

Статистическое описание зависимости адсорбции от температуры и размера сферических наночастиц

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

*Белорусский государственный технологический университет, 220006, Беларусь,
г. Минск, ул. Свердлова 13а*

* e-mail: farafontova@belstu.by

Аннотация

В работе используется ранее разработанная методика вариационного расчета профиля 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 – Ивона (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. 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.

Ключевые слова: статистический метод, наночастица, поле плотности.

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 Ω , описывающего равновесные характеристики неоднородных систем.

В разработанном подходе ячейки объемом ω_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. 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 φ_{ij} средних сил, которые описывают взаимодействие выделенной молекулы конденсированной неоднородной среды в ячейке ω_i с остальными молекулами, статистически распределенными в других ячейках ω_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 изложены в работах [6–8].

Наличие статистического выражения для большого потенциала Ω 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, исследовать пространственную релаксацию параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц и приступить к описанию зависимости адсорбции от температуры.

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.

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

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} кристаллической наночастицы.

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

В случае сферической поверхности раздела фаз значения вариационных параметров n_x и κ находятся при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_p\} = F\{n_p\} - \mu \sum n_p$ наночастицы, который является функционалом от радиального профиля чисел заполнения n_p .

Структура сферической кристаллической наночастицы с неоднородным радиальным профилем плотности описывается дискретными наборами чисел заполнения n_p , среднеквадратичных отклонений σ_p молекул от центров ячеек и радиусов b_p сфер, внутри которых унарные функции распределения считаются постоянными.

Для примера на рисунке 1 приведены равновесные радиальные профили плотности n_p и среднеквадратичных отклонений σ_p молекул от узлов ГЦК решетки при температуре $\theta = 0,5$ (абсолютный минимум функционала $\Omega\{n_p\}$ при данной температуре реализуется при значениях $\kappa \approx 4,5$ и $n_x \approx 0,064$).

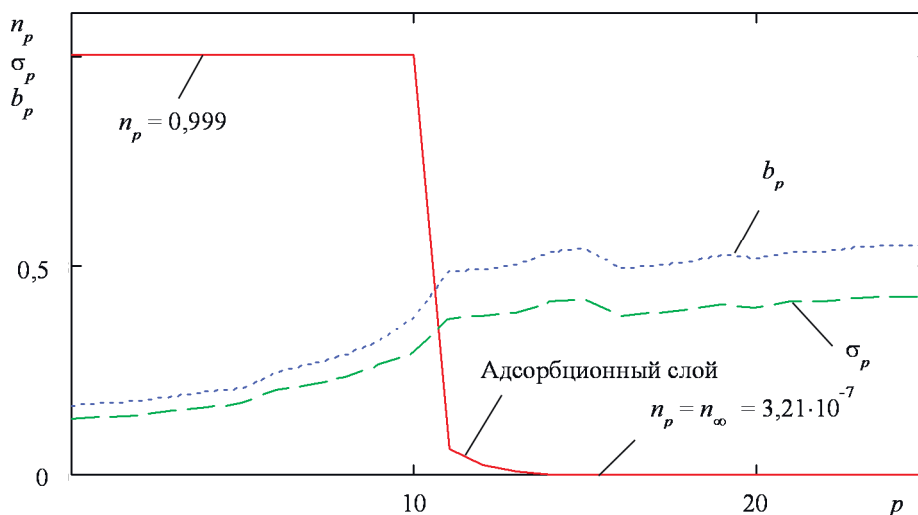


Рисунок 1. Зависимости плотности n_p , среднеквадратичных отклонений σ_p и радиусов b_p сфер от номеров p координационных сфер гетерогенной системы

Для случая кристаллической наночастицы с числами заполнения ячеек $n_p \approx 0,999$ на ее границе образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности. В объеме кристаллической наночастицы наблюдается увеличение среднеквадратичных отклонений σ_p от центра наночастицы к ее границе, что свидетельствует о пространственной релаксации параметров ГЦК решетки.

Исследование адсорбции из газовой фазы на наночастицах с учетом пространственной релаксации параметров кристаллической решетки

Рассчитанные равновесные поля плотности гетерогенной системы при температуре ниже тройной точки ($\theta = 0,6$) позволили определить поверхностную плотность $\rho_s = N_a/S$ адсорбированных молекул на поверхностях наночастиц разных размеров (рисунок 2) (N_a – число адсорбированных молекул, S – площадь сферической поверхности наночастиц с радиусом r_{nano}).

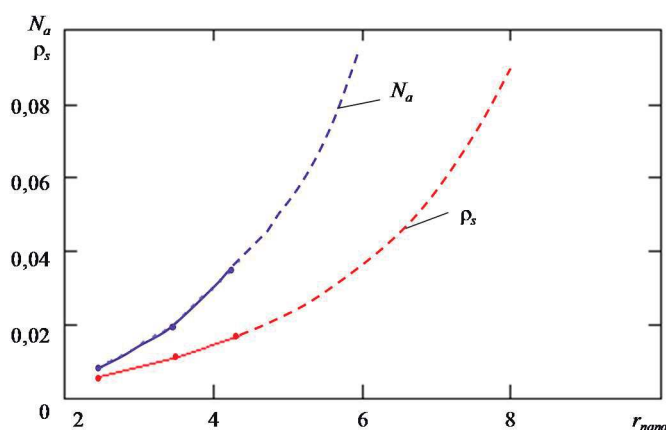


Рисунок 2. Графики зависимости поверхностной плотности ρ_s адсорбированных молекул и числа N_p молекул в наночастицах разных радиусов r_{nano}

На рисунке 2 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности ρ_s и числа N_a адсорбированных молекул от радиуса r_{nano} . Из рисунка 2 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 рисунке 3 приведены результаты расчетов количества адсорбированного из газовой фазы вещества на поверхности кристаллических наночастиц при температурах $\theta = 0,4; 0,5; 0,6$. Из рисунка 3 видно, что с увеличением температуры θ число адсорбированных молекул на поверхности наночастицы уменьшается.

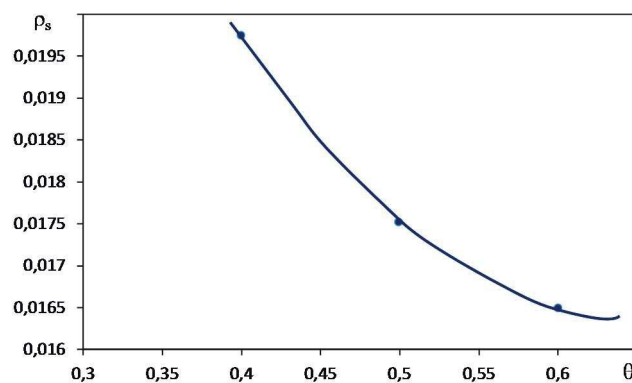


Рисунок 3. Зависимость поверхностной плотности ρ_s адсорбированных молекул от температуры θ

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 приступить к статистическому исследованию адсорбции на кристаллических наночастицах с учетом изменения их микро- и макроструктуры.

Список использованных источников:

- [1] И. И. Наркевич. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб (1993) 223.
- [2] И. И. Наркевич. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. LAP LAMBERT Academic Publishing RU (2019) 114.
- [3] Л. А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. М: Наука (1979) 280.
- [4] И. И. Наркевич [и др.] Труды БГТУ. Сер. 3 № 6 (188) (2016) 61–65.
- [5] I. I. Narkevich [и др.] Nanoscience and Technology: International Journal No. 10 (4) (2019) 365–376.
- [6] И. И. Наркевич [и др.] Труды БГТУ. Сер. 3 № 2 (224) (2019) 34–39.
- [7] И. И. Наркевич [и др.] Труды БГТУ. Сер. 3 № 2 (236) (2020) 48–56.
- [8] E. Farafontova [и др.] Actual Problems of Solid State Physics: proc. book IX Intern. Scient. Conf. Minsk: Publisher A. Varaksin B. 1 (2021) 152–155.