

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

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

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 3**

**ТВЕРЬ 2011**

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

*В.А. Тихомиров*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**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, 2011. – Вып. 3. – 284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

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 теоретической 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 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной  
университет, 2011

УДК 541.11

## СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ СИСТЕМЫ Pb-Bi В КОНДЕНСИРОВАННОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗАХ

Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев

Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России  
620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22  
NMBarbin@uralweb.ru

**Аннотация:** Методом Миедемы определена стандартная энтальпия образования интерметаллических кластеров в конденсированной системе Pb-Bi. Расчетным методом определена стандартная энтальпия образования этих кластеров в паровой фазе.

**Ключевые слова:** интерметаллид, кластер, система Pb-Bi, стандартная энтальпия образования.

Проблемы, связанные с изучением наночастиц, наноматериалов, нанотехнологий, метастабильных образований, в том числе кластеров, образованных различными элементами, представляют большой интерес. Согласно [1], образование и содержание летучих и метастабильных кластеров  $\{\text{эл}\}_n$  над твердыми и расплавленными элементами  $[\text{эл}]_n$  и их смесями (растворами) определяется равновесием системы в форме



Термодинамические свойства кластеров, в частности, основная равновесная характеристика – величина  $\Delta H_{298}^0$  кластера, практически неизвестны. В промышленности применяют припои на основе свинца с введением в их состав висмута [2].

В данной работе расчетными методами определена стандартная энтальпия образования (СЭО) кластеров системы Pb-Bi в конденсированной и паровой фазе.

СЭО является одной из существенных термодинамических характеристик. Её экспериментальное определение сопряжено с затруднениями методического и технического характера, является трудоемким и сложным процессом. Поэтому важное значение приобретают расчетные методы.

Для конденсированной фазы использовали модель Миедемы [3]. Согласно данной модели, СЭО интерметаллических соединений (ИМС), состоящих из компонент A и B рассчитывается из табулированных величин электроотрицательностей  $\varphi^*$  атомных объемов  $V$  и электронных плотностей на границах ячеек Вигнера-Зейтца  $n_{ws}$  (в единицах электронной плотности) по формуле:

$$\Delta_f H_{298}^0 = f(C_A^S, C_B^S)g(C_A C_B)FP \left[ -(\Delta\varphi^*)^2 + (Q_0/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P \right], \quad (2)$$

где  $f(C_A^S, C_B^S)g(C_A C_B)$  - функция концентрации компонентов,  $F$  - постоянная Фарадея,  $C_A$  - атомная концентрация компонента A ИМС,  $C_B$  - атомная

концентрация компонента  $B$  ИМС,  $C_A^S$  – поверхностная концентрация компонента  $A$  ИМС,  $C_B^S$  – поверхностная концентрация компонента  $B$  ИМС,  $P$ ,  $Q_0/P$ ,  $R/P$  – эмпирические константы для различных групп сплавов,  $\Delta\varphi^*$  – параметр электроотрицательности, близкий по значению к работе выхода электрона. Положительный член  $(Q_0/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$  учитывает влияние разности электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца у чистых металлов,  $V$  – молярный объем простого элемента в сложном соединении. Для ИМС с  $d$ -элементами дополнительный отрицательный вклад  $-R/p$  связан с  $p$ - $d$  гидритизацией валентных электронов и зависит от валентности  $p$ -металла. В Таблице 1 представлены параметры, входящие в формулу (2), и необходимые для расчета СЭО (ИМС) образующихся в сплаве системы  $Pb-Bi$  [3-6].

Таблица 1. Параметры чистых металлов для расчета СЭО ИМС по методу Миедымы

Параметры	$\varphi^*$ , В	$\Delta n_{ws}^{1/3}$	$V^{2/3}$ , см <sup>2</sup>	$Q/P$ , (эВ) <sup>2</sup> /(ед. эл. пл.) <sup>2/3</sup>
<i>Bi</i>	4,15	1,16	7,2	1
<i>Pb</i>	4,1	1,15	6,9	1

Поверхностные концентрации компонентов  $A$  и  $B$  ИМС рассчитывались следующим образом [3]:

$$C_A^S = C_A V_A^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}), \quad (3)$$

$$C_B^S = C_B V_B^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}). \quad (4)$$

Данные расчета занесены в Таблицу 2.

Таблица 2. Расчет поверхностных концентраций атомов. Здесь  $V_A$  – молярный объем компонента  $A$  ИМС.  $V_B$  – молярный объем компонента  $B$  ИМС

ИМС	$C_A$	$C_B$	$C_A^S$	$C_B^S$	$V_A^{2/3}$ , см <sup>2</sup>	$V_B^{2/3}$ , см <sup>2</sup>
<i>Pb<sub>3</sub>Bi</i>	0,75	0,25	0,74	0,26	6,9	7,2
<i>Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub></i>	0,43	0,57	0,42	0,58	6,9	7,2
<i>BiPb</i>	0,50	0,50	0,51	0,49	7,2	6,9
<i>Bi<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub></i>	0,63	0,37	0,64	0,36	7,2	6,9
<i>Bi<sub>7</sub>Pb<sub>3</sub></i>	0,70	0,30	0,71	0,29	7,2	6,9
<i>Bi<sub>7</sub>Pb</i>	0,88	0,13	0,88	0,12	7,2	6,9

Функции концентрации компонентов рассчитываются по формулам [3,5]:

$$f(C_A^S, C_B^S) = C_A^S C_B^S (1 + 8(C_A^S C_B^S)^2), \quad (5)$$

$$g(C_A^S, C_B^S) = 2(C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}) / (V_A^{2/3} + V_B^{2/3}). \quad (6)$$

В Таблице 3 приведены данные для расчета СЭО ИМС. Значения  $P$ ,  $Q_0/P$ ,  $R/P$  рассчитаны путем подбора согласно работе [6]. Значения  $(\Delta\varphi^*)^2$ ,

$(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$  для каждого ИМС рассчитаны аддитивным методом используя данные Таблицы 1.

Таблица 3. Расчет параметров входящих в формулу (1) для ИМС

ИМС	$(\Delta\varphi^*)^2, (B)^2$	$(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$	$R/P, (\text{эВ})^2$	$P, (\text{эВ}\cdot\text{см})^{-1}$	$f(C_A^S, C_B^S)$	$g(C_A C_B)$
<i>Pb<sub>3</sub>Bi</i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,25	0,99
<i>Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub></i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,36	1,00
<i>BiPb</i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,37	1,00
<i>Bi<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub></i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,33	1,01
<i>Bi<sub>7</sub>Pb<sub>3</sub></i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,28	1,01
<i>Bi<sub>7</sub>Pb</i>	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,12	1,02

Для паровой фазы применяли методику, основанную на близости энергий химических связей [7]:

$$\Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g = \frac{1}{2} \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \frac{1}{2} \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g, \quad (7)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Pb_3Bi)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Pb_3Bi_4)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_3)_g, \quad (9)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_5Pb_3)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g, \quad (10)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_7Pb_3)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g, \quad (11)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_7Pb)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g. \quad (12)$$

Значения  $\Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g = 305,56$  кДж/моль и  $\Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g = 220,10$  кДж/моль,  $\Delta_f H_{298}^0(Bi_3)_g = 305,56$  кДж/моль и  $\Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g = 237,126$  кДж/моль взяты из справочника [8].

В результате расчетов по (2) и (7)-(12) получили СЭО кластеров в конденсированной и паровой фазе при 298 К (см. Таблицу 4).

Таблица 4. СЭО кластеров в системе *Pb – Bi*

Кластеры ИМС	<i>Pb<sub>3</sub>Bi</i>	<i>BiPb</i>	<i>Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub></i>	<i>Bi<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub></i>	<i>Bi<sub>7</sub>Pb<sub>3</sub></i>	<i>Bi<sub>7</sub>Pb</i>
Конденсированная фаза $\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	1,17	1,76	1,72	1,59	1,35	0,58
Паровая фаза $\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	568,39	262,83	857,06	805,52	1025,62	720,06

#### Библиографический список:

1. Моисеев, Г.К. Системы «элемент-газовая фаза» при высоких температурах с учетом метастабильных малых кластеров: компьютерный эксперимент / Г.К. Моисеев // – Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 2006. – 124 с.
2. Справочник по пайке / под ред. И.Е Петрунина. – М.: Машиностроение, 2008. – 480 с.

3. **Miedema, A.R.** On the heat of formation of solid alloys / A.R. Miedema, R. Boom, F.R. De Boer // Journal of the Less Common Metals. – 1975. – V. 41. – № 2. – P. 283-398.
4. **Miedema, A.R.** The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys. / A.R. Miedema // Journal of the Less Common Metals. – 1973. – V. 32. – № 1. – P. 117-136.
5. **Miedema, A.R.** On the heat of formation of solid alloys (II) / A.R. Miedema // Journal of the Less Common Metals. – 1976. – V. 46. – № 1. – P. 67-83.
6. **Шубин, А.Б.** Оценка теплот образования редкоземельных и актиноидных элементов / А.Б. Шубин, Л.Ф. Ямщиков, С.П. Распопин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1986. – №4. – С. 73-76.
7. **Моисеев, Г.К.** Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук. – Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 1997. – 233 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. Т. 2. – 460 с.