивных функций \hat{F}_{11} распределения молекул (или атомов) внутри этих микроячеек. Макроскопическая структура всей системы описывается совокупностью всех чисел заполнения n_i микроячеек молекулами, которая определяет искомого равновесное поле плотности неоднородной системы ($\rho_i = n_i / \omega_i$). Следует отметить, что микроячейки условных распределений образуют реальную решетку для кристаллического состояния вещества и гипотетическую решетку для жидкости или газа. В результате вблизи границы кристаллической наночастицы удалось обнаружить пространственную релаксацию параметров кристаллической решетки, т. е. форма и размеры ячеек претерпевают существенные изменения [3].

Замкнутая система интегральных уравнений для потенциалов ϕ_{ij} средних сил, полученная в рамках двухуровневого статистического метода, решалась численно методом итераций с помощью разработанной компьютерной программы в системе Mathcad. Эти потенциалы описывают взаимодействие произвольной выделенной молекулы неоднородной среды в микроячейке ω_i с другими молекулами, которые статистически распределены в соседних микроячейках объемами ω_j [4]. Общая система интегральных и

алгебраических уравнений была предварительно преобразована для описания гетерогенной системы «кристаллическая наночастица в однородной газообразной среде», и методика преобразований подробно изложена в работах [3, 5, 6].

Наличие статистического выражения для большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_i\} = F\{n_i\} - \mu \sum n_i$ как функционала искомого поля плотности чисел заполнения n_i микроячеек позволило в результате его варьирования более детально исследовать пространственную релаксацию параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц, провести расчеты по определению величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров, а также изучить зависимость адсорбции из газовой фазы от температуры.

1. Статистический расчет поля плотности чисел заполнения микроячеек системы в окрестности кристаллической наночастицы. Так как кристаллическая наночастица имеет симметричную сферическую форму, то поле плотности зависит только от радиусов r_p координационных сфер с номерами p относительно центра наночастицы ($p = 1, 2, \dots, P$). Для отыскания радиального профиля чисел заполнения $n(r_p)$ для газообразной молекулярной системы используем выражение, которое аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [2, 3, 6, 7], т. е.

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

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

В численных расчетах значения радиусов r_p координационных сфер приведены в единицах линейного параметра σ потенциала Леннарда-Джонса, а температура θ определена в единицах энергетического параметра ε этого же потенциала.

Структура сферической кристаллической наночастицы и окружающей ее среды с неоднородным

радиальным профилем плотности описывается дискретными наборами чисел заполнения n_p , среднеквадратичных отклонений σ_p ($\sigma_p = \sqrt{3/5}b_p$) молекул от центров ячеек и радиусов b_p сфер, внутри которых нормированные унарные функции \hat{F}_{11} распределения молекул считаются постоянными.

Минимум функционала $\Omega\{n_p\}$ с профилем вида вышеуказанной формулы определялся численно для разных заданных значений параметра κ при изменении параметра n_x от 0 до 0,1.

Для примера на рис. 1 приведены зависимости большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_p\}$ от параметра n_x при трех заданных разных значениях параметра κ . Расчеты проведены для наночастицы диаметром порядка $d = 2,36$ нм, что соответствует наночастице, состоящей из $p_{nano} = 10$ координационных сфер, и температуре $\theta = 0,5$, которая ниже, чем температура тройной точки простых молекулярных систем.

На рис. 1 показано, что абсолютный минимум функционала $\Omega\{n_p\}$ при данной температуре реализуется при значениях $\kappa \approx 4,5$ и $n_x \approx 0,064$, что соответствует равновесному состоянию термодинамической системы. Результаты расчетов изотермических профилей структурных характеристик сферической наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой, представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что на границе кристаллической наночастицы с числами заполнения ячеек $n_p \approx 0,999$ образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности. В объеме кристаллической наночастицы наблюдается пространственная релаксация параметров ГЦК решетки, о чем свидетельствует увеличение среднеквадратичных отклонений σ_p молекул от центров ячеек (узлов решетки) при приближении к границе наночастицы, т. е. при увеличении номера p координационной сферы.

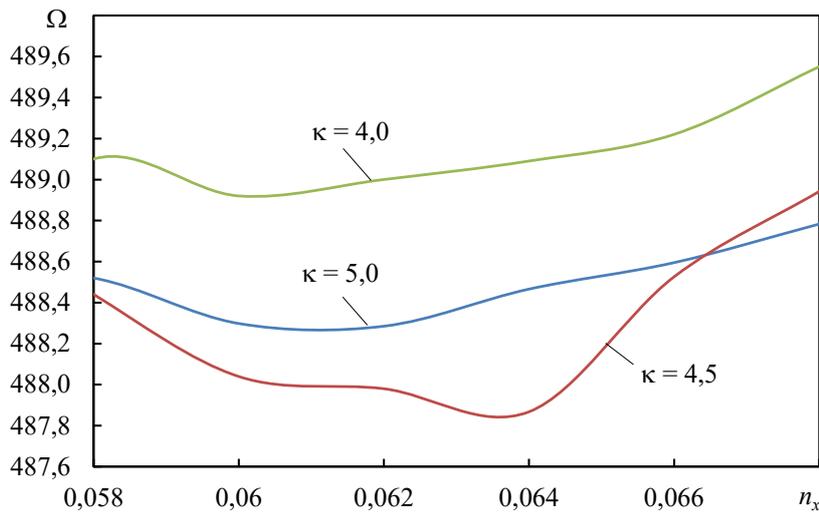


Рис. 1. Зависимости большого термодинамического потенциала Ω при температуре $\theta = 0,5$ от вариационного параметра n_x при разных значениях параметра κ

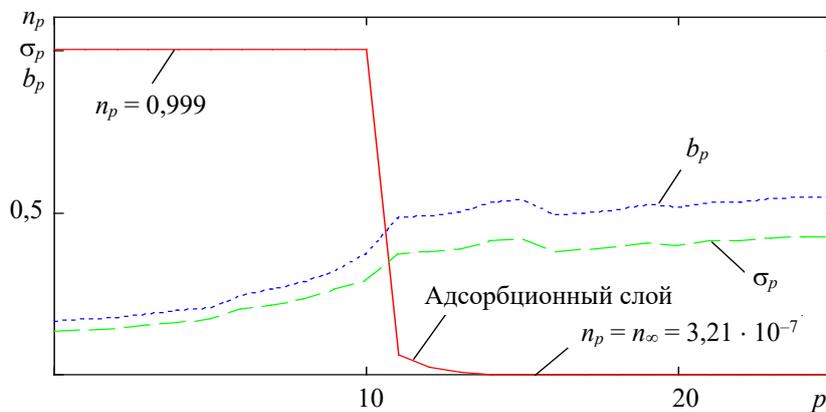


Рис. 2. Зависимости плотности n_p , среднеквадратичных отклонений σ_p и радиусов b_p сфер от номеров p координационных сфер гетерогенной системы

Микроструктура наночастицы и адсорбционного слоя описывается с помощью унарных функций \hat{F}_{11} распределения молекул в окрестности узлов деформированной ГЦК решетки. На рис. 3 представлены радиальные профили функций \hat{F}_{11} для разных значений номеров p координационных сфер гетерогенной системы в равновесном состоянии.

Первые четыре профиля при $p = 0, 5, 8, 10$ описывают микрораспределения молекул, образующих кристаллическую наночастицу ($p_{nano} = 10$ – ее граница), а профиль при $p = 14$ описывает распределение молекул в микрочайках, относящихся к координационным сферам адсорбционного слоя. При $p = 20$ наблюдается делокализованное квазикристаллическое распределение молекул по всему объему микрочаек, а при $p = 25$ функция распределения имеет уже постоянное значение, что соответствует однородной газовой фазе.

2. Исследование адсорбции из газовой фазы на кристаллической наночастице с учетом пространственной релаксации параметров решетки. Рассчитанные равновесные поля плотности гетерогенной системы при температуре

ниже тройной точки ($\theta_m = 0,6$) 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 наночастицы с радиусом r_{nano}).

На рис. 4 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности ρ_s и числа N_a адсорбированных молекул от радиуса r_{nano} при температуре $\theta = 0,6$. Из рисунка видно, что с увеличением радиуса r_{nano} наночастицы число частиц в адсорбционном слое, а следовательно, и поверхностная плотность ρ_s адсорбированных молекул монотонно возрастают. Однако есть основания предполагать, что при значительном увеличении радиуса r_{nano} поверхностная плотность ρ_s будет приближаться к своему максимальному значению, соответствующему адсорбции на плоской границе раздела фаз.

На рис. 5 приведены результаты расчетов поверхностной плотности адсорбированных молекул из газовой фазы вещества на поверхности кристаллической наночастицы диаметром $d = 2,36$ нм при температурах $\theta = 0,4; 0,5; 0,6$.

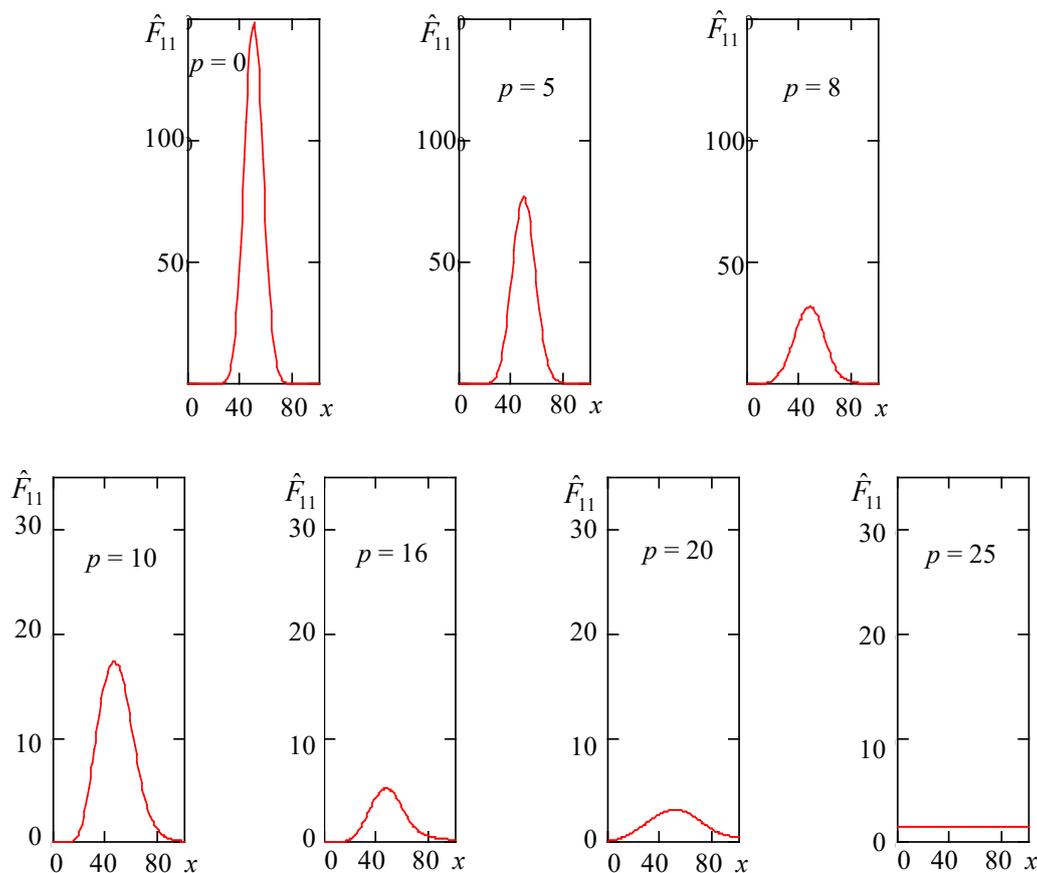


Рис. 3. Радиальные профили функций \hat{F}_{11} , описывающих распределение молекул в микрочайках, центры которых принадлежат координационным сферам с номерами p ГЦК решетки

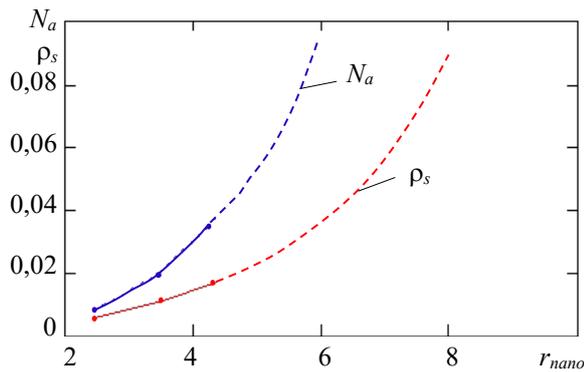


Рис. 4. Графики зависимости поверхностной плотности ρ_s адсорбированных молекул и числа N_a молекул в адсорбционных слоях наночастиц разных радиусов r_{nano}

Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры θ поверхностная плотность адсорбированных молекул на поверхности наночастицы, а следовательно, и количество молекул в адсорбированном слое уменьшается, что согласуется с литературными данными [8].

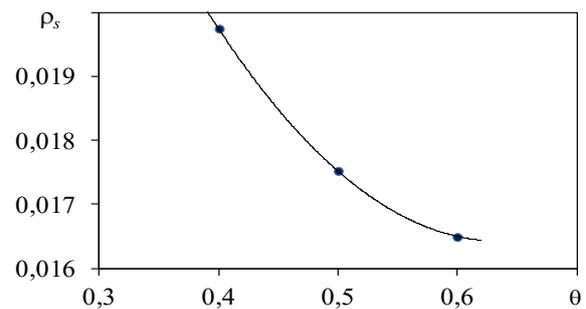


Рис. 5. Зависимость поверхностной плотности ρ_s от температуры θ

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 исследовать адсорбцию на кристаллических наночастицах с учетом изменения их микро- и макроструктуры.

Список литературы

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. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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”; edit. byard: V. M. Fedosyuk (chairman) [et al.]. Minsk: Publisher A. Varaksin, 2021. B. 1. P. 152–155.
7. Фарафонтова Е. В., Наркевич И. И. Статистическое описание адсорбции из газовой фазы на сферических наночастицах с учетом пространственной релаксации кристаллической решетки // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 55–59.
8. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.

References

1. 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).
2. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p. (In Russian).

3. 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).

4. 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.

5. 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).

6. 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 Publ., 2021, pp. 152–155.

7. 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. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2022, no. 2 (260), pp. 55–59 (In Russian).

8. Poltorak O. M. *Termodinamika v fizicheskoy khimii* [Thermodynamics in physical chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 319 p. (In Russian).

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

Язёнок Валерия Андреевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

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

Yazenok Valeria Andreevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 20.04.2023