

УДК 538.971

МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ ПА-МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ С НЕПОЛЯРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТЬЮ С УЧЕТОМ ДИСПЕРСИОННОЙ И ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ПОПРАВОК

© 2019 г. А. М. Апеков^{1, *}, И. Г. Шебзухова^{2, **}

¹Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный научный центр “Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук”, Нальчик, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*E-mail: aslkbsu@yandex.ru

**E-mail: irina.shebzukhova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Установлено влияние органической жидкости на ориентационную зависимость поляризационной и дисперсионной поправок к межфазной энергии ПА-металлов и получена межфазная энергия граней металлических кристаллов с учетом этих поправок в рамках электронно-статистического метода. Показана зависимость межфазной энергии от атомного номера элемента и концентрации частиц на грани.

DOI: 10.1134/S0367676519060073

В настоящее время широкое практическое применение получают металлоорганические структуры [1]. Особенности границы раздела металл-органика позволяют создавать материалы, обладающие практически полезными свойствами, используемыми в катализе [2], хранении энергии, электронике [3], хранении и разделении газов [4, 5], магнетизме, нелинейной оптике и т.д. [6–12].

Изучение физико-химических свойств границы раздела контактирующих фаз является актуальной задачей. Одной из основных характеристик границ раздела фаз является межфазная энергия (МЭ). В работах [13–15] исследовалось влияние поляризации на свойства металлоорганических структур, установлено [16] влияние поляризации металлических ионов переходного слоя и поляризации жидкости в поле полубесконечного металла на границе металл-органическая жидкость на МЭ граней металлического кристалла. В работах [17–21] нами развита электронно-статистическая теория МЭ на границе металл-неполярная органическая жидкость с учетом квантовых поправок. В настоящей работе в рамках этой теории получены поляризационный и дисперсионный вклады в МЭ и уточнена МЭ граней кристаллов ПА-металлов на границе с неполярными органическими жидкостями с учетом этих вкладов.

Поляризационная поправка к МЭ определяется внутренним и внешним вкладами:

$$f_{\text{ол}2}^p(hkil) = f_{\text{ол}2}^{pi}(hkil) + f_{\text{ол}2}^{pe}(hkil). \quad (1)$$

Внутренний вклад $f_{\text{ол}2}^{pi}(hkil)$ в поправку к МЭ связан с поляризацией металлических ионов переходного слоя [16]:

$$f_{\text{ол}2}^{pi}(hkil) = -\frac{\alpha V_F^2 n^2 (1 - \chi(0, \epsilon))^2}{2s^2 b^2 \lambda^2} \times \left[\left(1 - \frac{r + x_\Gamma(\epsilon)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} + \left(1 - \frac{r + x_\Gamma(\epsilon) + \delta(hkil)}{bs\lambda} \right)^{-2(n+1)} \right] n(hkil), \quad (2)$$

а внешний вклад $f_{\text{ол}2}^{pe}(hkil)$ – с поляризацией органической жидкости в поле полубесконечного металла [16]:

$$f_{\text{ол}2}^{pe}(hkil) = -\frac{2V_F^2 \chi^2(0, \epsilon)}{3\pi sb\lambda^9} \left(1 + \frac{r + x_\Gamma(\epsilon)}{b\lambda s} \right)^{-9} \times \frac{S^\mu}{N} \left[1 + \frac{18\chi^2(0, \epsilon)}{15\pi b^2 \lambda^{10}} \left(\frac{V_F}{s} \right)^2 \left(1 + \frac{r + x_\Gamma(\epsilon)}{b\lambda s} \right)^{-10} U \right] \times \frac{\mu(\epsilon - 1)}{d(\epsilon + 2)} n(hkil), \quad (3)$$

где 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; $\chi(0, \varepsilon)$ – безразмерный потенциал на физической поверхности раздела; $x_\Gamma(\varepsilon)$ – координата гиббсовой поверхности раздела; n и b – параметры безразмерного потенциала (являются функциями диэлектрической проницаемости ε органической жидкости); r и R – радиусы металлического иона и s -сферы; $\delta(hkil)$ – межплоскостное расстояние; $n(hkil)$ – концентрация частиц на грани металлического кристалла; $S^{(m)} = fN^{1/3} \left(\frac{A}{D}\right)^{2/3}$; f – множитель, зависящий от координационного числа металлического кристалла; A и D – атомный вес и плотность металла; N – число Авогадро; U учитывает электрострикционный эффект; μ и d – молярная масса и плотность органической жидкости.

Поправка к МЭ границы грань металлического кристалла–неполярная органическая жидкость на дисперсионное взаимодействие s -сфер в переходном слое получена с учетом флуктуационной теории Лифшица [22, 23] в виде [24]:

$$f_{\text{ол2}}^g(hkil) \approx 12.115f \left(\frac{A}{ND}\right)^{2/3} \times \frac{\hbar(z/\gamma)^{1/2}}{R^{7/2} \left(1 - \frac{r + x_\Gamma}{R}\right)^2} n(hkil), \quad (4)$$

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

По формулам (1)–(4) рассчитаны поляризационная и дисперсионная поправки к МЭ граней кристаллов ПА-металлов с различными кристаллическими структурами – ГПУ (для α -бериллия и магния), ГЦК (для α -кальция и α -стронция) и ОЦК (для бария) на границе с неполярными органическими жидкостями с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 1.8$ –2.5.

На рис. 1 показаны зависимости внутреннего и внешнего вкладов в поляризационную поправку к МЭ базисной грани кристаллов низкотемпературной модификации бериллия (α -бериллия) (рис. 1а) и магния (рис. 1б) от диэлектрической проницаемости органической жидкости. Как видно, с увеличением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 1.8$ –2.5) внутренний вклад линейно увеличивается, а внешний слабо зависит от диэлектрической проницаемости жидкости. Подобное имеет место и для других металлов (α -кальция, α -стронция и бария).

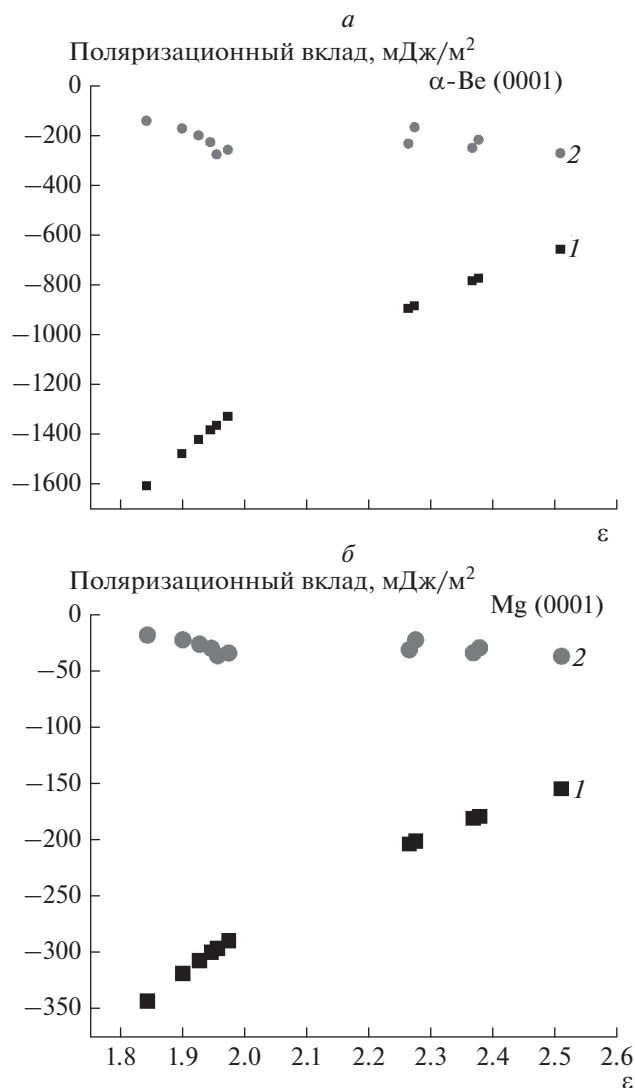


Рис. 1. Зависимость внутреннего – 1 и внешнего – 2 вкладов в поляризационную поправку к межфазной энергии грани (0001) α -бериллия (а) и магния (б) от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

Дисперсионная поправка к МЭ граней кристаллов ПА металлов вносит положительный вклад в МЭ, и с увеличением диэлектрической проницаемости неполярной органической жидкости величина дисперсионной поправки уменьшается.

На рис. 2 показаны зависимости поляризационной (рис. 2а) и дисперсионной (рис. 2б) поправок к МЭ граней кристаллов магния от диэлектрической проницаемости органической жидкости. Как видно, с увеличением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 1.8$ –2.5) поляризационная поправка к МЭ граней (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 1) по модулю линейно уменьшаются. Ориен-

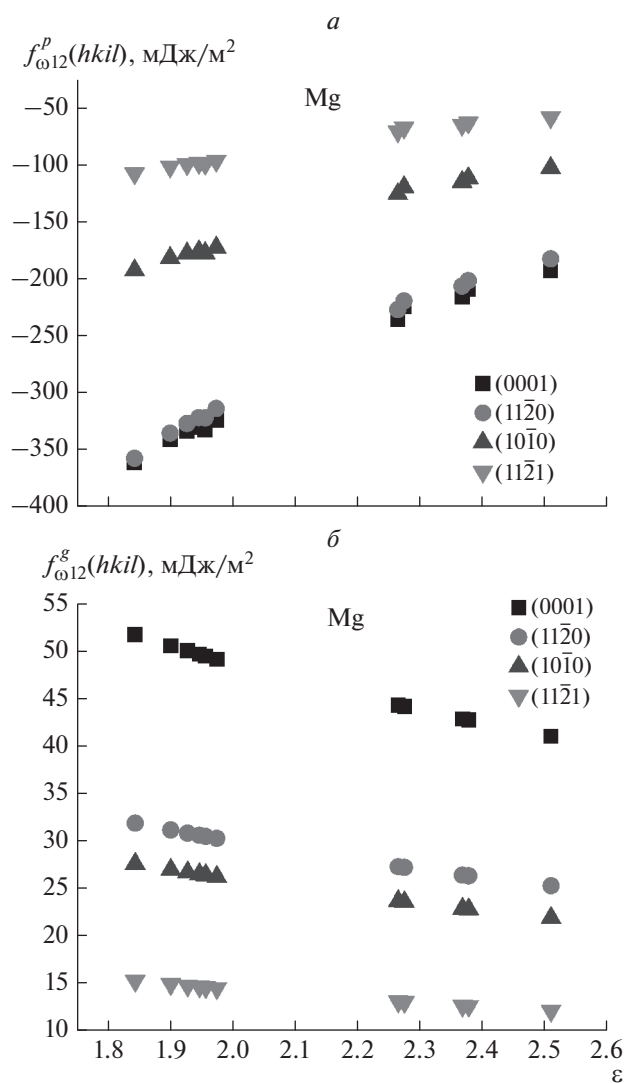


Рис. 2. Зависимость поляризационного (а) и дисперсионного (б) вкладов в межфазную энергию граней кристаллов магния от диэлектрической проницаемости органической жидкости.

тационная зависимость дисперсионной поправки к МЭ магния показывает (рис. 2 б), что $f_{\omega 12}^g(0001) > f_{\omega 12}^g(11\bar{2}0) > f_{\omega 12}^g(10\bar{1}0) > f_{\omega 12}^g(11\bar{2}1)$.

Межфазные энергии граней ПА-металлов на границе с органическими жидкостями с учетом поляризационной и дисперсионной поправок рассчитаны по формуле

$$f_{\omega 12}(hkil) = f_{\omega 12}^T(hkil) + f_{\omega 12}^p(hkil) + f_{\omega 12}^g(hkil), \quad (5)$$

где $f_{\omega 12}^T(hkil)$ – межфазные энергии граней с малыми индексами Миллера с учетом квантовой, осцилляционной поправок и температурной зависимости [17–21]. По формуле (5) проведена

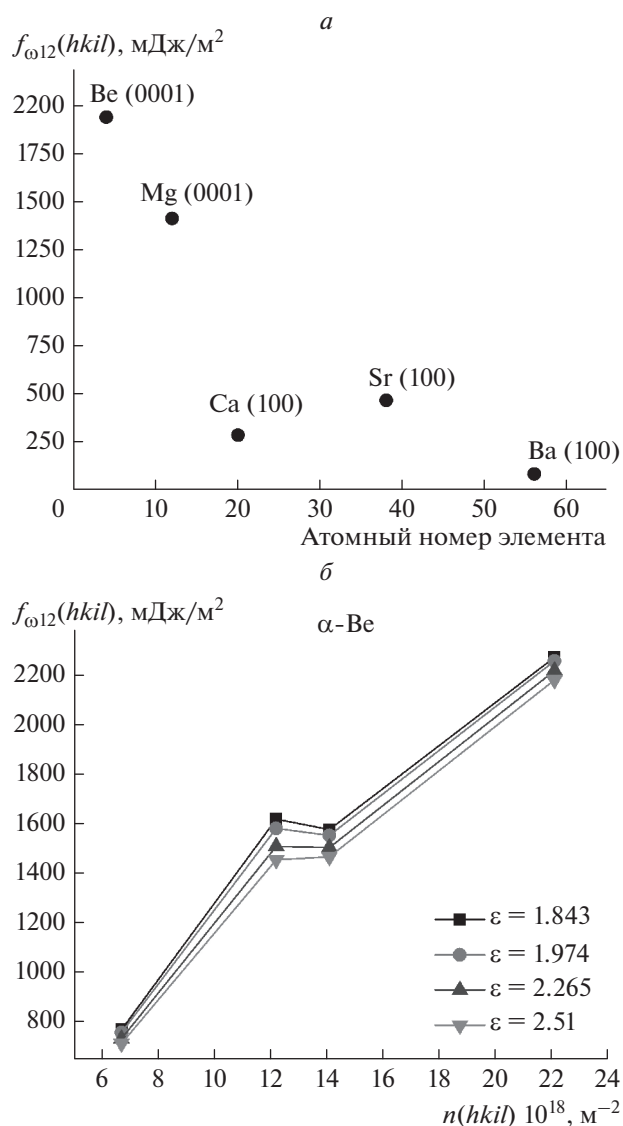


Рис. 3. Зависимость МЭ металлов ПА от атомного номера элемента (а) и зависимость МЭ бериллия на границе с органическими жидкостями от концентрации частиц на грани (б).

оценка МЭ граней кристаллов низкотемпературных модификаций бериллия, кальция, стронция и кристаллов магния и бария на границе с неполярными органическими жидкостями.

На рис. 3а представлена зависимость МЭ базисных граней ПА-металлов на границе с толуолом от атомного номера элемента. Как видно, с увеличением атомного номера элемента в группе значение МЭ уменьшается. С увеличением концентраций частиц на грани кристалла α -бериллия МЭ возрастает (рис. 3б), а с увеличением макроскопической диэлектрической проницаемости МЭ уменьшается.

Результаты вычислений показывают, что поляризационная поправка снижает МЭ разных граней кристаллов на границе с рассматриваемыми органическими жидкостями (α -бериллия на 6–8%, магния на 1–23%, α -кальция и α -стронция на 11–12% и бария на 8–20%), а дисперсионная — увеличивает и составляет 3–8% от МЭ α -кальция (α -стронция и магния), 11–16% от МЭ α -бериллия (бария).

Ориентационная зависимость МЭ показывает, что для кристаллов со структурами ГПУ (α -бериллий и магний) — $f_{\text{ол}2}(0001) > f_{\text{ол}2}(10\bar{1}0) > f_{\text{ол}2}(11\bar{2}0) > f_{\text{ол}2}(11\bar{2}1)$, ГЦК (α -кальций и α -стронций) — $f_{\text{ол}2}(111) > f_{\text{ол}2}(100) > f_{\text{ол}2}(110)$, и ОЦК (барий) — $f_{\text{ол}2}(110) > f_{\text{ол}2}(100) > f_{\text{ол}2}(111)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках электронно-статистического метода получена ориентационная зависимость поляризационной и дисперсионной поправок к МЭ кристаллов IIА металлов со структурами гексагональной плотноупакованной (α -бериллия, магния), гранецентрированной кубической (α -кальций, α -стронций) и объемноцентрированной кубической (барий) на границе с неполярными органическими жидкостями ($\epsilon = 1.8$ – 2.5) и уточнены МЭ граней кристаллов IIА металлов с учетом этих поправок. Показано, что поляризационная поправка к МЭ металлов и ее вклады отрицательны. Вклад, связанный с поляризацией металлических ионов в переходном слое для граней кристаллов рассматриваемых металлов, практически линейно возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости, а поляризация органической жидкости в поле полубесконечного металла дает вклад слабо зависящий от диэлектрической проницаемости. Дисперсионное взаимодействие s -фермиона вносит положительный вклад в МЭ, и увеличение диэлектрической проницаемости органической жидкости приводит к уменьшению дисперсионной поправки. Межфазные энергии граней кристаллов IIА металлов 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 атомного номера элемента в группе значения МЭ уменьшается. С увеличением концентраций частиц на грани кристалла МЭ возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1284.

2. Seo J.S., Whang D., Lee H. et al. // Nature. 2000. V. 404. P. 982.

3. Liu Z., Kobayashi M., Paul B.C. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 3. Art. № 035311.

4. Mendoza-Cortes J.L., Han S.S., Goddard W.A. // Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 1621.

5. Furukawa H., Ko N., Go Y.B. // Science. 2010. V. 329. P. 424.

6. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А. и др. // Усп. хим. 2016. Т. 85. С. 280.

7. Stroppa A., Barone P., Jain P. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 16. P. 2284.

8. Ferrey G. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 1. P. 191.

9. Yablonovitch E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059.

10. Gibbons N., Baumberg J. // Phys. Rev. 2012. V. B 85. Art. № 165422.

11. Богданов А.А., Сырус Р.А. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 1. С. 52.

12. Lepeshkin N., Schweinsberg A., Piredda G. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. Art. № 123902.

13. Gutmann F., Lyons L.E. Organic Semiconductors. Ch. 6. New York: Wiley, 1967.

14. Tsiper E.V., Soos Z.G. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 19. Art. № 195124.

15. Di Sante D., Stroppa A., Jain P., Picozzi S. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 48. P. 18126.

16. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 881; Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 7. P. 789.

17. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 1035; Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. № 8. P. 804.

18. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 826; Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 749.

19. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 6. С. 725; Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 6. P. 657.

20. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 645; Shebzukhova I.G., Apekov A.M., Khokonov Kh. B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 5. P. 605.

21. Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Хоконов Х.Б. // Изв. вузов. Сев.-Кав. рег. Естеств. науки. 2009. № 3. С. 67.

22. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 94.

23. Дзялошинский И.Н., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // УФН. 1961. Т. 73. № 3. С. 381.

24. Шебзухова И.Г., Апеков А.М. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. Сб. науч. тр. / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. С. 518.