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 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 538.971

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ - НЕПОЛЯРНАЯ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ НА МЕЖФАЗНУЮ ЭНЕРГИЮ**

А.М. Апеков¹, И.Г. Шебзухова²

¹НИИ «Институт прикладной математики и автоматизации»
филиал ФГБНУ «ФНЦ «Кабардино-Балкарский научный центр РАН»
360000, Россия, Нальчик, ул. Шортанова, 89а

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

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.027

Аннотация: В рамках модифицированного варианта электронно-статистической теории получена поправка к межфазной энергии на границе металл – неполярная органическая жидкость на поляризацию металлических ионов переходного слоя в поле полубесконечного металла. Установлена зависимость поправки от макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости и ориентации металлического кристалла.

Ключевые слова: поляризационная поправка, межфазная энергия, электронно-статистический метод, щелочные металлы, неполярная органическая жидкость.

Успехи в выращивании тонких пленок и органических молекулярных кристаллов с низким содержанием примесей возродили интерес к органической электронике. Влияние поляризации на свойства металлоорганических структур исследовалось в работах [1-4]. Однако мало изучена межфазная энергия границы металл–диэлектрическая среда [5-11].

В настоящей работе мы хотим получить поправку к межфазной энергии грани металлического кристалла на границе с неполярной органической жидкостью на поляризацию металлических ионов переходного слоя в поле полубесконечного металла с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости в рамках электронно-статистического метода [8-12].

В электронно-статистической теории межфазной энергии металлов на границе с неполярными органическими жидкостями [8-11] при оценке энергии металлической связи учитывается влияние электростатической энергии электронного газа, кинетической энергии (включая квантовую поправку), обменно-корреляционной энергии электронного газа, электростатической энергии взаимодействия электронного газа с ионами, кинетической и обменно-корреляционной энергий перекрытия газа электронов с электронным облаком иона, а также энергии колебательного движения ионов (включая поправку на ангармоничность колебаний) и энергии связанной с размытием уровня Ферми. Межфазная энергия определяется относительно гиббсовой поверхности раздела, ход

электронной плотности и потенциала на межфазной границе находятся из решения уравнения Томаса-Ферми (ТФ), физическая поверхность раздела проводится касательно поверхностным ионам металла [8-11].

При расчете поправки на поляризацию металлических ионов переходного слоя в межфазную энергию, деформационную энергию поляризации ионов металла в j -м слое запишем, как и в [13], в следующем виде

$$\Delta E_p^{(j)} = -\frac{\alpha}{2} E^2(x_j), \quad (1)$$

где α – поляризуемость металла. Напряженность поля в j -м слое

$$E(x_j) = -\frac{dV(x)}{dx} \Big|_{x=x_j} \quad (2)$$

или, переходя к безразмерным величинам, учитывая зависимость от макроскопической диэлектрической проницаемости ε жидкости запишем

$$E(x_j) = \frac{V_i}{s^*} \left(\frac{d\chi_i(\beta, \varepsilon)}{d\beta} \right)_{\beta=\beta_j}, \quad (3)$$

где eV_i – энергия Ферми, $s^* = \lambda s$ (s – линейный параметр приводящий уравнение ТФ к безразмерному виду, λ – вариационный параметр, минимизирующий поверхностную энергию металла при учете обменной поправки. Таким образом,

$$\Delta E_p^{(j)} = -\frac{\alpha V_i^2}{2\lambda^2 s^2} \left(\frac{d\chi_i(\beta, \varepsilon)}{d\beta} \right)_{\beta=\beta_j}^2 \quad (4)$$

и следовательно, поправка на поляризацию металлических ионов переходного слоя (внутренний вклад) к межфазной энергии грани (hkl) будет равна

$$f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl) = -\frac{\alpha V_i^2}{2\lambda^2 s^2} \sum_{j=0}^{\infty} n_j(hkl) \left(\frac{d\chi_i(\beta, \varepsilon)}{d\beta} \right)_{\beta=\beta_j}^2. \quad (5)$$

Здесь безразмерный потенциал $\chi_i(\beta, \varepsilon)$ для внутренней области системы металл-органическая жидкость [8-11]

$$\chi_i(\beta, \varepsilon) = 1 - (1 - \chi(0, \varepsilon)) \left(1 - \frac{\beta}{b} \right)^n. \quad (6)$$

Имея в виду, что квадрат производной от безразмерного потенциала быстро убывает достаточно взять $j = 0, 1$. Полагая, что число частиц на единице площади грани (hkl) в j -й плоскости такое же как и в плоскости $j = 0$ ($n_j(hkl) = n(hkl)$) и $(s^* \beta_j) = r + x_r(\varepsilon) + j\delta(hkl)$, где $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, r – радиус металлического иона, $x_r(\varepsilon)$ –

координата гиббсовой поверхности, а также, находя производную от безразмерного потенциала, окончательно будем иметь

$$f_{\omega 12}^{(pi)}(hkl) = -\frac{\alpha V_i^2 n^2}{s^2 b^2} \frac{(1 - \chi(0, \varepsilon))^2}{\lambda^2} \left[\left(1 - \frac{r + x_r(\varepsilon)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} + \left(1 - \frac{r + x_r(\varepsilon) + \delta(hkl)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} \right] n(hkl). \quad (7)$$

Рис. 1. Зависимость поправки к межфазной энергии граней кристалла α – лития на поляризацию металлических ионов переходного слоя от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Рис. 2. Зависимость поправки к межфазной энергии граней кристалла α – натрия на поляризацию металлических ионов переходного слоя от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Рис. 3. Зависимость поправки к межфазной энергии граней кристалла калия на поляризацию металлических ионов переходного слоя от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Рис. 4. Зависимость поправки к межфазной энергии граней кристалла рубидия на поляризацию металлических ионов переходного слоя от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Рис. 5. Зависимость поправки к межфазной энергии граней кристалла цезия на поляризацию металлических ионов переходного слоя от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Численная оценка поправки к межфазной энергии граней металлических кристаллов на поляризацию металлических ионов переходного слоя в поле полубесконечного металла по формуле (7) проведена для щелочных металлов на границе с 11 неполярными органическими жидкостями: пентаном ($\epsilon = 1,843$), гексаном ($\epsilon = 1,9$), гептаном ($\epsilon = 1,927$), октаном ($\epsilon = 1,946$), деканом ($\epsilon = 1,956$), нонаном ($\epsilon = 1,974$), п-ксилолом ($\epsilon = 2,265$), бензолом ($\epsilon = 2,275$), м-ксилолом ($\epsilon = 2,368$), толуолом ($\epsilon = 2,378$), о-ксилолом ($\epsilon = 2,510$) (см. рис. 1-5).

В заключении отметим, что полученные результаты показывают, что вклад связанный с поляризацией металлических ионов в переходном слое для граней щелочных металлов (см. рис. 1-5) практически линейно возрастает с увеличением макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости и для плотноупакованных граней кристаллов α -лития, α -натрия, калия, рубидия и цезия соотносятся следующим образом $f_{\omega 12}^{(pi)}(110) > f_{\omega 12}^{(pi)}(100) > f_{\omega 12}^{(pi)}(111)$. С увеличением атомного номера значения поправки по величине убывает.

Библиографический список:

1. **Schön, J.H.** An organic solid state injection laser / J.H. Schön, C. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg // Science. – 2000. – V. 289. – I. 5479. – P. 599-601.
2. **Gutmann, F.** Organic Semiconductors / F. Gutmann, L.E. Lyons. – New York: John Wiley and Sons, 1967. – 876 p.
3. **Tsiper, E.V.** Charge redistribution and polarization energy of organic molecular crystals / E.V. Tsiper, Z.G. Soos // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – I. 19. – P. 195124-1-195124-12.

4. **Di Sante, D.** Tuning the ferroelectric polarization in a multiferroic metal–organic framework / D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135 – I. 48. – P. 18126-18130.
5. **Алчагиров, Б.Б.** Влияние адсорбированных диэлектрических покрытий на межфазную энергию металлических сплавов / Б.Б. Алчагиров, В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов // *Журнал технической физики*. – 1997. – Т. 67. – № 1. – С. 133-135.
6. **Созаев, В.А.** Влияние диэлектрических покрытий на межфазную энергию тонких пленок сплавов системы $Al-Li$ / Созаев В.А., Чернышова Р.А. // *Письма в журнал технической физики*. – 2005. – Т. 31. – Вып. 10. – С. 1-4.
7. **Созаев, В.А.** Межфазная энергия и работа выхода на границах раздела «тонкие пленки сплавов щелочных металлов – диэлектрик» / В.А. Созаев, Р.А. Чернышова // *Письма в журнал технической физики*. – 2003. – Т. 29. – Вып. 2. – С. 62-69.
8. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней кристаллов кальция и бария на границе с органическими жидкостями / Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2012. – Т. 76. – № 13. – С. 53-54.
9. **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.
10. **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.
11. **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 РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 725-728.
12. **Задумкин, С.Н.** Межфазная поверхностная энергия металлов на границе с диэлектрическими жидкостями / С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев // *Физико-химическая механика материалов*. – 1965. – № 2. – С. 139-141.
13. **Задумкин, С.Н.** Влияние дисперсионного взаимодействия s – сфер и поляризации ионов на поверхностную энергию металлов / С.Н. Задумкин, И.Г. Шебзухова, Р.М. Дигилов // В кн.: *Физическая химия поверхностных явлений в расплавах*. – Киев: Наукова думка. – 1971. – С. 32-36.