

УДК 530.1

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ С ГЕКСАНОМ ОТ ОРИЕНТАЦИИ И АТОМНОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТА

А.М. Апеков, И.Г. Шебзухова

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

360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского 173

askbsu@yandex.ru

Аннотация: В рамках электронно-статистической теории развит метод расчета межфазной энергии на границе с неполярными органическими жидкостями. Получена зависимость межфазной энергии граней кристаллов щелочных металлов на границе с гексаном от атомного номера элемента, показана анизотропия межфазной энергии.

Ключевые слова: межфазная энергия, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, атомный номер, электронно-статистическая теория.

Зависимость поверхностной энергии граней металлов от атомного номера рассматривалась в [1, 2], а корреляция свободной поверхностной энергии жидких металлов с рядом их свойств рассматривалась в [3, 4]. Количество теоретических и экспериментальных исследований посвященных влиянию различных факторов на величину и поведение поверхностных характеристик металлических кристаллов увеличивается с каждым годом. Недостаточно изучена межфазная энергия (МЭ) металлов на границе с органическими жидкостями и ее ориентационная зависимость.

В данной работе получена зависимость МЭ кристаллов щелочных металлов на границе с гексаном от атомного номера элемента. Установлено влияние органической жидкости на ориентационную зависимость межфазной энергии металлов IA. Межфазная энергия граней металлических кристаллов рассчитана электронно-статистическим методом [5-11], полученным в рамках теории Френкеля-Гамбоша-Задумкина.

Рассматривается модель системы металл - органическая жидкость в которой ионы металла погружены в электронную жидкость. Ход электронной плотности и потенциала на плоской границе раздела кристаллическая грань – диэлектрическая жидкость находится из решения уравнения Томаса-Ферми (ТФ) с учетом макроскопической диэлектрической проницаемости органической жидкости. Координатная ось проводится перпендикулярно к поверхности раздела и направлена в сторону органической жидкости. Физическая поверхность раздела проводится касательно поверхностным ионам таким образом, что все положительные ионы твердого металла целиком относятся к внутренней

области занятой решеткой металла. Уравнение ТФ для внутренней и внешней областей системы металл-органическая жидкость через безразмерный потенциал $\chi(\beta) = V(x)/V_i$ и безразмерную координату $\beta = x/s$ принимает вид

$$\chi''(\beta) = \chi^{3/2}(\beta) - 1 \text{ при } \beta \leq 0, \quad (1)$$

$$\chi''(\beta) = \frac{1}{\varepsilon} \chi^{3/2}(\beta) \text{ при } \beta \geq 0. \quad (2)$$

Умножая обе части уравнений (1) и (2) на $\chi'(\beta)$ и дважды интегрируя, при следующих граничных условиях: $\chi(\beta) = 0$ при $\beta = +\infty$; $\chi(\beta) = 1$ при $\beta = -\infty$; $\chi'(\beta) = 0$ при $\beta = \pm\infty$, получим решение для внешней области

$$\chi_e(\beta) = \frac{\chi(0, \varepsilon)}{(1 + \beta/b)^4} \text{ при } \beta \geq 0, \quad (3)$$

а для внутренней области решение аппроксимируется в виде

$$\chi_i(\beta) = 1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{(1 - \beta/b)^n} \text{ при } \beta \leq 0. \quad (4)$$

Здесь безразмерный потенциал на физической поверхности раздела $\chi(0, \varepsilon)$, b, n зависят от диэлектрической проницаемости жидкости и находятся из условий непрерывности потенциала и первой производной потенциала $\chi'(\beta)$ на физической поверхности раздела по формулам

$$\frac{2}{5} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \chi^{5/2}(0, \varepsilon) - \chi(0, \varepsilon) + \frac{3}{5} = 0, \quad (5)$$

$$b = \frac{2\sqrt{5\varepsilon}}{\chi^{1/4}(0, \varepsilon)}, \quad n = \frac{4\chi(0, \varepsilon)}{1 - \chi(0, \varepsilon)}. \quad (6)$$

Расчет межфазной энергии на границе грань металлического кристалла – органическая жидкость проводится, используя гиббсово определение свободной поверхностной энергии относительно эквивалентной поверхности раздела металл – жидкость.

Координата гиббсовой поверхности раздела для системы металл – органическая жидкость находится из условия электронейтральности на этой границе как

$$\beta_{\Gamma} = b \left\{ \frac{\chi^{3/2}(0, \varepsilon)}{5} + \int_1^{\infty} \left[1 - \left(1 - \frac{1 - \chi(0, \varepsilon)}{t^6} \right)^{3/2} \right] dt \right\}. \quad (7)$$

Формула для расчета МЭ имеет вид:

$$f_{\omega 12}(hkl) = f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl) + \frac{n(hkl)}{n_s} f_{\omega 12}^{(e0)} + \Delta f_{\omega 12}^{(T)}(hkl), \quad (8)$$

где $n(hkl)$ – число частиц приходящихся на 1 м^2 грани (hkl) , \bar{n}_s – среднее

число частиц на 1 м^2 для кубических структур.

В (8) внутренний $f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl)$ и внешний $f_{\omega 12}^{(e0)}$ вклады в МЭ металла на границе с диэлектрической жидкостью рассчитываются по формулам, полученным в [12] для границы металл – вакуум с учетом зависимости от макроскопической диэлектрической проницаемости ε жидкости. При оценке МЭ учтены изменения всех компонентов энергии металлической связи в переходном слое металл – органическая жидкость (собственной энергии электронного газа – кинетической с квантовой поправкой, кулоновской и обменно-корреляционной; энергии взаимодействия электронного газа с ионами; энергии взаимодействия s – сфер).

Температурный вклад в МЭ вычисляется по формуле [12]

$$\Delta f_{\omega 12}^{(T)}(hkl) = -0,9kTn(hkl) \sum_{j=0}^{\infty} (1 - \beta_j/b)^{-6}, \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана. Координата j -го слоя для граней металлических кристаллов определяется выражениями:

для ОЦК структуры

$$\beta_j(100) = \frac{aj}{2s} + \beta_r + \beta_\Gamma, \quad \beta_j(110) = \frac{aj}{2s} \sqrt{2} + \beta_r + \beta_\Gamma, \quad \beta_j(111) = \frac{aj}{2s} \frac{1}{\sqrt{3}} + \beta_r + \beta_\Gamma; \quad (10)$$

для ГЦК структуры

$$\beta_j(100) = \frac{aj}{2s} + \beta_r + \beta_\Gamma, \quad \beta_j(110) = \frac{aj}{2s} \frac{1}{\sqrt{2}} + \beta_r + \beta_\Gamma, \quad \beta_j(111) = \frac{aj}{2s} \frac{2}{\sqrt{3}} + \beta_r + \beta_\Gamma, \quad (11)$$

где a – постоянная решетки, $\beta_r = -r/s$, $\beta_\Gamma = x_\Gamma/s$, r – радиус иона, x_Γ – координата гиббсовой поверхности, s – параметр, приводящий уравнение ТФ к безразмерному виду. При расчете МЭ суммирование проводится по плоскостям (hkl) кристалла (для граней с малыми индексами достаточно взять $j = 0, 1, 2, 3, 4$).

В Таблицах 1 и 2 и рисунке приведены рассчитанные значения МЭ граней кристаллов IA металлов на границе с гексаном при температуре 293 К.

Таблица 1. Межфазная энергия лития и натрия (в мДж/м²).

Жидкость	ε	Металл					
		Li			Na		
		(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
Гексан	1,9	377,5	497,5	276,7	174,2	222,4	140,3

Таблица 2. Межфазная энергия калия, рубидия и цезия (в мДж/м²).

Жидкость	ε	Металл								
		K			Pb			Cs		
		(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)	(100)	(110)	(111)
Гексан	1,9	57,8	68,1	51,3	42,0	48,4	38,5	23,6	25,0	23,3

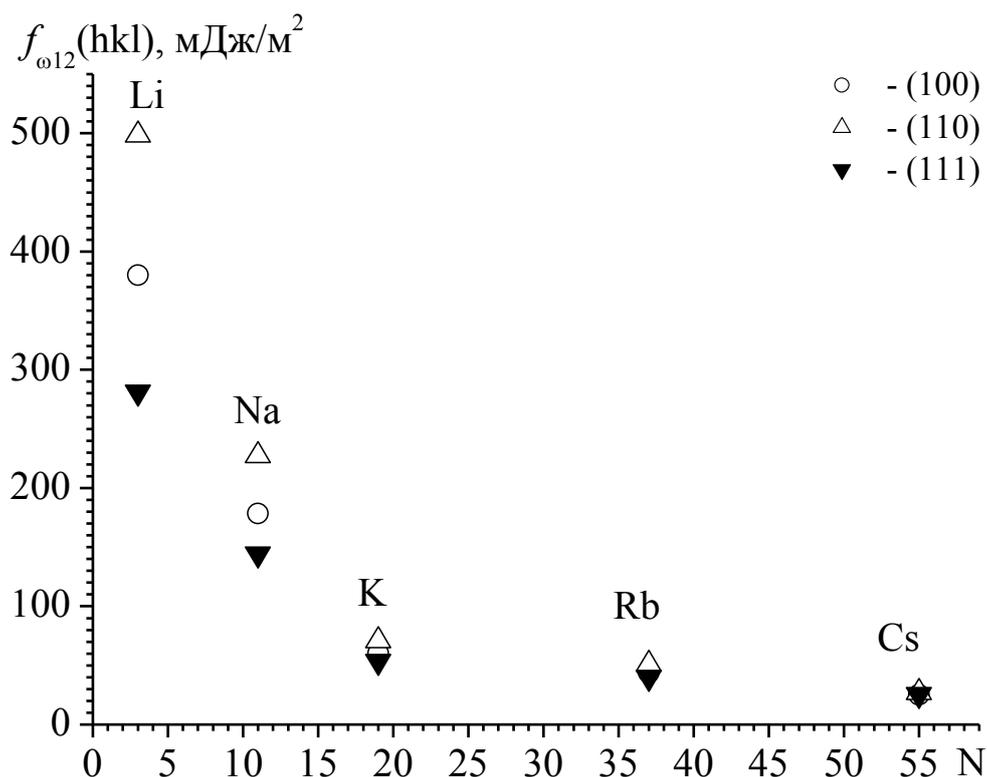


Рис. 1. Зависимость межфазной энергии кристаллов щелочных металлов на границе с гексаном от атомного номера и ориентации граней.

Выводы:

1. Развитый электронно-статистический метод позволил вычислить межфазную энергию с учетом температурной зависимости для щелочных металлов на границе кристалл – неполярная органическая жидкость, установить ориентационную зависимость межфазной энергии.
2. Наличие диэлектрической жидкости приводит к значительному снижению поверхностной энергии граней металлических кристаллов и уменьшению разности межфазных энергии граней.
3. Для межфазной энергии граней щелочных металлов на границе с гексаном наблюдается следующая закономерность $f_{\omega_{12}}(110) > f_{\omega_{12}}(100) > f_{\omega_{12}}(111)$.
4. С увеличением атомного номера элемента в группе уменьшаются межфазная энергия и разности межфазных энергии граней.
5. Температурный коэффициент межфазной энергии на границе металлическая грань – органическая жидкость для IA металлов отрицательный, для разных граней он имеет различные значения и составляет 2,9–16,5% от межфазной энергии.

Библиографический список:

1. **Vitos, L.** The surface energy of metals / L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár // *Surface Science*. – 1998. – V. 411. – I. 1-2. – P. 186-202.
2. **Шебзухова, И.Г.** Зависимость поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз металлов от атомного номера / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // *Известия ВУЗов. Северо-кавказский регион. Естественные науки*. – 2010. – № 2. – С. 60-61.
3. **Семенченко, В.К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах // В.К. Семенченко. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 491 с.
4. **Еременко, В.Н.** Свободная поверхностная энергия и ее корреляция с другими свойствами / В.Н. Еременко, П.С. Марценюк // *Капиллярные и адгезионные свойства расплавов*. – Киев: Наукова думка, 1987. – С. 3-18.
5. **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.
6. **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.
7. **Шебзухова, И.Г.** Влияние органической жидкости на поверхностную энергию скандия и титана / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 1035-1037.
8. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта IV и IVB металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // *Расплавы*. – 2014. – № 2. – С. 82-86.
9. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней кристаллов марганца и ванадия на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Х.Б. Хоконов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 826-828.
10. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия граней бария на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 103-105.
11. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта полиморфных фаз щелочноземельных металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // *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, 2009. – Вып. 1. – С. 129-133.
12. **Задумкин, С.Н.** Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т. 11. – № 3. – С. 331-346.