

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 538.9

**ВКЛАД ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ S -СФЕР В
МЕЖФАЗНУЮ ЭНЕРГИЮ КРИСТАЛЛОВ α -Li И α -Na НА
ГРАНИЦЕ С НЕПОЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЖИДКОСТЯМИ**

И.Г. Шебзухова,¹ А.М. Апеков²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ФГБНУ «Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН»

360000, Россия, Нальчик, ул. Шортанова, 89а

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.518

Аннотация: Получен дисперсионный вклад в межфазную энергию граней кристаллов лития и натрия с объёмно-центрированной структурой на границе с неполярными органическими жидкостями в рамках электронно-статистического метода и с учетом теории Е.М. Лифшица.

Ключевые слова: дисперсионное взаимодействие, межфазная энергия, электронно-статистический метод, литий, натрий, неполярная органическая жидкость, теория Е.М. Лифшица.

Теория Е.М. Лифшица [1-3] позволяет рассчитать молекулярное притяжение конденсированных фаз на основе коллективной модели – флуктуаций поля излучения – и выразить силу и энергию взаимодействия через макроскопические константы вещества. Расчет влияния дисперсионных сил на поверхностную энергию металлических кристаллов был сделан в [1].

В рамках этой теории и результатов электронно-статистического метода оценки межфазной энергии на границе металл – неполярная органическая жидкость [4-8] в данной работе получен дисперсионный вклад в межфазную энергию граней кристаллов α – лития и α – натрия.

Энергия дисперсионного взаимодействия двух однородных бесконечно-протяженных параллельных стенок (в расчете на единицу площади), находящихся на расстоянии H друг от друга (когда $H \leq \lambda_0$, где λ_0 – длина волны наиболее интенсивной линии в их абсорбционном спектре), согласно теории Лифшица, выражается формулой

$$W(H) \approx -\frac{\hbar}{16\pi^2 H^2} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \right)^2 d\xi, \quad (1)$$

где $\varepsilon(i\xi) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon'(\omega)$ – дисперсия диэлектрической проницаемости, $\varepsilon''(\omega)$ – дисперсия диэлектрических потерь.

По соотношению Крамерса – Кронига

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} d\omega. \quad (2)$$

Точный расчет $W(H)$ при $H \ll \lambda$ возможен, если известен абсорбционный спектр вещества, но для приближенной оценки дисперсионной части адгезии между металлами, достаточно будет воспользоваться классической металлооптикой Друде-Зинера-Кронига, полагая

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi\eta(\omega)}{\omega} = \frac{4\pi^2\rho(\infty)}{m^*\omega} \frac{\alpha}{(\omega^2 + \alpha^2)}, \quad (3)$$

где $\rho(\infty)$ – электронная плотность, $\eta(\omega)$ – электропроводность металла, $\alpha = e^2\rho(\omega)/(m^*\eta(0))$, $\eta(0)$ – электропроводность для постоянного тока. Обозначая $\beta = 4\pi e^2\alpha\rho(\infty)/m^*$, запишем

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\beta}{\omega(\omega^2 + \alpha^2)}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2), находим

$$\varepsilon = 1 + \frac{\beta/\alpha}{\xi(\xi + \alpha)}, \quad (5)$$

Учитывая, что для металлов $\alpha^3/\beta \ll 1$, после интегрирования (1), получим

$$W(H) \approx -\frac{\hbar}{64\sqrt{2}\pi H^2} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (6)$$

и окончательно, заменяя α и β их значениями, будем иметь

$$W(H) = -\frac{\hbar}{64H^2} \left(\frac{2e^2}{\pi m^*}\right)^{1/2} \sqrt{\rho(\infty)}, \quad (7)$$

где $\rho(\infty) = z/\Omega = 3z/4\pi R^3$, z – среднее число свободных электронов на атом, e и m^* – заряд и эффективная масса электрона, R – радиус s -сферы.

При этом имеется в виду, что влияние отталкивания s -сфер вследствие перекрытия их ионных атмосфер на межфазную энергию щелочных металлов незначительно, так как для этих металлов радиус иона существенно меньше радиуса s -сферы.

Определяя вклад дисперсионных сил, согласно формуле Борна

$$f_{\omega 12}^{(s)} = \frac{A_{12}}{2\omega} = -\frac{W(H_0)}{2}, \quad (8)$$

где H_0 – равновесное расстояние между стенками, и полагая в соответствии с выбором границы раздела между металлом и неполярной органической жидкостью [4, 5]

$$H_0 \approx 2R \left(1 - \frac{r + x_G}{R}\right), \quad (9)$$

где r – радиус иона металла, x_G – координата поверхности Гиббса (функция макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости ε^L), находим для грани (hkl)

$$f_{\omega 12}^{(s)}(hkl) \approx \frac{\hbar}{512R^{7/2}} \left(\frac{3e^2z}{2\pi^2 m^*} \right)^{1/2} f \left(\frac{A}{ND} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{r+x_G}{R} \right)^{-2} n(hkl), \quad (10)$$

где f – коэффициент упаковки, зависящий от структуры металла, N – число Авогадро, A и D – атомная масса и плотность металла.

Подставляя известные физические константы в выражение (10), находим расчетную формулу для вклада дисперсионного взаимодействия s -сферы в межфазную энергию грани металлического кристалла на границе с неполярной органической жидкостью в виде

$$f_{\omega 12}^{(s)}(hkl) \approx 12,115 f \left(\frac{A}{ND} \right)^{2/3} \frac{\hbar (z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2} \left(1 - \frac{r+x_G}{R} \right)^2} n(hkl), \quad (11)$$

где $\gamma = m^*/m$, m – масса свободного электрона.

По формуле (11) рассчитаны дисперсионные поправки к межфазной энергии граней кристаллов α -лития и α -натрия на границе с неполярными органическими жидкостями (см. рис. 1 и 2).

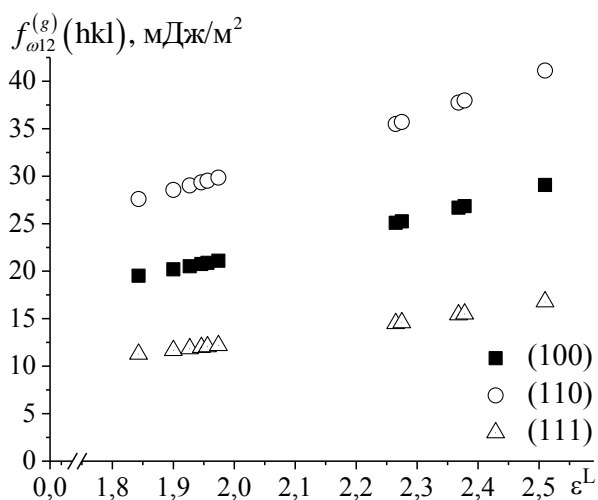


Рис. 1. Дисперсионная поправка к межфазной энергии граней кристалла α -лития на границе с неполярными органическими жидкостями.

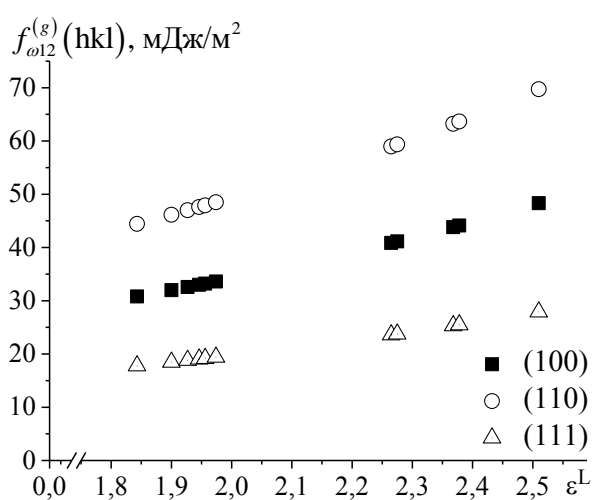


Рис. 2. Дисперсионная поправка к межфазной энергии граней кристалла α -натрия на границе с неполярными органическими жидкостями.

Как видно из полученных результатов дисперсионное взаимодействие s -сфер вносит положительный вклад в межфазную энергию металла на границе с неполярной органической жидкостью. На дисперсионную поправку влияют структура и ориентация металлического кристалла, а также диэлектрическая проницаемость органической

жидкости. Увеличение диэлектрической проницаемости органической жидкости приводит к росту дисперсионной поправки.

Для плотноупакованных граней α -лития и α -натрия (структура ОЦК) на границе с неполярными органическими жидкостями с $\epsilon^L = 1,847 \div 2,510$ дисперсионные поправки к межфазной энергии соотносятся как $f_{\omega 12}^{(g)}(110) > f_{\omega 12}^{(g)}(100) > f_{\omega 12}^{(g)}(111)$ и составляют для α -лития 5–8 %, а для α -натрия 14–30 % межфазных энергий. При этом известно [4, 5], что межфазные энергии разных граней натрия в два раза меньше чем у лития.

Библиографический список

1. **Задумкин, С.Н.** Влияние дисперсионного взаимодействия s -сфер и поляризации ионов на поверхностную энергию металлов / С.Н. Задумкин, И.Г. Шебзухова, Р.М. Дигилов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 32-36.
2. **Лифшиц, Е.М.** Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами / Е.М. Лифшиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1955. – Т. 29. – Вып. 1. – С. 94-110.
3. **Дзялошинский, И.Н.** Общая теория ван-дер-ваальсовых сил / И.Н. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // Успехи физических наук. – 1961. – Т. 73. – Вып. 3. – С. 381-422.
4. **Шебзухова, И.Г.** Ориентационная зависимость межфазной энергии границы монокристалл щелочных металлов – органическая жидкость / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // Известия ВУЗов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – № 3. – С. 67-69.
5. **Шебзухова, И.Г.** Анизотропия межфазной энергии IA и IB 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.
6. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта IB и ПВ металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // Расплавы. – 2014. – № 2. – С. 82-86.
7. **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.
8. **Апеков, А.М.** Температурный вклад в межфазную энергию граней кристаллов Sc , $\alpha-Ti$ и $\alpha-Co$ на границе с органическими жидкостями / 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, 2016. – Вып. 8. – С. 19-25.