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 532.612+539.23+548.54

РАСЧЁТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ИЗОБАРИЧЕСКИХ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА МОЛИБДЕНА

Э.Н. Ахмедов

ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»

367030, Россия, Махачкала, проспект Шамиля, 39а

aeen-code@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.049

Аннотация: На основе RP-модели нанокристалла рассчитано уравнение состояния кристалла ОЦК молибдена, в котором учитываются размер и форма нанокристалла. Показано, что изобарические размерные зависимости для температуры Дебая и первого параметра Грюнайзена усиливаются с ростом температуры. Изотермы поверхностной энергии для макро- и нанокристалла пересекаются. В определённой области поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла.

Ключевые слова: уравнение состояния, нанокристалл, молибден, размер, форма.

1. Введение

Размерные зависимости различных свойств нанокристаллов рассчитываются давно, как аналитическими, так и численными (Монте-Карло, молекулярная динамика) методами [1, 2]. Но в большинстве аналитических методов размерные зависимости получены для изохорических условий, т.е. при постоянном расстоянии между центрами ближайших атомов: $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$, где V – объём нанокристалла из N атомов, k_p – коэффициент упаковки. Вместе с тем в экспериментах размерные зависимости измеряются при изобарических условиях: в основном при нулевом давлении $P=0$. Но для получения изобарических размерных зависимостей необходимо иметь уравнение состояния нанокристалла. Поэтому в данной работе сначала нами было получено уравнение состояния нанокристалла, и потом, на его основе, изучены изотермо-изобарические размерные зависимости теплофизических свойств нанокристалла молибдена с ОЦК структурой.

2. Свободная энергия нанокристалла в рамках RP-модели

Пусть парное межатомное взаимодействие описывается потенциалом Ми–Леннард–Джонса общего вида:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_o}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_o}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_o – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то значение первого

координационного числа k_n будет зависеть как от размера, так и от формы нанокристалла [3, 4]. При этом структуру кристалла полагаем неизменной $k_p = const$. Тогда удельная (на атом) свободная энергия Гельмгольца (при использовании приближения «взаимодействия только ближайших соседей», и для колебательного спектра одноатомного нанокристалла модели Эйнштейна) при температуре T имеет вид [4]:

$$f_E = k_B \left(\frac{k_n}{2} \right) \left(\frac{D}{k_B} \right) \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\} + \sigma \frac{\Sigma}{N}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, σ – удельная (на единицу площади) поверхностная энергия, Σ – площадь поверхности, которую считаем не имеющей толщины (т.е. поверхностью Гиббса), $U(R)$ – функция потенциальной энергии, которая, в соответствии с (1), равна:

$$U(R) = (1/(b-a)) [aR^b - bR^a],$$

где $R = r_o / c$ – линейная относительная плотность кристалла.

Температуру Дебая определим выражением [4]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

где введены обозначения:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (4)$$

m – масса атома, $\hbar$ – постоянная Планка.

Для определения функции σ используем модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (RP-модель), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы $f = N_{ps} / N_{po}$. Он определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} прямоугольного параллелепипеда. В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при вариации N и f определяется согласно [3,4]:

$$k_n^* = \langle k_n(n, f) \rangle / k_n(\infty) = 1 - Z_s(f) (\alpha^2 / N)^{1/3}, \quad (5)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – первое координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi / (6k_p)$ – параметр структуры.

Объем, площадь поверхности и диаметр (d – расстояние между центрами наиболее удаленных атомов модели) для RP-модели равны:

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \quad \Sigma = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \quad (6)$$

$$d = N_{po} (2 + f^2)^{1/2} \alpha_d c = 3^{1/2} c \alpha_d (N \alpha)^{1/3} Z_d(f). \quad (7)$$

Здесь коэффициенты α_s и α_d учитывают плотность упаковки атомов на грани и на ребре нанокристалла $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ и $\alpha_d \cong \alpha^{1/3}$. Функции формы для площади $\Sigma(N)$ (или для $k_n(N)$ из (5)) и для диаметра $d(N)$ имеют вид:

$$Z_s(f) = \frac{2f+1}{3f^{2/3}}, \quad Z_d(f) = \frac{1}{f^{1/3}} \left(\frac{2+f^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Эти функции достигают минимума при $f=1$, т.е. для наиболее оптимальной формы параллелепипеда – куба, где $Z_s(f=1) = Z_d(f=1) = 1$. Как видно из (6)-(8), объем RP-модели не зависит от ее формы, но значения Σ и d из (6) и (7) (как и k_n^* из (5)) зависят от параметра f , т.е. от формы прямоугольного параллелепипеда. В рамках RP-модели удельная свободная поверхностная энергия грани (100) имеет вид [3, 4]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r_o^2} L_E(N, f), \quad (9)$$

где введены следующие обозначения:

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T),$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E(N, f)}{T} \right), \quad E_w(y) = 0,5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}.$$

Используя данный формализм RP-модели можно рассчитать зависимость поверхностной и свободной энергии Гельмгольца как от размера, так и от формы нанокристалла простого вещества. Для этого необходимо знать параметры межатомного потенциала (1) этого вещества.

3. Расчет свойств нанокристалла молибдена

Для расчетов возьмем кристалл молибдена (*Mo*) с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой, т.е. $k_n = 8$, $k_p = 0,6802$, $\alpha = 0,7698$. Исследуя теплофизические свойства макрокристалла *Mo* на основе подхода предложенного в [5], нами в [6] были определены параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1), на основе которых было рассчитано как уравнение состояния макрокристалла, так и барические зависимости различных свойств:

$$r_o = 2,72 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 19776,91 \text{ К}, \quad a = 4,2, \quad b = 5,8.$$

Уравнение состояния будем рассчитывать путем численного дифференцирования функции (2) по удельному объему $v = V/N$:

$$p = -(\partial f_E / \partial v)_T. \quad (10)$$

Расчет зависимости $P(v)$ был проведен как для макрокристалла (где $N_{po} = 10^5$, т.е. $N = 1,3 \cdot 10^{15}$), так и для нанокристалла с кубической формой

(где $f=1$ и $N_{po}=5$, т.е. при $N=162$).

На рис. 1 показана изоморфно-изомерная (т.е. для данной формы нанокристалла и при постоянном значении N) зависимость давления P (ГПа) от нормированного объема v/v_0 в кубическом нанокристалле ОЦК- Mo при постоянной форме $f=1$ и постоянным числом атомов N . Для нанокристалла $N=162$, для макрокристалла $N=1,3 \cdot 10^{15}$. Расчеты были выполнены вдоль двух изотерм: для низкой ($T/\Theta < 1$) $T=300$ К, и для высокой ($T/\Theta > 1$) температуры $T=3000$ К. Сплошные линии получены для макрокристалла, пунктирные линии – для нанокристалла. Сравнение рассчитанной таким путем зависимости $P(T, v/v_0)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК- Mo было проведено нами в работе [6], где было получено хорошее согласие.

Рис. 1. Изотермы уравнения состояния для ОЦК- Mo :

- 1 – макрокристалл $T=3000$ К,
- 2 – нанокристалл $T=3000$ К,
- 3 – макрокристалл $T=300$ К,
- 4 – нанокристалл $T=300$ К.

Рис. 2. Барические зависимости удельной поверхностной энергии для ОЦК- Mo :

- 1 – макрокристалл $T=300$ К,
- 2 – макрокристалл $T=3000$ К,
- 3 – нанокристалл $T=300$ К,
- 4 – нанокристалл $T=3000$ К.

Уменьшение наклона $P(v)$ при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьшение модуля упругости: $B_T = -v(\partial P / \partial v)_T$, с уменьшением N , как это и было показано другими методами в [7, 8].

Из рис. 1 видно, что при определенном значении удельного объема (v_0) зависимости $P(v)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются, как это было также показано в [9] для железа. При v_0 поверхностное давление ($P_{sf}(v) = P(v)_{macro} - P(v)_{nano}$) становится равным нулю $P_{sf}(v_0) = 0$. При $v < v_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v > v_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает $P_{sf} < 0$. Величина v_0 уменьшается, как при изоморфно-изомерном росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении N . Из рис. 1 также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значении удельного

объема больше, чем для макрокристалла.

На рис. 2 показаны барические изоморфно-изомерные зависимости поверхностной энергии $\sigma(100)$ (Дж/м²) нанокристалла ОЦК-Мо. Сплошные линии получены для макрокристалла ($N = 1,3 \cdot 10^{15}$), а пунктирные линии – для нанокристалла кубической формы ($f = 1$ и $N = 162$). Из рис. 2 видно, что с уменьшением температуры возникает область давлений, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. Видно, что при определенных P – T –условиях функция σ не зависит от размера нанокристалла (т.е. от N). Причем, если при $T \geq 3000$ К на изотермах нет таких P -точек, то при $T \leq 300$ К на изотермах имеются две такие P -точки, в которых: $\sigma(N) = \sigma(\infty)$.

Рис. 3. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости температуры Дебая от числа атомов при $P = 0$: 1 – $T = 300$ К, 2 – $T = 3000$ К.

Рис. 4. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости первого параметра Грюнайзена от числа атомов при $P = 0$: 1 – $T = 3000$ К, 2 – $T = 300$ К.

Зная уравнение состояния $P(T, v)$, можно рассчитать размерные зависимости различных свойств не только при изотермо-изохорическом, но и при изотермо-изобарическом изменении размера нанокристалла определенной формы (т.е. при $f = const$). На рис. 3 и 4 представлены изоморфные изотермо-изобарические зависимости температуры Дебая и $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$ – первого параметра Грюнайзена от числа атомов в нанокристалле ОЦК-Мо кубической формы. Как видно из рис. 3 и 4, для изобарических размерных зависимостей у функций Θ и γ возникает температурная зависимость, чего не наблюдалось при расчете размерных зависимостей вдоль изохоры [4]. Таким образом, размерные зависимости температуры Дебая и параметра Грюнайзена при изобарическом росте температуры усиливаются.

На рис. 5 и 6 представлены изотермо-изобарические зависимости

поверхностной энергии грани (100) от N для $P=0$ и $P=20$ ГПа. Как видно из рис. 5 и 6, если при $P=0$ величина σ убывает с уменьшением N , то при $P=20$ ГПа, функция $\sigma(N)$ при низких температурах возрастает с уменьшением N . Это связано с тем, что при $P=0$ поверхностное давление отрицательное (см. рис. 1), т.е. нанокристалл здесь растянут. А при $P=20$ ГПа поверхностное давление положительное, что и обуславливает сжатие нанокристалла с уменьшением его размера.

Рис. 5. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости удельной поверхностной энергии от N при $P=0$: 1 – $T=300$ К, 2 – $T=3000$ К.

Рис. 6. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости удельной поверхностной энергии от N при $P=20$ ГПа: 1 – $T=300$ К, 2 – $T=3000$ К.

На рис. 7 и 8 представлены изотермо-изобарические зависимости среднего расстояния между центрами ближайших атомов (в 10^{-10} м) от N для $P=0$ и $P=20$ ГПа. Из них видно, что при $P=0$ величина s возрастает при уменьшении N тем заметнее, чем выше температура. При $P=20$ ГПа функция s уменьшается при уменьшении N тем заметнее, чем ниже температура. Поэтому при барической фрагментации кристалла поверхностное давление еще более поджимает наноструктурированные домены, что и делает дисперсную среду пластичной подобно жидкости, как на это и было указано в работе [10]. Отметим, что при деформации кубической формы нанокристалла все размерные зависимости изученных здесь свойств усиливаются.

В заключении укажем, что поверхностные свойства сильно зависят от типа условий, при которых происходит увеличение температуры. В Таблице 1 показаны рассчитанные нами в [11] для макрокристалла ОЦК-Мо значения σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$. По ним и по коэффициенту теплового расширения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_p$, можно определить значение изобарической производной функции σ по температуре [3, 4]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V + \alpha_p \cdot V \cdot \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_T \cong \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V - \alpha_p \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot \sigma.$$

Рис. 7. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости среднего расстояния между центрами ближайших атомов от N при $P=0$: 1 – $T=3000$ К, 2 – $T=300$ К.

Рис. 8. Изоморфные изотермо-изобарические зависимости среднего расстояния между центрами ближайших атомов от N при $P=20$ ГПа: 1 – $T=300$ К, 2 – $T=3000$ К.

Таблица 1. Рассчитанные в [11] при $V/V_0=1$ значения σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ для макрокристалла ОЦК-Мо и определенные по ним значения $(\partial\sigma/\partial T)_P$.

T , К	σ , Дж/м ²	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$, 10^{-6} Дж/(м ² К)	α_p , [12] 10^{-6} К ⁻¹	$-(\partial\sigma/\partial T)_P$, 10^{-6} Дж/(м ² К)	$(\partial\sigma/\partial P)_T$, 10^{-3} Дж/(м ² К)
100	2,917	15,37	8,04	31,01	10,21
300	2,910	47,23	15,81	77,90	10,33
3000	2,763	55,24	32,07	114,31	14,77

Как видно из Таблицы 1 разница между изохорической и изобарической производными σ по температуре очень существенна.

4. Выводы

Исследования показали, что при изменении числа частиц и переходе от нанокристалла к макрокристаллу наблюдается точка «нулевого поверхностного давления». Наличие такой точки объясняется тем, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы [3, 4]: результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов, и сила, возникающая из-за колебаний атомов, которая стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла. При низких температурах преобладает первая сила. Но с увеличением температуры растет вторая сила, и при определенной температуре величины этих сил уравниваются друг друга. Отметим, что существование поверхностного давления для нанокристалла доказано также и методом молекулярной динамики в [13], где также было указано на возможность перехода поверхностного давления нанокристалла в отрицательную область. Обнаружено, что размерные зависимости температуры Дебая и параметров Грюнайзена, рассчитанные вдоль изобары $P=0$, меняются с температурой. Вдоль изохор подобной зависимости не наблюдается. Расчёты поверхностной энергии ОЦК-Мо

показали, что изотермы зависимости $\sigma(P)$ для макро- и для нанокристалла пересекаются, это означает в определённой $P-T$ -области поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00041_а) и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

Библиографический список:

1. **Aqra, F.** Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2014. – V. 314. – P. 308-313.
2. **Guisbiers, G.** Size-dependent materials properties toward a universal equation / G. Guisbiers // Nanoscale Research Letters. – 2010. – V. 5. – I. 7. – P. 1132-1136.
3. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 924-937.
4. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
5. **Магомедов, М.Н.** Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии / М.Н. Магомедов // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 11. – С. 48-54.
6. **Ахмедов, Э.Н.** О теплофизических свойствах молибдена при высоких давлениях / Э.Н. Ахмедов // Девятнадцатый междисциплинарный, международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА -19)», Ростов-на-Дону–пос. Южный, 10-15 сентября 2016 года: труды симпозиума. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Фонд науки и образования», 2016. – Вып. 19. – Т. 1. – С. 25-28.
7. **Магомедов, М.Н.** Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 9. – С. 9-17.
8. **Sharma, G.** Effect of size with freedom of pressure and temperature for nanomaterials / G. Sharma, M. Kumar // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2016. – V. 54. – № 4. – P. 251-258.
9. **Магомедов, М.Н.** О зависимости концентрации вакансий от размера и формы нанокристалла при различных давлениях / М.Н. Магомедов // 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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.
10. **Магомедов, М.Н.** О наноструктурировании и пластичности кристалла при сжатии / М.Н. Магомедов // Журнал Технической Физики. – 2016. – Т. 86. – № 5. – С. 84-91.
11. **Akhmedov, E.N.** Thermodynamic and surface properties of molybdenum / E.N. Akhmedov // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Novosibirsk, 26-30 June 2017: abstracts. – Novosibirsk: NIIC SB RAS, 2017. – P. 78.
12. **Новикова, С.И.** Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука. – 1974. – 294 с.
13. **Головнева, Е.И.** Молекулярно-динамический расчет коэффициента теплового расширения нанокристаллов меди / Е.И. Головнева, И.Ф. Головнев, В.М. Фомин // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 71-78.