

УДК 564.442

## МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ С СОБСТВЕННЫМ РАСПЛАВОМ

И.Г. Шебзухова<sup>1</sup>, Л.П. Арефьева<sup>2</sup>, Х.Б. Хоконов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2</sup>Филиал Московского государственного университета приборостроения и  
информатики, 355044, Ставрополь, просп. Кулакова, 18  
*Ludmilochka529@mail.ru*

**Аннотация:** В рамках электронно-статистического метода оценена размерная зависимость межфазной энергии частиц малых размеров родия на границе с собственным расплавом. Межфазная энергия рассчитана для случаев сферической и кубической формы частиц. Учтены осцилляционная и дисперсионная поправки. Модифицированы выражения для поляризационной поправки и температурного вклада с учетом размерной зависимости.

**Ключевые слова:** *частицы малых размеров, размерная зависимость, межфазная энергия.*

В настоящее время металлические частицы малых размеров находят все более широкое применение в различных областях физики, химии, биологии, медицины и ряде других технологических и научных направлениях. В связи с этим изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик, в том числе межфазной энергии (МЭ), является актуальной задачей.

Размерные зависимости поверхностной энергии, теплоты плавления, температуры фазовых переходов металлов рассматривались различными методами в работах [1-8].

В данной работе в рамках электронно-статистического метода [1] рассмотрена размерная зависимость МЭ идеальных металлических частиц малых размеров в состоянии термодинамического равновесия на границе с собственным расплавом.

Для описания поведения коллективизированных электронов переходных металлов вблизи межфазной границы с расплавом используем изотропную модель металлической частицы [1]. Физическую и гиббсову поверхности раздела частица-расплав выбираем также, как и в работе [1].

Ход электронной плотности  $\rho(x)$  и потенциала  $V(x)$  вблизи границы раздела металлическая частица – расплав можно найти в приближении Томаса - Ферми для внутренней и внешней областей металла с учетом изменения плотности при плавлении кристалла

$$V(\varepsilon) = V_R \chi_R^{3/2}(\varepsilon), \quad (1)$$

$$\rho(\varepsilon) = \rho_{0i}(0) \chi_R^{3/2}(\varepsilon). \quad (2)$$

Здесь функция  $\chi_R(\varepsilon) = \frac{V(x)}{V_i}$  – безразмерный потенциал,  $\varepsilon = x/s$  – безразмерная координата. На поверхности раздела малая частица – расплав функции  $\chi_R$  и  $\chi_R'$  являются непрерывными. Решения уравнений Томаса-Ферми с учетом граничных условий записываются в виде аппроксимирующих функций:

$$\chi_{iR}(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)}{(1 - (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^6} \text{ при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (3)$$

$$\chi_{eR}(\varepsilon) = \frac{1}{(1+p)^{2/3}} + \frac{\chi_{pR}(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}}{(1 + (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^n} \text{ при } \varepsilon \geq \varepsilon_R \quad (4)$$

Выражения для  $c$ ,  $n$  и  $\chi_{pR}(\varepsilon_R)$  находятся из граничных условий и условия непрерывности  $\chi(\varepsilon)$  и  $\chi'(\varepsilon)$  на межфазной границе:

$$\chi_{pR}(\varepsilon_R) = \frac{3}{5} \frac{1+p}{p} \left[ 1 - \frac{1}{(1+p)^{5/3}} \right], \quad n = 6 \frac{1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)}{\chi_{pR}(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}}, \quad c = 2,1 \cdot (125/3)^{1/4},$$

где  $p$  – скачок плотности при плавлении частицы.

Можно положить  $\rho(0) = \lambda \rho(\infty)$ , то  $V_R = \lambda^{2/3} V_i$ , где  $\rho(\infty)$  и  $V_i$  – электронная плотность и потенциал бесконечного металла. Значение безразмерного коэффициента  $\lambda$  может быть найдено из закона сохранения электронного заряда зерна сферической формы

$$\lambda = \frac{p \varepsilon_R^3 (1 - \delta)^3}{3 \left\{ \int_0^{\varepsilon_R} [\chi_{iR}^{3/2}(\varepsilon) - (1-p)] \varepsilon^2 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\infty} [\chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon) - (1-p)] \varepsilon^2 d\varepsilon \right\}}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_R$  – безразмерный радиус частицы,  $\delta$  – фактор разрыхления.

Межфазная энергия  $f_{\omega 12}(hkl)$  определяется относительно гиббсовой поверхности раздела малая частица металла – расплав. Координата гиббсовой поверхности раздела  $\varepsilon_\Gamma$  для системы малая частица металла – расплав находится из условия электронейтральности на границе:

$$\int_0^{\varepsilon_R} (1 - \chi_{iR}^{3/2}(\varepsilon)) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\varepsilon_\Gamma} (1 - \chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon)) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_\Gamma}^{\infty} [\chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon) - (1+p)^{-1}] d\varepsilon. \quad (6)$$

Используя термодинамическое определение Гиббса для МЭ металла на границе с собственным расплавом, как и в случае массивный металл – расплав [9], МЭ при температуре  $T$

$$f_{\omega 12} = f_{\omega 12}^{(0)} + \Delta f_{\omega 12}^{(iT)} + \Delta f_{\omega 12}^{(eT)}. \quad (7)$$

При расчете МЭ учитывались все вклады в энергию решетки, и температурная зависимость МЭ. Причем энергия перекрытия электронных облаков определялась как разность полной энергии решетки  $W(r_0)$  и

остальных вкладов в энергию. Внутренний вклад в МЭ на границе металлической частицы – расплав при 0 К находится по выражению

$$\begin{aligned}
 f_{\omega 12}^{(i0)} = & (1-\delta) \left\{ \lambda^2 E_C^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left( \overline{\chi_{iRk}^3}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \lambda^{5/3} E_K^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left( \overline{\chi_{iRk}^{5/2}}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \right. \\
 & + \lambda^{4/3} \left( E_A^{(\infty)} + W_A^{(b)(\infty)} \right) \sum_{k=0}^{\infty} / \left( \overline{\chi_{iRk}^2}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \\
 & + \lambda \left( W(r_0) - E_c - E_k - E_A - E_W - \frac{k_V z}{8s^2} - \frac{ezV_i}{2} n_s \right) \sum_{k=0}^{\infty} / \left( \overline{\chi_{iRk}^{3/2}}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \quad (8) \\
 & + \lambda^{1/3} E_W^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left( \overline{\chi_{iRk}^2(\varepsilon) \frac{1 + \rho^{1/3}(\infty)/\beta}{1 + \chi_{iRk}^{1/2}(\varepsilon) \rho^{1/3}(\infty)/\beta}} - 1 \right) n_s^{(k)} + \lambda^{2/3} \frac{k_V z}{8s^2} \sum_{k=0}^{\infty} / n_s^{(k)} \chi_{iRk}^{1/2}(\varepsilon) \left( \frac{d\chi_{iRk}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)^2 + \\
 & \left. + \lambda^{2/3} \frac{ezV_i}{2} g^3 \sum_{k=0}^{\infty} / n_s^{(k)} \overline{\left( 1 - \chi_{iRk}^{3/2}(\varepsilon) \right) \chi_{ik}(\varepsilon)} \right\} + f_{\omega 12}^{(g)} + f_{\omega 12}^{(p)} + f_{\omega 12}^{(osc)},
 \end{aligned}$$

где обозначения те же, что и в работе [5]. Здесь при расчете можно учесть кристаллическую структуру металла в случае кубической частицы. В формуле (8) суммирование проводится по атомным слоям  $k$ .

При расчете внешнего вклада в МЭ учитываются все виды собственной энергии электронного вклада и все виды энергии взаимодействия его с положительными ионами металла. Используя известные выражения этих видов энергии, и учитывая изменение плотности на границе контакта частица – расплав, внешний вклад в МЭ можно записать [5]

$$\begin{aligned}
 f_{\omega 12}^{(e0)} = & \frac{3}{2} \frac{bs}{n-1} \frac{A}{(1+\varepsilon_r/b)^{n-1}} \left\{ \frac{5}{3} (1+p)^{5/2} k_k \rho^{5/3}(\infty) - \frac{4}{3} (1+p) k_A \rho^{4/3}(\infty) + \right. \\
 & \left. + \frac{2k_V}{bs} (1+p) \rho(\infty) - \frac{eV}{2} \rho(\infty) (1+p) - \frac{4\alpha}{3\beta} (1+p) \rho^{4/3}(\infty) \right\}. \quad (9)
 \end{aligned}$$

Выражение для поправки на поляризацию в случае межфазной границы малая частица – собственный расплав получено нами в виде:

$$f_{\omega 12}^{(p)} = - \frac{18\alpha_p V_i^2}{\lambda^2 s^2} \cdot \frac{[1 - \chi_P(\varepsilon_R)]^2}{b^2} n(hkl) \left\{ \left( 1 - \frac{\varepsilon_0 - R}{\lambda b} \right)^{-14} + \left( 1 - \frac{\varepsilon_k - R}{\lambda b} \right)^{-14} \right\}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_k = -r + x_{\Gamma} + \delta(hkl)$  и  $\varepsilon_0 = -r + x_{\Gamma}$  ( $\delta(hkl)$  – межплоскостное расстояние,  $r$  – радиус иона,  $\alpha_p$  – поляризуемость,  $R$  – радиус частицы,  $x_{\Gamma}$  – координата границы Гиббса).

По выражению (7) с учетом выражений (8)-(10) и осцилляционной [5] и дисперсионной [5] поправок, с учетом размерной зависимости, проведена оценка МЭ металлических частиц родия. В работах [10-13] показано, что частицы переходных и благородных металлов могут принимать сферическую и кубическую формы при разных условиях. Нами рассматривались частицы малых размеров сферической формы радиусом

1–20 нм (рис. 1а) и кубической формы размером от 5 до 20 нм (рис. 1б). Кристаллическая структура принималась такой же, что и массивного образца (ГЦК), т.к. она является энергетически более выгодной [10].

При расчете МЭ кубической частицы в формулах (8) и (10) вместо среднестатистических значений межплоскостного расстояния и плотности частиц на поверхности брались значения этих величин для граней кристалла родия.

Дисперсионная поправка  $f_{\omega 12}^{(g)}$  для родия на границе с собственным расплавом вносит заметный вклад и составляет вклад порядка 20÷50% в  $f_{\omega 12}$ . Результаты расчетов показывают, что поправка на поляризацию практически компенсируется осцилляционной поправкой ( $f_{\omega 12}^{(p)} = -5,9$  мДж/м<sup>2</sup>,  $f_{\omega 12}^{(osc)} = 5,6$  мДж/м<sup>2</sup>).

В формуле (8) сходимость сумм для граней ( $hkl$ ) различна, поэтому для каждой грани суммирование производилось до  $k$ -той плоскости, при которой вклад в МЭ составлял  $\leq 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>. Основной вклад в  $f_{\omega 12}^{(i0)}$  вносит поверхностный слой  $k = 0$ .

Температурный вклад в МЭ обусловлен ангармоничностью колебаний ионов и связанным с нею расширением металла и изменением энергии иона, изменением характера колебаний ионов в переходном слое в связи с наличием градиента плотности электронной жидкости, размытием фермиевской энергии.

Выражение для температурного вклада металлов, обусловленного ионной компонентой металла [9]:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tu)} = -\frac{1}{5} sk(1-\delta)Tc \left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_R}{c} \right)^{-5} - \left( 1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right] \left\{ \frac{0,9}{\Omega} + \frac{3,6\alpha_e^2 \bar{R}^2 \theta^2 TDk}{\hbar} \right\}, \quad (12)$$

где  $\bar{R}$  – радиус s-сферы,  $D$  – плотность металла в твердом состоянии,  $\Omega$  – объем элементарного шара.

Температурное размытие границы Ферми обуславливает добавочную свободную энергию электрона и вносит вклад в МЭ. Полный вклад в  $f_{\omega 12}$  металла, обусловленный температурной зависимостью фермиевской энергии, получен нами в виде:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(T\epsilon)} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{2\mu_0} \frac{csz}{\Omega} \left\{ \frac{(1 - \chi_p(\varepsilon_R))}{10} \left( 1 - \left( 1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right) - \right. \\ \left. - \left( 1 - \frac{1}{(1+p)^{1/3}} \right) \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_{\Gamma})}{c} + \frac{(\chi_p(\varepsilon_R)(1+p)^{2/3} - 1)}{2(n-1)(1+p)^{1/3}} \right\}. \quad (13)$$

Здесь  $z$  – среднее число свободных электронов на атом металла,  $eV_i$  – энергия уровня Ферми. Размерная зависимость энергии Ферми и температуры фазового перехода не учитывалась.

Избыточная свободная энергия, связанная с размытием границы Ферми во внутренней области металлического расплава, будет давать вклад в  $f_{\omega 12}$  металла на границе с собственным расплавом, рассчитываемый по выражению (13).

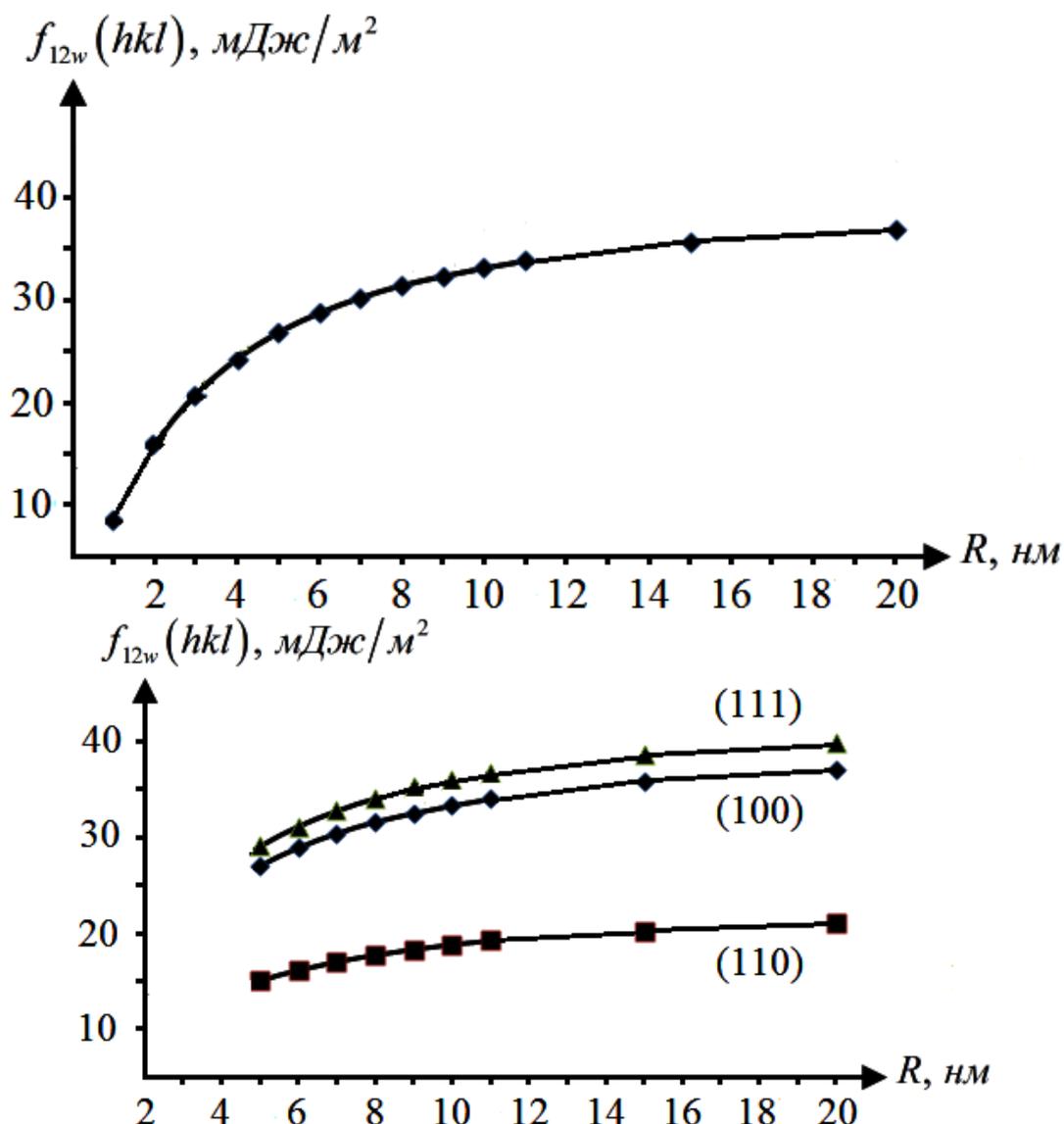


Рис. 1. Размерная зависимость межфазной энергии на границе (а) сферическая частица – собственный расплав и (б) кубическая частица – собственный расплав

Нами, с учетом размерной зависимости, рассчитан температурный вклад в МЭ на границе металлическая частица – собственный расплав при 300К. Вычисления проведены для металлических частиц сферической и

кубической формы на границе с собственным расплавом. Величина температурного вклада в МЭ отрицательна и при температуре 300К составляет порядка 15–45% от величины МЭ частицы.

### Выводы

1. Как показывает сравнение наших результатов с данными работ [1,4,5,7], электронно-статистический метод позволяет адекватно оценить размерную зависимость МЭ металлических частиц. Так как модель металла изотропна, то данный метод дает описание МЭ сферических частиц. При учете на последующих этапах расчета кристаллической структуры частиц можно качественно оценить МЭ кубических частиц малых размеров в термодинамическом равновесии на границе с собственным расплавом.
2. Как видно из рисунков, МЭ на границе кристалл – собственный расплав и сферическая частица собственный расплав имеет нелинейную размерную зависимость. Величины МЭ не велики, порядка 10% от величины МЭ граней массивного образца на границе с расплавом.
3. Полученное нами выражение (13) для температурного вклада, обусловленного температурной зависимостью фермиевской энергии, совместно с выражением (12) дают корректную оценку температурного вклада в МЭ  $-7,2$  мДж/м<sup>2</sup>.
4. Для поляризационного вклада получено выражение (10) с учетом размерного эффекта для случая границы контакта металлических частиц малых размеров с собственным расплавом. Величина вклада составила примерно  $-5,9$  мДж/м<sup>2</sup>.

### Библиографический список:

1. **Хоконов, Х.Б.** Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл-расплав от размера частиц / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. КБГУ. – Нальчик, 1965. – С. 75-78.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – №2. – С. 48-54.
3. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22.
4. **Соколов, Д.Н.** О размерной зависимости удельной полной поверхностной энергии наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 3. – С. 92-96.
5. **Шебзухова, И.Г.** Размерная зависимость тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия Физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.

6. **Коротков, П.К.** Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок / П.К.Коротков, Р.А. Мусуков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 99-100.
7. **Таова, Т.М.** Температура плавления малоразмерных металлических частиц. / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов, Р.И. Тегаев, Х.Б. Хоконов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2009. – №12. – Ст. 10. – С. 1-7. <http://ptosnm.ru/catalog/i/499>.
8. **Магомедов, С.Н.** О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и форма простого нанокристалла / С.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 1. – С. 49-60.
9. **Задумкин, С.Н.** К статистической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав. / С.Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т.13. – Вып. 1. – С.24-32.
10. **Нагаев, Э.Л.** Малые металлические частицы. / Э.Д. Нагаев // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162. – № 9. – С. 49-124.
11. **Морохов, И.Д.** Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.П. Трусов, В.Ф. Петрунин // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133. – Вып. 4. – С. 653-692.
12. **Wang, Y.** Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, Ch. Dellago // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 394. – № 4-6. – P. 257-261.
13. **Heyraud, J.C.** Equilibrium shape of gold crystallites on a graphite cleavage surface. Surface energies and interfacial energy / J.C. Heyraud, J.J. Metois // Acta Metallurgica. – 1980. –V. 28 – №. 12. – P.1789-1797.