

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

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 общей 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 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственной
университет, 2016

УДК 538.9

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ВКЛАД В МЕЖФАЗНУЮ ЭНЕРГИЮ ГРАНЕЙ
КРИСТАЛЛОВ Sc, α -Ti И α -Co НА ГРАНИЦЕ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЖИДКОСТЯМИ**

А.М. Апеков¹, И.Г. Шебзухова²

¹ ФГБНУ «Институт прикладной математики и автоматизации»
360000, КБР, г. Нальчик, ул. Шортанова, д. 89-А

² ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173

askbsu@yandex.ru, irina.shebzukhova@mail.ru

Аннотация: Развита модифицированный вариант электронно – статистического метода расчета температурного вклада в межфазную энергию металлов на границе с неполярными органическими жидкостями. Получена зависимость температурного вклада в межфазную энергию Sc, α -Ti и α -Co от ориентации металлического кристалла и от диэлектрической проницаемости жидкости.

Ключевые слова: межфазная энергия, температурный вклад, скандий, титан, кобальт, электронно-статистическая теория.

Свойства поверхности твердого тела играют решающую роль во многих технологических и природных процессах. В связи с этим определение поверхностных характеристик на границах раздела фаз представляет большой интерес. Количество теоретических и экспериментальных исследований посвященных влиянию различных факторов на величину и поведение межфазных характеристик металлических кристаллов увеличивается с каждым годом [1]. Однако следует отметить, что недостаточно изучена межфазная энергия металлов на границе с органическими жидкостями и ее ориентационная зависимость [2-9]. На основе электронно-статистической теории проведены расчеты температурного коэффициента поверхностной энергии металлов, полученные значения хорошо согласуются с опытными данными для простых металлов [10].

В данной работе в рамках модифицированного варианта электронно-статистической теории [2-9] получен температурный вклад в межфазную энергию кристаллов скандия, α -титана и α -кобальта на границе с органическими жидкостями от диэлектрической проницаемости ϵ жидкости. Рассматривается модель системы металл – органическая жидкость, в которой ионы металла погружены в электронную жидкость. Ход электронной плотности и потенциала на плоской границе раздела кристаллическая грань – диэлектрическая жидкость находится из решения уравнения Томаса-Ферми с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости. Координатная ось проводится

перпендикулярно к поверхности раздела и направлена в сторону органической жидкости. Физическая поверхность раздела проводится касательно поверхностным ионам таким образом, что все положительные ионы твердого металла целиком относятся к внутренней области занятой решеткой металла.

Безразмерный потенциал, определяющий ход потенциала и электронной плотности на границе металла с органической жидкостью, для внутренней и внешней областей металла на границе с неполярной органической жидкостью получены [2] в виде:

$$\chi_i(\beta, \varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{(1 + \beta/b)^n} \quad \text{при } \beta \leq 0, \quad (1)$$

$$\chi_e(\beta, \varepsilon) = \frac{\chi(0, \varepsilon)}{(1 + \beta/b)^4} \quad \text{при } \beta \geq 0, \quad (2)$$

где $b = \frac{2\sqrt{5\varepsilon}}{\chi^{1/4}(0, \varepsilon)}$, $n = \frac{4\chi(0, \varepsilon)}{1 - \chi(0, \varepsilon)}$ и $\chi(0, \varepsilon)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела, зависящий от диэлектрической проницаемости жидкости ε , β – безразмерная координата.

Температурный вклад в межфазную энергию, как и в поверхностную энергию [11], определяется ионной и электронной составляющими металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(T)} = \Delta f_{\omega 12}^{(Tion)} + \Delta f_{\omega 12}^{(Tel)}. \quad (3)$$

Ионная составляющая

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tion)} = \Delta f_{\omega 12}^{(Tg)} + \Delta f_{\omega 12}^{(Ta)} \quad (4)$$

складывается из гармонической $\Delta f_{\omega 12}^{(Tg)}$ и ангармонической $\Delta f_{\omega 12}^{(Ta)}$ частей. Свободная энергия колебательного движения ионов металла при $T \gg \theta$ с учетом ангармоничности определяется по формуле

$$F(\infty) = -3kT \ln \frac{kT}{\hbar\omega(\infty)} - 3kT^2 g(\infty), \quad (5)$$

где $g = 5k\gamma^2/6m\omega^6(\infty)$; $\gamma = -1/2(d^3E/dr^3)_{r=a}$ – первый коэффициент ангармоничности, связанный с термическим коэффициентом линейного расширения α_l соотношением $\alpha_l = k\gamma/am^2\omega^4(\infty)$; $a = 2\bar{R}$ – среднее расстояние между ионами (\bar{R} – равновесный радиус элементарного шара; θ – температура Дебая, k – постоянная Больцмана).

Свободная энергия колебаний в j -плоскости переходного слоя параллельной гиббсовой поверхности раздела, будет

$$F(x_j) = -3kT \ln \frac{kT}{\hbar\omega_j(\varepsilon)} - 3kT^2 g(\varepsilon). \quad (6)$$

Температурный вклад ионной подсистемы металла в межфазную энергию определяется выражением

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tion)}(hkil) = \sum_j \left[F(x_j) - F(\infty) \right] n^{(j)}(hkil), \quad (7)$$

или, переходя от суммирования к интегрированию,

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tion)}(hkil) = n(hkil) \int_{-\infty}^{x_{\Gamma}(\varepsilon)} [F(x) - F(\infty)] dx, \quad (8)$$

где $n(hkil)$ – число частиц на 1 м^2 грани металлического кристалла.

Подставляя (5) и (6) в (8) и выражая $\omega(\varepsilon)/\omega(\infty)$ и $g(\varepsilon)/g(\infty)$ через безразмерные потенциалы (1) и (2) получим

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tion)} = - \left[0,9kT \int_{-\infty}^{\beta_{\Gamma}(\varepsilon)} \left(1 - \frac{\beta}{b}\right)^{-6} d\beta + 3,6 \frac{A}{N_A} \left(\frac{k}{\hbar} \alpha_i \bar{R} \theta T \right)^2 \cdot \int_{-\infty}^{\beta_{\Gamma}(\varepsilon)} \left(1 - \frac{\beta}{b}\right)^{-6} d\beta \right] n(hkil). \quad (9)$$

Выполнив несложное интегрирование и приняв во внимание изменение числа частиц на 1 м^2 поверхности вследствие расширения металла в формуле (9) получим следующее выражение для температурного коэффициента межфазной энергии металла на границе с органической жидкостью, обусловленное ионной компонентой металла

$$\frac{df_{\omega 12}^{(Tion)}(hkil)}{dT} = - \frac{n(hkil)}{\left(1 - \frac{\beta_{\Gamma}(\varepsilon)}{b}\right)^5} \left\{ 0,18bk + \frac{1,44\alpha_i^2 \bar{R}^2 \theta^2 k^2 AT}{N_A \hbar} \right\}, \quad (10)$$

где A – атомный вес металла, β_{Γ} – координата гиббсовой поверхности.

Температурный вклад в межфазную энергию, обусловленный электронной подсистемой металла, рассчитываем согласно [11] с учетом диэлектрической проницаемости жидкости. При температуре много меньшей температуры вырождения электронного газа, свободная энергия, приходящаяся на одну частицу, равна

$$F \cong \frac{3}{5} \mu_0 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0}, \quad (11)$$

где $\mu_0 = eV_i = (5/3)k_x \rho^{2/3}(\infty)$ – граничная энергия Ферми.

Следовательно, температурное размытие границы Ферми обуславливает добавочную свободную энергию электрона

$$\Delta F = - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0}. \quad (12)$$

Объемная плотность этой дополнительной энергии в любой плоскости j переходного слоя металла на границе с органической жидкостью

$$\varpi_p = - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0(x, \varepsilon)} \rho(x, \varepsilon) = - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0(x, \varepsilon)} \rho^{2/3}(\infty) \rho^{1/3}(x, \varepsilon), \quad (13)$$

где $\rho(x, \varepsilon)$ – объемная плотность электронного газа. Поэтому избыточная свободная энергия, связанная с размытием границы Ферми во внутренней

области металла, будет давать следующий вклад в межфазную энергию металла на границе с органической жидкостью:

$$\Delta f_{\omega 12}^{i(Tel)} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0} \rho^{2/3}(\infty) \int_{-\infty}^{x_T(\varepsilon)} [\rho_i^{1/3}(x, \varepsilon) - \rho_i^{1/3}(\infty)] dx. \quad (14)$$

Внешняя часть распределения электронной плотности ($x > x_T$) даст вклад в межфазную энергию

$$\Delta f_{\omega 12}^{e(Tel)} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0} \rho^{2/3}(\infty) \left\{ \int_{x_T(\varepsilon)}^0 [\rho_i^{1/3}(x, \varepsilon) - \rho_e^{1/3}(\infty)] dx + \int_0^{\infty} [\rho_e^{1/3}(x, \varepsilon) - \rho_e^{1/3}(\infty)] dx \right\}. \quad (15)$$

Суммируя (14) и (15) и переходя к безразмерной координате $\beta = x/s$ и функциям (1) и (2), получим полный вклад в межфазную энергию металла, обусловленный температурной зависимостью фермиевской энергии:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Te)} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{4\mu_0} s \rho(\infty) \times \left\{ \int_{-\infty}^{\beta_T(\varepsilon)} [\chi_i^{1/2}(\beta, \varepsilon) - 1] d\beta + \int_{\beta_T(\varepsilon)}^0 \left[\chi_i^{1/2}(\beta, \varepsilon) - \frac{\rho_e(\infty)}{\rho_i(\infty)} \right] d\beta + \int_0^{\infty} \left[\chi_e^{1/2}(\beta, \varepsilon) - \frac{\rho_e(\beta, \varepsilon)}{\rho_i(\infty)} \right] d\beta \right\} \quad (16)$$

или, ввиду того что $\rho_i(\infty) = z/\Omega$ и $\rho_e(\infty) = 0$, имеем:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tel)}(hkil) = -\frac{\pi^2 k^2 T^2 z}{4\mu_0} n(hkil) \times \left\{ \int_{-\infty}^{\beta_T(\varepsilon)} [\chi_i^{1/2}(\beta, \varepsilon) - 1] d\beta + \int_{\beta_T(\varepsilon)}^0 \chi_i^{1/2}(\beta, \varepsilon) d\beta + \int_0^{\infty} \chi_e^{1/2}(\beta, \varepsilon) d\beta \right\}. \quad (17)$$

Здесь z – среднее число свободных электронов на атом металла, $\Omega = \frac{A}{DN}$ – объем элементарного шара. Произведя разложение в ряд $\chi_i^{1/2}(\beta, \varepsilon)$ и интегрируя (17), находим вклад в температурный коэффициент межфазной энергии, обусловленный размытием уровня Ферми:

$$\frac{df_{\omega 12}^{(Tel)}(hkil)}{dT} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2 z b}{2\mu_0} n(hkil) \left\{ \frac{3(1 - \chi(0, \varepsilon))}{10 \left(1 - \frac{\beta_T(\varepsilon)}{b}\right)^5} - \frac{b(1 - \chi(0, \varepsilon))}{10} - \beta_T(\varepsilon) + \chi^{1/2}(0, \varepsilon) \right\}. \quad (18)$$

Окончательно температурный коэффициент межфазной энергии для границы грань металлического кристалла – органическая жидкость можно представить в виде

$$\frac{df_{\omega 12}^{(T)}(hkil)}{dT} = \frac{df_{\omega 12}^{(Tion)}(hkil)}{dT} + \frac{df_{\omega 12}^{(Tel)}(hkil)}{dT}. \quad (19)$$

Температурный коэффициент межфазной энергии металла на границе с органической жидкостью обусловлен ангармоничностью колебаний ионов и связанным с нею расширением металла и изменением энергии иона, изменением характера колебаний ионов в переходном слое в

связи с наличием градиента плотности электронной жидкости и размытием фермиевской энергии. Основной вклад обусловлен ангармоничностью колебаний ионов. По формулам (10), (18) и (19) рассчитаны температурные коэффициенты и получены температурные вклады в межфазную энергию граней кристаллов скандия, α -титана и α -кобальта, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру, на границе с 11 неполярными органическими жидкостями (пентан, гексан, гептан, октан, декан, нонан, п-ксилол, бензол, м-ксилол, толуол, о-ксилол) при температуре 293K (см. рис. 1-3).

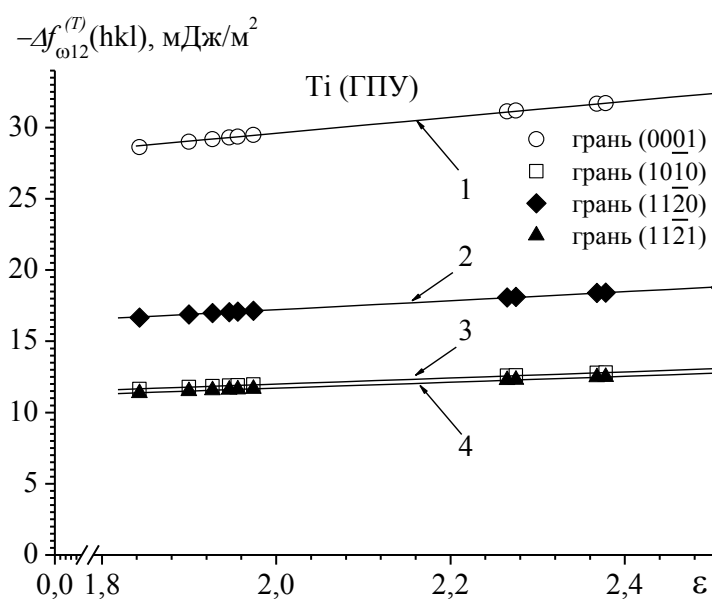


Рис. 1. Температурный вклад в межфазную энергию для граней α -титана на границе с органическими жидкостями.

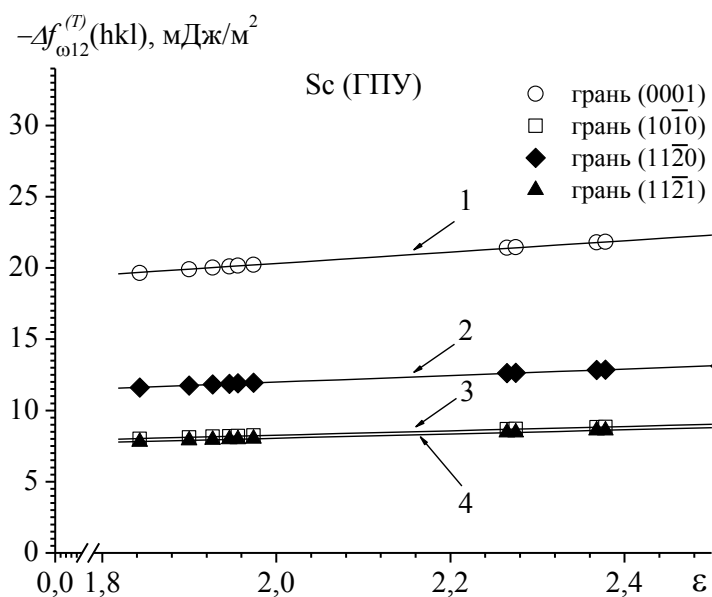


Рис. 2. Температурный вклад в межфазную энергию для граней скандия на границе с органическими жидкостями.

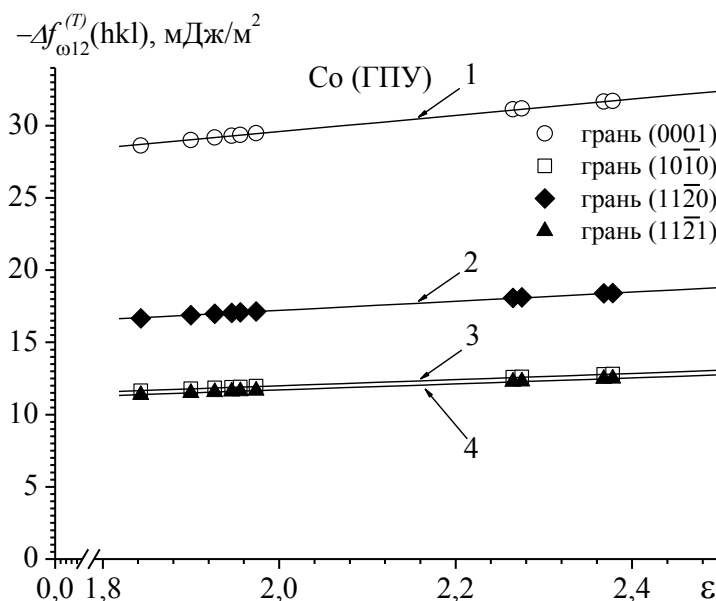


Рис. 3. Температурный вклад в межфазную энергию для граней α -кобальта на границе с органическими жидкостями.

Величины температурных вкладов в межфазную энергию кристаллов составляют для разных граней $2,9 \div 7,9$ % от межфазной энергии и соотносятся как $\Delta f_{\omega 12}^{(T)}(0001) > \Delta f_{\omega 12}^{(T)}(10\bar{1}0) > \Delta f_{\omega 12}^{(T)}(11\bar{2}0) > \Delta f_{\omega 12}^{(T)}(11\bar{2}1)$.

Температурные вклады отрицательны и с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости увеличиваются по модулю.

Заключение

1. Модифицированный электронно-статистический метод применен для оценки температурной зависимости межфазной энергии на границе металл – органическая жидкость с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости. Показано, что данный метод позволяет установить ориентационную зависимость температурного коэффициента межфазной энергии.

2. Величина температурного вклада в межфазную энергию металлов обусловлена ионной компонентой металла и температурным размытием уровня Ферми. Основной вклад обусловлен ангармоничностью колебаний ионной компоненты металла. С увеличением диэлектрической проницаемости неполярной органической жидкости температурный коэффициент межфазной энергии металла возрастает.

3. Рассчитанные значения температурных вкладов в межфазную энергию граней кристаллов скандия, α -титана и α -кобальта на границе с 11 неполярными органическими жидкостями показывают ориентационную зависимость.

Библиографический список:

1. **Vitos, L.** The surface energy of metals / L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár // *Surface Science*. – 1998. – V. 411. – I. 1-2. – P. 186-202.
2. **Шебзухова, И.Г.** Ориентационная зависимость межфазной энергии границы монокристалл щелочных металлов – органическая жидкость / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки*. – 2009. – № 3. – С. 67-69.
3. **Шебзухова, И.Г.** Влияние органической жидкости на поверхностную энергию скандия и титана / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 1035-1037.
4. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта IV и IV металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // *Расплавы*. – 2014. – № 2. – С. 82-86.
5. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней кристаллов марганца и ванадия на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 826-828.
6. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней бария на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 103-105.
7. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта полиморфных фаз щелочноземельных металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 129-133.
8. **Апеков, А.М.** Зависимость межфазной энергии щелочных металлов на границе с гексаном от ориентации и атомного номера элемента / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 47-51.
9. **Шебзухова, И.Г.** Анизотропия межфазной энергии IA и IV металлов на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 725-728.
10. **Задумкин, С.Н.** Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т. 11. – № 3. – С. 331-346.
11. **Задумкин, С.Н.** Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, П.П. Пугачевич // *Доклады АН СССР*. – 1962. – Т. 146. – № 6. – С. 1363-1366.