Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.971

**ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ И ДИСПЕРСИОННАЯ ПОПРАВКИ К
МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КАЛЬЦИЯ И
БАРИЯ НА ГРАНИЦЕ С НЕПОЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЖИДКОСТЯМИ**

А.М. Апеков¹, И. Г. Шебзухова²

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

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»
360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
aslkbsu@yandex.ru, irina.shebzukhova@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.020

Аннотация: В рамках электронно-статистического метода получены поляризационная и дисперсионная поправки к межфазной энергии граней кристаллов кальция и бария на границе с неполярными органическими жидкостями. Показана ориентационная зависимость поправок и межфазной энергии с учетом этих поправок.

Ключевые слова: межфазная энергия, поляризационная поправка, дисперсионная поправка, электронно-статистический метод, неполярная органическая жидкость, барий, кальций.

1. Введение

Межфазная граница металл – органическая среда широко исследована для твердого состояния, изучено влияние поляризации в металлоорганических структурах, показано многообразие применения свойств данной границы раздела [1-8]. Однако малоисследована граница раздела металла с органической жидкостью.

В работах [9-11] получена поправка к межфазной энергии (МЭ) на поляризацию металлических ионов переходного слоя, поляризацию жидкости в поле полубесконечного металла, а также на дисперсионное взаимодействие s – сфер в переходном слое в рамках электронно-статистического метода.

В данной работе в рамках этой теории рассчитаны поляризационная и дисперсионная поправки к МЭ и оценена МЭ граней кристаллов α – кальция и α – бария на границе с неполярными органическими жидкостями с учетом этих поправок.

2. Основные формулы и результаты вычислений

Поляризационная поправка к МЭ определяется внутренним и внешним вкладами [9, 10], которые соответственно связаны с поляризацией металлических ионов переходного слоя:

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

и с поляризацией органической жидкости в поле полубесконечного металла:

$$f_{\omega 12}^{pe}(hkl) = -\frac{2V_F^2}{3\pi} \frac{\chi^2(0, \varepsilon)}{sb\lambda^9} \left(1 + \frac{r + x_r(\varepsilon)}{b\lambda s} \right)^{-9} \times \\ \times \frac{S^\mu}{N_A} \left[1 + \frac{18\chi^2(0, \varepsilon)}{15\pi b^2 \lambda^{10}} \left(\frac{V_F}{s} \right)^2 \left(1 + \frac{r + x_r(\varepsilon)}{b\lambda s} \right)^{-10} \right] U \left[\frac{\mu(\varepsilon - 1)}{d(\varepsilon + 2)} \right] n(hkl). \quad (2)$$

Здесь величины входящие в решения уравнения Томаса-Ферми для внутренней и внешней областей системы металлический кристалл – органическая жидкость [12]: $\chi(0, \varepsilon)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела, $x_r(\varepsilon)$ – координата гиббсовой поверхности раздела, n и b параметры безразмерного потенциала (являются функциями диэлектрической проницаемости ε органической жидкости), α – поляризуемость металла, V_F – потенциал Ферми, s – параметр приводящий уравнение Томаса-Ферми к безразмерному виду, λ – вариационный параметр, минимизирующий поверхностную энергию металла при учете обменной поправки, r и R – радиусы металлического иона и s – сферы, $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, $n(hkl)$ – концентрация частиц на грани металлического кристалла, $S^{(\mu)} = fN^{1/3} (A/D)^{2/3}$, f – множитель, зависящий от координационного числа металлического кристалла, A и D – атомный вес и плотность металла, N_A – число Авогадро, U – учитывает электрострикционный эффект, μ и d – молярная масса и плотность органической жидкости.

Результаты вычислений внутреннего и внешнего вкладов в поляризационную поправку к МЭ грани (100) кристаллов α -кальция (см. рис. 1 а) и α -бария (см. рис. 1 б) показывают, что с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости ($\varepsilon = 1,8 \div 2,5$) внутренний вклад линейно увеличивается, а внешний – слабо зависит от диэлектрической проницаемости жидкости.

Поляризационные поправки к МЭ граней (100), (110) и (111) α -кальция и α -бария с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости линейно растут и снижают МЭ этих граней на границе с органическими жидкостями ($\varepsilon = 1,8 \div 2,5$) на 11÷12% для кальция и на 8÷20% для бария.

Рис. 1. Зависимость внутреннего – 1 и внешнего – 2 вкладов в поляризационную поправку к межфазной энергии грани (100) α –кальция (а) и α –бария (б) от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Поправки к МЭ граней металлических кристаллов на границе с неполярными органическими жидкостями на дисперсионное взаимодействие s –сфер в переходном слое рассчитаны по формуле [11]:

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

где $\hbar$ – постоянная Планка, z – число свободных электронов на атом, $\gamma = m^*/m$, m^* , m – эффективная масса и масса свободного электрона.

Дисперсионная поправка к МЭ граней металлических кристаллов (см. рис. 2) вносит положительный вклад в МЭ и с увеличением диэлектрической проницаемости неполярной органической жидкости величина дисперсионной поправки уменьшается. Ориентационная зависимость дисперсионной поправки показывает (см. рис. 2) для α –кальция $f_{\omega 12}^g(111) > f_{\omega 12}^g(100) > f_{\omega 12}^g(110)$, а для α –бария $f_{\omega 12}^g(110) > f_{\omega 12}^g(100) > f_{\omega 12}^g(111)$ и для разных граней этих металлов на границе с рассматриваемыми органическими жидкостями составляет от МЭ 3÷8% и 11÷16% соответственно.

Используя значения МЭ граней металлических кристаллов с учетом квантовой и осцилляционной поправок при температуре 293 К полученные в рамках электронно-статистического метода [12], поляризационной и дисперсионной поправок рассчитаны МЭ граней с малыми индексами Миллера α –кальция и α –бария на границе с неполярными органическими жидкостями ($\epsilon = 1,8 \div 2,5$) (см. рис. 3).

Рис. 2. Дисперсионная поправка к межфазной энергии граней кристалла α – кальция (а) и α – бария (б) на границе с неполярными органическими жидкостями.

Рис. 3. Межфазная энергия граней кристалла α – кальция (а) и α – бария (б) на границе с неполярными органическими жидкостями.

Из полученных результатов видно, что МЭ граней α – кальция (см. рис. 3 а) и α – бария (см. рис. 3 б) с увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости уменьшаются. Ориентационная зависимость МЭ показывает: $f_{\omega 12}(111) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(110)$ для кальция и $f_{\omega 12}(110) > f_{\omega 12}(100) > f_{\omega 12}(111)$ для бария.

3. Заключение

Получена ориентационная зависимость поляризационной и дисперсионной поправок к МЭ металлических кристаллов с ГЦК (α – кальций) и ОЦК (α – барий) структурами на границе с неполярными

органическими жидкостями ($\varepsilon = 1,8 \div 2,5$) и уточнены МЭ граней кристаллов α -кальция и α -бария с учетом этих поправок в рамках электронно-статистического метода. Показано, что поляризационная поправка к МЭ металлов и ее вклады отрицательны. Вклад связанный с поляризацией металлических ионов в переходном слое для граней кристаллов α -кальция и α -бария практически линейно возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости, а вклад, связанный с поляризацией органической жидкости в поле полубесконечного металла слабо зависит от диэлектрической проницаемости. Дисперсионное взаимодействие s -сфер вносит положительный вклад в МЭ и увеличение диэлектрической проницаемости органической жидкости приводит к уменьшению дисперсионной поправки. Межфазные энергии граней кристаллов α -кальция и α -бария на границе с неполярными органическими жидкостями, полученные с учетом квантовой, осцилляционной, поляризационной и дисперсионной поправок при $T = 293$ К, уменьшаются по сравнению с поверхностной энергией граней этих металлов на границе с собственным паром. С увеличением диэлектрической проницаемости органической жидкости МЭ уменьшаются и зависят от ориентации металлических кристаллов.

Библиографический список:

1. **Liu, Z.** Contact engineering for organic semiconductor devices via Fermi level depinning at the metal-organic interface / Z. Liu, M. Kobayashi, B.C. Paul, Z. Bao, Y. Nishi // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – I. 3. – P. 035311-6.
2. **Stroppa, A.** Hybrid improper ferroelectricity in a multiferroic and magnetoelectric metal-organic framework / A. Stroppa, P. Barone, P. Jain, J.M. Perez-Mato, S. Picozzi // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – I. 16. – P. 2284-2290.
3. **Ferrey, G.** Hybrid porous solids: past, present, future / G. Ferrey // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37. – I. 1. – P. 191-214.
4. **Созаев, В.А.** Межфазная энергия металлических наночастиц на границе с диэлектрической средой при наличии вакуумного зазора / В.А. Созаев, Д.В. Яганов // *Письма в журнал технической физики*. – 2003. – Т. 29. – Вып. 13. – С. 77-82.
5. **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.
6. **Gutmann, F.** Organic Semiconductors / F. Gutmann, L.E. Lyons. – New York: John Wiley and Sons, 1967. – 876 p.
7. **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.
8. **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.
9. **Апеков, А.М.** Влияние поляризации металлических ионов переходного слоя на границе металл-неполярная органическая жидкость на межфазную энергию /

А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 27-31.

10. **Апеков, А.М.** Поляризационная поправка к межфазной энергии граней кристаллов *IA* металлов на границе с неполярной органической жидкостью / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 7. – С. 881-884.

11. **Шебзухова, И.Г.** Вклад дисперсионного взаимодействия *s*–сфер в межфазную энергию граней кристаллов α –лития и α –натрия на границе с неполярными органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 518-521.

12. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней кристаллов кальция и бария на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 13. – С. 53-54.

References:

1. **Liu, Z.** Contact engineering for organic semiconductor devices via Fermi level depinning at the metal-organic interface / Z. Liu, M. Kobayashi, B.C. Paul, Z. Bao, Y. Nishi // Physical Review. B. – 2010. – V. 82. – I. 3. – P. 035311-6.

2. **Stroppa, A.** Hybrid improper ferroelectricity in a multiferroic and magnetoelectric metal–organic framework / A. Stroppa, P. Barone, P. Jain, J.M. Perez-Mato, S. Picozzi // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – I. 16. – P. 2284-2290.

3. **Ferrey, G.** Hybrid porous solids: past, present, future / G. Ferrey // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – I. 1. – P. 191-214.

4. **Sozaev, V.A.** Mezhhfaznaya ehnergiya metallicheskih nanochastic na granice s dielektricheskoy sredoy pri nalichii vakuumnogo zazora / V.A. Sozaev, D.V. Yaganov // Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki. – 2003. – V. 29. – I. 13. – P. 77-82.

5. **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.

6. **Gutmann, F.** Organic Semiconductors / F. Gutmann, L.E. Lyons. – New York: John Wiley and Sons, 1967. – 876 p.

7. **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.

8. **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.

9. **Апеков, А.М.** Vliyanie polarizacii metallicheskih ionov perekhodnogo sloya na granice metall-nepolyarnaya organicheskaya zhidkost' na mezhhfaznuyu ehnergiyu / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – I. 9. – P. 27-31.

10. **Апеков, А.М.** Polyarizacionnaya popravka k mezhhfaznoj ehnergii granej kristallov *IA* metallov na granice s nepolyarnoy organicheskoy zhidkost'yu / А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. – 2018. – V. 82. – no. 7. – P. 881-884.

11. **Shebzukhova, I.G.** Vklad dispersionnogo vzaimodejstviya *s*–sfer v mezhhfaznuyu ehnergiyu granej kristallov α –litiya i α –natriya na granice s nepolyarnymi organicheskimi

zhidkostyami / I.G. Shebzukhova, A.M. Apekov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 518-521.

12. **Shebzukhova, I.G.** Mezhfaznaya ehnergiya granej kristallov kal'ciya i bariya na granice s organicheskimi zhidkostyami / I.G. Shebzukhova, A.M. Apekov, H.B. Khokonov // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. – 2012. – V. 76. – no. 13. – P. 53-54.

POLARIZATION AND DISPERSION CORRECTIONS TO THE INTERFACIAL ENERGY OF THE FACETS AT THE BOUNDARY BETWEEN CALCIUM/BARIUM CRYSTALS AND NONPOLAR ORGANIC LIQUIDS

A.M. Apekov¹, I.G. Shebzukhova²

¹*Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS*

²*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.020

Abstract: In this paper we have obtained polarization and dispersion corrections to the interfacial energy of the faces at the boundary between calcium and barium crystals of low-temperature modifications and nonpolar organic liquids using the electron-statistical method. We have shown orientation dependence of the corrections and interfacial energy of the crystals in view of polarization and dispersion corrections

Keywords: *interfacial energy, polarization correction, dispersion correction, electron-statistical method, nonpolar organic liquid, barium, calcium.*

Апеков Аслан Мартинович – к.ф.-м.н., заведующий отделом вычислительных методов Института прикладной математики и автоматизации филиал ФГБНУ «ФНЦ «Кабардино-Балкарский научный центр РАН»

Шебзухова Ирина Гусейновна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики Института физики и математики ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Aslan M. Apekov – Ph. D., Head of the Department of Computational Methods, Institute of Applied Mathematics and Automation – branch of the Federal Research Center «Kabardino-Balkarian Scientific Center of the RAS»

Irina G. Shebzukhova – Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov