



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК
НАУЧНЫХ ТРУДОВ**

**В
Ы
П
У
С
К
1**

Тверь 2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 1

ТВЕРЬ 2009

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф 50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф 50 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, 2009. – Вып. 1. –
136 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
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 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2009

© Тверской государственный
университет, 2009

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Уважаемые коллеги!

Перед Вами первый выпуск Межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», посвященного 90-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора физико-математических наук Щербакова Леонида Михайловича (1919-2002), специалиста в области физики поверхностей и микрогетерогенных систем, термодинамики и кинетики зарождения новой фазы.

Еще в студенческие годы Л.М. Щербаков проявил особый интерес к физикохимии поверхностных явлений. В 1952 году в диссертационном совете Института физической химии АН СССР он защитил кандидатскую диссертацию, посвященную теории капиллярности. Область капиллярных явлений, составлявшая предмет классических исследований Лапласа, Гаусса, Пуассона, Ван-дер-Ваальса и других известных исследователей, считалась одним из наиболее завершенных разделов молекулярной физики. Однако Л.М. Щербакову удалось вскрыть принципиальную ошибку в I законе капиллярности Лапласа, остававшуюся незамеченной в течение полутора столетий. Эта работа Л.М. Щербакова, а также ряд других его статей по теории капиллярности получили признание, как в Советском Союзе, так и за рубежом. В цикле работ, опубликованных в 50-60-х гг., Л.М. Щербаковым были рассмотрены возможности термодинамической оценки поверхностей энергии твердых тел и предложены простые расчетные формулы для различных межфазных границ. Особое внимание Л.М. Щербаков уделил распространению термодинамики на малые объекты, что имеет актуальное значение для теории образования новой фазы. Развивая идеи, связанные с открытым членом-корреспондентом АН СССР Б.В. Дерягиным эффектом "расклинивающего действия" тонких жидких слоев, Л.М. Щербаков выдвинул концепцию "капиллярных аффектов II рода", позволившую распространить непротиворечивым образом термодинамический метод описания на микрогетерогенные системы. На этой основе Л.М. Щербаковым и его учениками был разработан аппарат термодинамики микрогетерогенных систем и развита статистическая теория оценки избыточной энергии малых объектов. Свообразным итогом этих работ явилась докторская диссертация Л.М. Щербакова, защищенная в 1964 г. в совете Института физической химии АН СССР.

За 58 лет работы в вузах Л.М. Щербаков опубликовал свыше 200 научных работ. Многие из них посвящены проблемам зарождения новой

фазы (особенно конденсационному образованию аэрозолей), теории смачивания, полимолекулярной адсорбции и другим вопросам теории поверхностных явлений. Л.М. Щербаков являлся членом двух координационных советов: по поверхностным явлениям в расплавах (при АН УССР) и аэрозолям (при Государственном комитете СССР по науке и технике); он входил в состав оргкомитетов ряда союзных научных конференций. Серьезное внимание уделял Л.М. Щербаков связи науки с практикой. Совместно со специальными кафедрами возглавляемые им коллективы принимали участие в ряде важных работ, посвященных проблемам новой технологии: размерной электрохимической обработке металлов, непрерывной разливке стали и др. Одним из достигнутых в этом направлении результатов является разработка основ теории формообразования при электрохимической обработке.

Учениками Л.М. Щербакова является ряд ученых, работающих в различных ВУЗах и научных учреждениях страны. Редколлегия межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов» благодарит всех авторов, принявших участие в формировании сборника, и надеется на будущее конструктивное сотрудничество.

Редакционная коллегия

УДК 621.891

МАГНИТНЫЕ МАСЛА ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова

*Тверской государственный технический университет,
170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22, onvk@mail.ru*

В данной работе изложены некоторые результаты исследований по созданию магнитных масел триботехнического назначения. Магнитное масло представляет стабильную маловязкую коллоидную среду, содержащую магнитные наночастицы, ПАВ-стабилизатор, а также определенным образом подобранные дисперсионную среду и антифрикционные присадки.

После создания магнитных жидкостей (МЖ), [1] одной из областей техники, где рассчитывали получить наиболее ощутимый эффект от их применения являлась триботехника. Исходя из основной отличительной особенности магнитных масел (ММ) - высокой намагниченности насыщения, а также учитывая экономические соображения, можно утверждать, что наиболее перспективная область применения ММ в триботехнике - это узлы трения, работающие при граничной или смешанной смазке, смазываемые лимитированным объемом масла дискретно через большие промежутки времени. Наиболее широко такие узлы представлены в космической технике, робототехнике и химическом машиностроении.

Перспективность применения МЖ в узлах трения в основном объяснялась возможностью ее подачи и удержания в зоне контакта под действием магнитного поля [2, 3]. Однако уже первые результаты изучения смазочных свойств традиционных МЖ показали, что уровень их значительно ниже, чем у аналогичных по назначению масел. В частности, роль дисперсионной фазы МЖ при трении оказалась негативной, хотя полагалось из общих соображений, что она будет индифферентной. Более того, попытки применения МЖ в узлах трения, работающих преимущественно в граничном режиме смазывания, например, в шестеренчатых передачах, подшипниках скольжения, показали техническую и экономическую сложность реализации даже основного преимущества МЖ - магнитоуправляемости. Для удержания МЖ в узлах трения потребовалось создавать большие магнитные поля сложной топографии.

Таким образом, задача эффективного применения МЖ для смазки трибосопряжений оказалась не такой тривиальной, как представлялось первоначально, и требовала проведения серьезных исследований для ее решения.

Основная задача данного исследования состояла в разработке магнитного масла, сочетающего наряду с высокими магнитными

свойствами, смазочные свойства, не уступающие свойствам традиционных масел. Исходя из условий применения ММ и обеспечения их конкурентоспособности, к свойствам масел предъявляют дополнительные требования.

Магнитные масла должны:

- ✓ иметь низкую испаряемость при температурах 400 - 450 К;
- ✓ продолжительное время сохранять магнитную и коллоидную структуру;
- ✓ иметь пологую зависимость реологических свойств от температуры вплоть до 200 К;
- ✓ защищать фрикционный контакт от негативного воздействия окружающей среды (например, защищать от атмосферной коррозии), попадания каких-либо агрессивных жидкостей и т.д.

Создание ММ представляется необходимым проводить по следующим направлениям, которые не только не исключают, но и дополняют друг друга. Первое направление заключается в том, чтобы специальными присадками и наполнителями, а также путем оптимизации содержания компонентов улучшить смазочные свойства вакуумных магнитных жидкостей, имеющих хорошую временную стабильность структуры при повышенных температурах и воздействии неоднородных магнитных полей, а также оптимальную технологию получения. Это направление наиболее простое, но вероятность получения аномально высоких результатов незначительна, хотя и не исключено, что даже некоторые магнитные жидкости имеют хорошие смазочные свойства.

Второе направление заключается в создании многокомпонентного магнитного масла с целенаправленным подбором каждого из них. Например, ПАВ - стабилизатор дисперсных частиц должен не только хорошо адсорбироваться на частицах и предупреждать их агломерацию, но и препятствовать разрушению ими как граничного слоя смазки, так и непосредственно твердых поверхностей. Другой ПАВ (а может быть, и тот же самый) должен формировать прочный адсорбционный слой на поверхностях трения, предохраняющий их от металлического контакта и сильной адгезии. Второе направление предполагает значительно больший объем химико-технологических и триботехнических исследований и может быть успешным только при условии понимания процессов, протекающих на фрикционном контакте, смазанном магнитным маслом.

Остановимся на первом способе получения ММ. Известно достаточно большое количество апробированных магнитных жидкостей, на основе которых могут быть созданы магнитные масла. В первую очередь, учитывая физико-химические свойства, представляют интерес магнитные жидкости, содержащие силоксановую дисперсионную среду. За

основу были взяты силоксановые магнитные жидкости, предоставленные нам для исследований их разработчикам - Силаевым В.А., Орловым Д.В., Михалевым Ю.О. Технология получения на их основе различных силоксановых магнитных масел с магнетитовой дисперсной фазой принципиально остается одной и той же. Поэтому, покажем сущность технологического процесса на примере одного масла.

Для подшипников качения, низкоскоростных опор скольжения, зубчатых передач, различных уплотняющих устройств разработано магнитное масло - СМ-1, которое создано на базе магнитной жидкости С1-20.

В качестве дисперсионной среды в жидкости С1-20 используется кремнийорганическая жидкость ПЭС-5 (олигоэтилсилоксан). Отличительной чертой этой жидкости является низкая испаряемость, что особенно существенно в условиях заправки узла трения лимитированным объемом смазки. Дисперсной фазой является магнетит, ПАВ-стабилизатор магнитных частиц - жирная кислота. Для улучшения смазочных свойств при граничной смазке вводится противозадирная присадка.

Магнитную жидкость С1-20 получают по методу замены основы. Метод состоит из нескольких этапов. Вначале получают высокодисперсный магнетит в реакции химической конденсации:



После промывки магнетита от солей и аммиака до рН=7 проводят его пептизацию раствором жирной кислоты в углеводородном растворителе и удаляют воду. Далее суспензию вводят в смешанный растворитель, состоящий из ПЭС-5 и маловязкого летучего углеводорода. При этом объемное соотношение углеводорода к объему кремнийорганической жидкости должно быть 1:2, при уменьшении количества углеводорода происходит снижение концентрации магнетита в конечном продукте. Полученную суспензию перемешивают при температуре 50°C в течение 2 - 3 часов, после завершения пептизации удаляют остатки воды и низкокипящие компоненты в вакууме.

На заключительном этапе в магнитную жидкость для получения магнитного масла вводят присадки при температуре 40 - 50°C и тщательном перемешивании. Необходимым условием для этого является не только хорошая совместимость присадки с дисперсной средой, но и достаточно высокое средство ПАВ-присадки с углеводородной частью ПАВ-стабилизатора. Это объясняется следующим. Экспериментальные исследования смазочных свойств от содержания присадки показали, что они достаточно эффективны лишь при высокой концентрации - 15 - 20% мас. При этом существенно изменяется состав дисперсионной среды, что

может сказаться на коллоидной устойчивости магнитных масел и, соответственно, на других функциональных свойствах.

Исследование влияния присадки на коллоидную устойчивость и смазочные свойства магнитной жидкости С1-20 показали, что наиболее эффективными являются хлорсодержащие присадки совол и ИХОС-3Н2ТЭ. Магнитное масло СМ-1 в качестве противоизносной присадки содержит 15% совола. Намагниченность насыщения масла 18 - 24 кА/м, вязкость 5 - 15 Па·с.

Магнитное масло СМ-1 обладает целым рядом достоинств: широким температурным диапазоном работы (от -40 до +100°С), низкой испаряемостью, хорошей устойчивостью в магнитных полях, стабильностью свойств при трибовоздействиях. Магнитное масло СМ-1 нетоксично, относится к трудновоспламеняющимся материалам, пожаро- и взрывобезопасно. СМ-1 может работать в контакте с некоторыми химическими средами, например, водой. Магнитное смазочное масло устойчиво в магнитном неоднородном поле и поле сил тяжести. Некоторые общие сведения о масле указаны в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики магнитного масла СМ-1

Показатели	Значение
Плотность при температуре 20° С, г/см ³ , не менее	1,15
Эффективное значение предела текучести в интервале скоростей сдвига 200 ... 4800 с ⁻¹ , н/м ² , не менее	1000
Намагниченность при напряженности магнитного поля в интервале 500 ... 700 кА/м, не ниже	15
Работоспособность на 5-шариковой машине трения ПМТ, мин., не менее	
при температуре 150° С	50
при температуре 200° С	20
Испытание на коррозию	Выдерживает

Поскольку смазочные свойства ММ наиболее важны при граничном трении, именно этот режим моделировался на экспериментальных установках. Все узлы трения, в которых целесообразно использовать ММ, в которых важны смазочные свойства, можно условно разбить на две группы.

К первой, относятся узлы с относительно низкими контактными давлениями: до 5 - 10 МПа и небольшими скоростями скольжения, из-за чего создаются неблагоприятные условия для перехода к гидродинамической смазке. Это могут быть подшипники или направляющие скольжения.

Ко второй группе относятся узлы с высокими контактными давлениями - до 2 ГПа, которые также не благоприятствуют переходу от

граничной к гидродинамической смазке. К таким узлам относятся шестеренчатые передачи и подшипники качения, в которых происходит линейный или точечный контакт деталей.

Испытания магнитного масла проводили на стендах, работающих по схемам трения торец цилиндра - плоскость ($P_1 = 4,2$ МПа) и шар-плоскость (давление $P_2 = 1,25$ ГПа). Скорость скольжения 0,5 и 0,24 м/с соответственно. Материалы трения: шар - сталь ШХ15, контртело - сталь 20Х, торец цилиндра - сталь СТ.3, контртело - бронза. Смазочные свойства магнитного масла для различных контактных давлений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Смазочные свойства магнитного масла СМ-1 для различных контактных давлений

Тип смазочного материала	P1=4,2 МПа		P2=1,25 ГПа	
	Коэффициент трения	Интенсивность изнашивания	Коэффициент трения	Диаметр пятна износа, мм
Магнитное масло СМ-1 без магнитного поля	0,08	0,6.10 ⁻⁸	0,16	0,42±0,02
Магнитное масло СМ-1 с магнитным полем	0,04	0,3.10 ⁻⁸	0,13	0,35±0,03

Таким образом, показано, что нанодисперсные магнитные смазочные материалы обладают достаточно высокими антифрикционными свойствами при различных режимах трения. Кроме того, хорошие магнитные свойства материалов, обеспеченные ферромагнитными наночастицами, позволяют на их основе создавать принципиально новые трибоузлы, работающие автономно в гидродинамическом режиме смазки [3]. Применение трибоузлов нового поколения поможет поднять качество современного оборудования на более высокий уровень.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-00179-а).

Библиографический список

1. *Розенцвейг, Р.* Феррогидродинамика / Р. Розенцвейг. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
2. *Орлов, Д.В.* Магнитные жидкости в машиностроении / Д.В. Орлов, Ю.О. Михалев, Н.К. Мышкин, В.В. Подгорков, А.П. Сизов. – М.: Машиностроение, 1993. – 272 с.
3. *Болотов, А.Н.* Триботехника магнитопассивных опор скольжения / А.Н. Болотов, В.Л. Хренов. – Тверь: ТГТУ, 2008. – 124 с.

УДК 669.24:548.5:544.187.2

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ Cu ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.В. Чепкасов

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ygafner@khsu.ru*

Процесс эволюции нанокластеров Cu, полученных при синтезе из газовой фазы, исследован методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи. Частицы плавно нагревали в интервале температур от 100 до 1200 К. Нами был сделан вывод, что в результате кратковременного термического воздействия происходит значительное упорядочивание внутренней структуры наночастиц.

1. Введение

Конденсация из газовой фазы играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно создание наночастиц с контролируемым химическим составом [1], степенью дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением по размеру. Кроме этого, при синтезе из газовой среды легче осуществляется контроль основных параметров экспериментальных установок [2].

Произведенные, по какой-либо из методик нанокластеры являются неотъемлемой частью нанотехнологий, к примеру, уже сейчас металлические наночастицы широко используются в самых различных областях: от катализа [3,4] до нанoeлектронных устройств [5] и накопителей энергии. Однако техническое применение кластеров предъявляет очень серьезные требования к размеру частиц, их внешнему виду, внутреннему строению и степени дефектности. Хорошо известно, что именно размер частиц, их вид и кристаллическая структура определяют физические и химические свойства составленных из них объемных материалов.

Несомненным является также то, что производство наночастиц с заранее определенным размером, видом и структурой может стать еще одним важным шагом в направлении более полного их технического применения. Но подготовка кластеров определенной величины и формы является трудной технической задачей решенной только для нескольких сортов наночастиц. Примером могут служить кластеры C₆₀ или другие фуллерены, а также некоторые кластеры золота, например Au₅₅ получаемые химическим путем. В отличие от благородных металлов синтез наночастиц Cu химическими методами представляется довольно затруднительным [6]. Поэтому развитие индустриально востребованных технологий производства нанокластеров требует подробного изучения систем нанометрового диапазона и, в особенности, поведения и эволюции свободных кластеров.

2. Потенциал взаимодействия

При используемом нами молекулярно-динамическом рассмотрении эволюции кластерной структуры численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из атомов находящегося в силовом поле остальных атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Существуют множество различных приближений, отличающихся как уровнем сложности математического аппарата, так и степенью учета особенностей взаимодействия. Используемые при компьютерных вычислениях межатомные потенциалы лежат в пределах потенциалов для первопринципных методов (*ab-initio*), до простых эмпирических потенциалов Леннарда-Джонсовского типа.

Выбор потенциала конкретного вида определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить. От выбора потенциала зависит также временная шкала, доступная для моделирования и уровень достоверности полученных результатов. В случае *ab-initio* вычислений расчет сил взаимодействия занимает очень много времени. Использование данного метода позволяет проводить вычисления только в пикосекундном диапазоне, что дает хорошее описание свойств основанных на электронной структуре атомов или молекул. Парные потенциалы Леннарда-Джонса рассчитываются много быстрее и позволяют проводить вычисления до десятков и сотен наносекунд.

В случае инертных газов, таких как аргон, потенциал данного типа является очень действенным приближением, дающим грамотное описание макроскопических свойств и структуры. Однако в случае металлов, даже, несмотря на то, что при моделировании используют потенциалы с фиксированным радиусом обрезания, что позволяет использовать потенциалы с малым радиусом взаимодействия, потенциал Леннарда-Джонса не может использоваться, так как не учитывает многочастичный характер взаимодействия, характерный для металлов.

На основе всего вышесказанного моделирование процессов формирования нанокластеров меди из газовой среды и их дальнейшей эволюции было проведено с использованием потенциалов сильной связи (*tight-binding*), изложенных в [7] и применяемых для вычисления сил межатомного взаимодействия. На наш взгляд, данный потенциал способен достаточно аккуратно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов нуклеации и дальнейшего роста частиц и учитывает основные особенности межатомного взаимодействия в меди. Для определения скорости движения атомов использовался скоростной алгоритм Верлета [8] с шагом по времени 2 фс.

Для анализа процессов конденсации и дальнейшего термического воздействия была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двухядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

3. Результаты и обсуждение

В данной работе изучалась эволюция структуры и внешней формы нанокластеров Cu. Кластеры, полученные методом свободной конденсации из газовой среды (см. к примеру [9]), подвергали кратковременному термическому воздействию. Исследуемые кластеры выбирались таким образом, что бы максимально полно отразить различия в размерах, исходной форме и структуре.

Для рассматриваемой задачи наибольший интерес представляло исследование изменения структурных свойств, полученных при конденсации из газовой фазы нанокластеров меди в зависимости от температуры. Во время исследования на первом этапе моделировались методами МД прямые эксперименты по конденсации [10] и затем был смоделирован постепенный нагрев от температуры $T = 77$ К образующихся при конденсации наночастиц с целью получения более правильной структуры. При подобном моделировании было отмечено 2 типичные тенденции:

а) при наличии плотноупакованного ядра кластера разрушение дальнего порядка начинает происходить примерно при $T = 600$ К. При $T = 1100$ К наблюдается полное разрушение дальнего порядка;

б) при отсутствии ярко выраженного плотноупакованного ядра кластера вследствие интенсивно протекающих при нагреве кинетических процессов происходит образование подобного ядра в области температур от $T = 300$ К до $T = 600$ К. С дальнейшим ростом температуры так же наблюдается разрушение дальнего порядка с завершением процесса к $T = 1100$ К.

На рис. 1 представлены «мгновенные снимки» эволюции кластера Cu_{1324} при кратковременном термическом воздействии. Видно, что на начальной стадии (рис. 1а) частица состояла из 3 мелких, объединившихся между собой кластеров разной, преимущественно аморфной структуры. Но уже при $T = 300$ К (рис. 1в) отчетливо наблюдаются процессы изменения внешней формы и внутренней структуры моделируемого кластера Cu_{1324} .

В результате нагрева до $T = 400$ К кластер Cu_{1324} полностью принял сферическую форму и внутренняя структура перешла из слабо

выраженной икосаэдрической в декаэдрическую (рис. 1г). При дальнейшем нагревании изменения в структуре кластера не наблюдаются примерно до $T = 900$ К, далее начинаются процессы плавления, следствием чего происходит разрушение дальнего порядка с завершением процесса к $T = 1100$ К, и структура кластера становится аморфноподобной (рис. 1е).

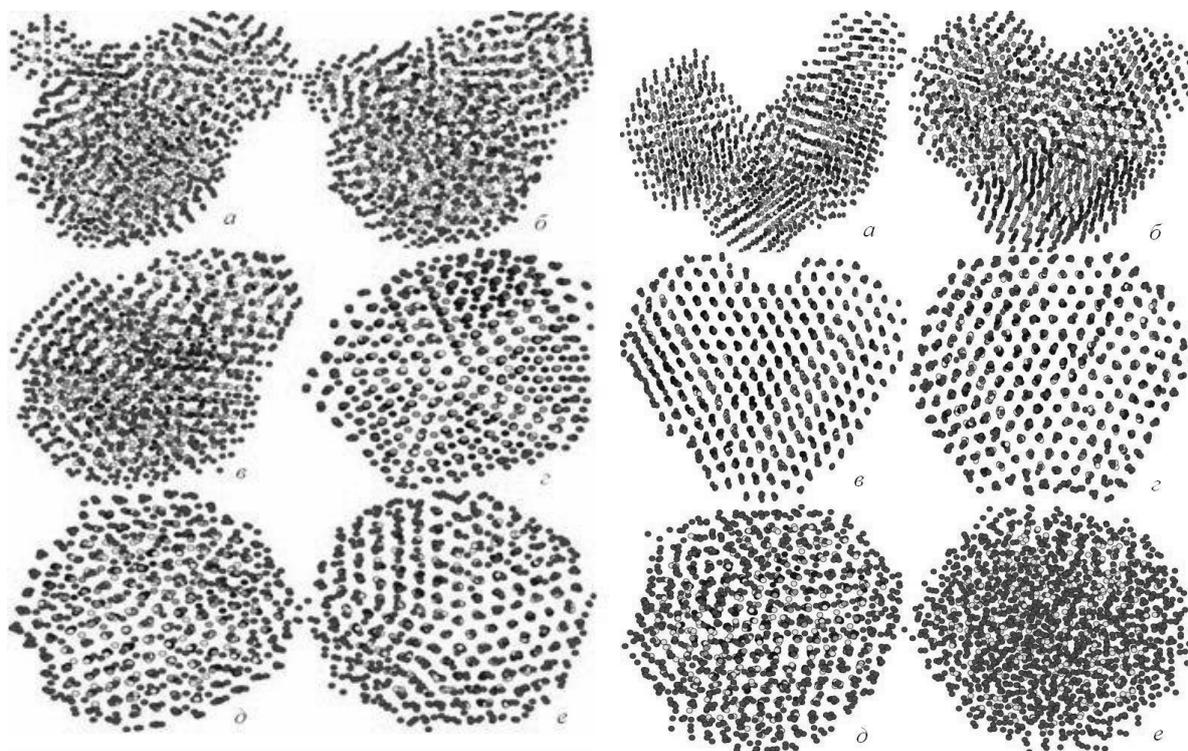


Рис. 1. Эволюция кластера Cu_{1324} в зависимости от температуры нагрева:
 а) $T = 100$ К, б) $T = 200$ К, в) $T = 300$ К,
 г) $T = 400$, д) $T = 900$ К, е) $T = 1000$ К

Рис. 2. Эволюция кластера Cu_{1697} в зависимости от температуры нагрева:
 а) $T = 100$ К, б) $T = 300$ К, в) $T = 600$ К,
 г) $T = 900$, д) $T = 1050$ К, е) $T = 1200$ К

В качестве второго типичного примера был выбран кластер меди с размером в 1697 атомов. После завершения процесса синтеза данный кластер имел четко выраженную цепочечную (червеподобную) структуру (рис. 2а) часто наблюдаемую при реальных экспериментах по синтезу металлических кластеров из высокотемпературной газовой фазы [ФТ]. Такая внешняя форма является прямым следствием процессов агломерации происходящих при низкой температуре окружающей среды. В нашем случае агломерировало четыре первичных кластеров с разным типом кристаллической организации атомов.

Из рис. 2б отчетливо видно, что даже при слабом нагреве до комнатной температуры вид кластера сильно меняется, и он стремится принять форму, отвечающую минимуму поверхностной энергии. Кроме этого серьезные изменения коснулись и внутренней структуры. Так, на

рис. 2в уже имеется единый кластер с общей декаэдрической структурой сохраняемой вплоть до температуры плавления.

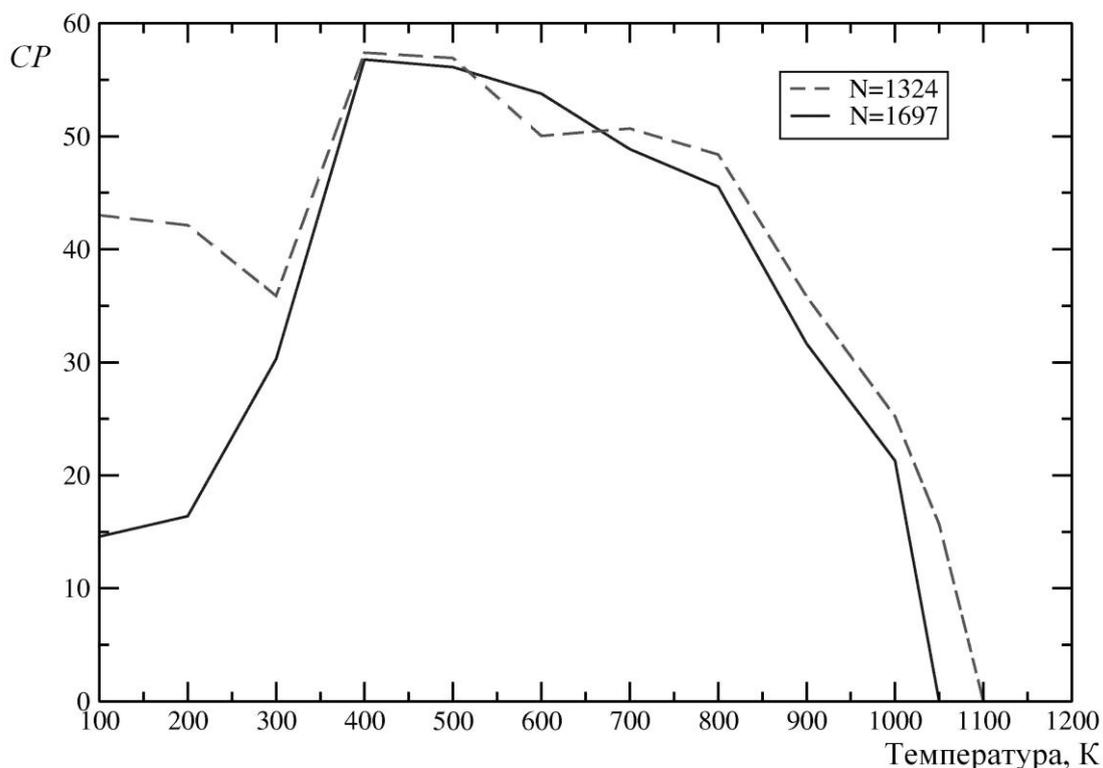


Рис. 3. Зависимость доли числа атомов с локальной плотной упаковкой CP (в %) от общего числа атомов в кластере N как функция температуры для кластеров разного размера (N = 1324 и 1697)

Для подтверждения наших слов на рис. 3 приведен график зависимости доли числа атомов с локальной плотной упаковкой (CP) от температуры для указанных выше кластеров. Как видно из графика, на начальной стадии кратковременного термического воздействия доля плотной упаковки CP у кластеров Cu_{1324} и Cu_{1697} различная, так же это отчетливо видно на «мгновенных снимках» наночастиц при $T = 100$ К. С ростом температуры доля числа атомов с локальной плотной упаковкой растет и достигает своего пика для обеих частиц примерно на одном уровне, это связано со схожим размером кластеров.

4. Заключение

Было проведено моделирование методом молекулярной динамики процесса конденсации атомов меди из газовой фазы. Результаты такого моделирования нужно рассматривать как предварительные, так как число образованных кластеров достаточно мало, для того чтобы делать какие то определенные заключения. Но, несмотря на это, проведенные

исследования показали некоторые тенденции, характерные для процесса синтеза наночастиц Cu из газовой фазы.

В частности было выяснено, что последующий нагрев полученных таким способом кластеров всего в течении нескольких наносекунд до температур порядка 400-500 К позволяет существенно улучшить их внутреннюю структуру с преимущественным формированием сферичной формы. Таким образом, открывается принципиальная возможность контроля формирования кластеров Cu с ожидаемой структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами. Это может быть необходимо для производства современных технических устройств и, в частности, производства новых накопителей информации для компьютерной техники.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 09-02-98000-р_сибирь_a и гранта Президента РФ, номер гранта МК-2207.2009.2.

Библиографический список

1. *Ohno, T.* Morphology of Composite Nanoparticles of Immiscible Binary Systems Prepared by Gas-evaporation Technique and Subsequent Vapor Condensation / T. Ohno // Journal of Nanoparticle Research. – 2002. – V. 4. – N 3. – P. 255-260.
2. *Kauffeldt, E.* Thermodynamic-Controlled Gas Phase Process for the Synthesis of Nickel Nanoparticles of Adjustable Size and Morphology / E. Kauffeldt, Th. Kauffeldt // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 8. – N. 3-4. – P. 477-488.
3. *Weber, A.P.* Catalytic behavior of nickel nanoparticles: gasborne vs. supported state / A.P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch, G. Kasper // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 8. – N. 3-4. – P. 445-453.
4. *Weber, A.P.* Aerosol Catalysis on Nickel Nanoparticles / A.P. Weber, M. Seipenbusch, C. Thanner, G. Kasper // Journal of Nanoparticle Research. – 1999. – V. 1. – N 2. – P. 253-265.
5. *Fissan, H.* Nanoparticles from the Gas Phase as Building Blocks for Electrical Devices / H. Fissan, M.K. Kennedy, T.J. Krinke, F.E. Kruis // Journal of Nanoparticle Research. – 2006. – V. 5. – N. 3-4. – P. 299-310.
6. *Chou, K.-S.* Studies on the Chemical Synthesis of Nanosized Nickel Powder and its Stability / Kan-Sen Chou, Kuo-Cheng Huang // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – V. 3. – N. 2-3. – P. 127-132.
7. *Cleri, F.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – N 1. – P. 22-33.
8. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
9. *Гафнер, С.Л.* Анализ процессов конденсации наночастиц Ni из газовой фазы / С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – Вып. 4 (10). – С. 831-844.
10. *Stappert, S.* Multiply twinned structures in gas-phase sintered stoichiometric Fe-Pt nanoparticles / S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E.F. Wassermann // Proc. Mat. Res. Soc. – 2002. – V. 704. – P. 73-77.

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер
Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ggvt@khsu.ru

На основе потенциала сильной связи проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов плавления и кристаллизации нанокластеров золота диаметром до 1,9 нм. Исследована внутренняя структура и ее изменение в рамках канонического ансамбля. Проанализировано влияние температуры на формирование структурных модификаций.

1. Введение

В настоящее время актуальным считается изучение металлических наночастиц из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в самых разных областях нанотехнологий, начиная от медицины и заканчивая катализом и энергетикой [1]. В качестве основных факторов, определяющих их свойства, кроме первоначальных предпосылок, связанных с размерными эффектами, отмечают также структурные конфигурации малых металлических частиц.

Одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Наиболее перспективным для изучения кристаллических структур металлических кластеров на наш взгляд является метод молекулярной динамики (МД), позволяющий на атомном уровне понять влияние тех или иных факторов на свойства таких частиц.

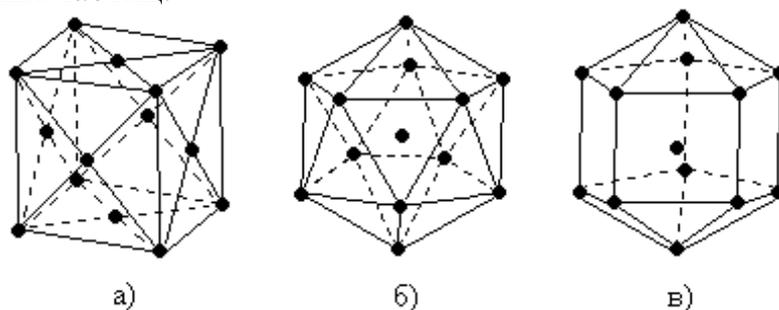


Рис. 1. Расположение атомов в элементарных ячейках: а) гранецентрированная кубическая (FCC), б) икосаэдр (Ih), в) декаэдр (Dh)

Экспериментальные данные [2] показали, что нанокластеры одного и того же металла могут иметь различные структуры (рис. 1), в том числе и обладающие пятичастичной симметрией. Причем при помощи электронного микроскопа наблюдались флуктуации разных структурных модификаций при температурах сравнимых с температурой плавления кластера даже для наночастиц достаточно большого размера [3].

Исследования с помощью электронного микроскопа высокого разрешения отчетливо показали, что в области перехода из твердого состояния в жидкое структура кластеров может колебаться между икосаэдрической, декаэдрической, кубической и другими более сложными структурами [4]. Подобные флуктуации происходят достаточно быстро, примерно за 1/30 секунды, и пока не поддаются контролю. С другой стороны, проведенные теоретические расчеты подтверждают наличие таких переходов только для малых металлических нанокластеров размером несколько десятков атомов [5].

По всей видимости, одной из причин образования различных структур в процессе кристаллизации является то, что с уменьшением диаметра кластера резко возрастает соотношение величины поверхности к объему, из-за чего вклад поверхности в полную энергию становится все более важным. В результате этого, кластер стремится образовать как можно более сферичную поверхность, что для наночастиц ГЦК металлов приводит, например, к формированию кубоктаэдрической формы [6]. Ниже определенного критического размера у малых кластеров таких металлов как Au, Ag, Cu, Ni и некоторых других, было замечено образование и иных кристаллических модификаций с икосаэдрической (Ih) или декаэдрической (Dh) 5-ти частичной симметрией [4,6]. Согласно обычным термодинамическим представлениям с увеличением размера кластера стабильность икосаэдрической и декаэдрической структур понижается [3], однако непосредственные эксперименты с помощью электронного микроскопа [7] доказывают, что даже кластеры из нескольких тысяч атомов могут обладать Ih или Dh морфологией.

Так как кластеры золота являются кандидатами на использование в различных электронных устройствах нанометрового уровня и катализаторах [1], то представляется важным исследование свойств таких частиц. Основной целью представляемой работы являлось нахождение зависимостей между процессами плавления (кристаллизации) и процессами образования внутренней структуры кластеров золота, в связи с чем был проведен ряд компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики.

2. Компьютерная модель

Для проведения моделирования методом молекулярной динамики использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer Universität Duisburg Germany. Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (1) с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно:

$$E = \sum \left[- \left(\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right], \quad (1)$$

где параметры элементов системы $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha\beta}^0$ были взяты непосредственно из работы [8] и определяются параметрами решетки, упругими константами, фононными спектрами. Данные потенциалы широко используются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени $h = 2$ фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии и параметра решетки как функций температуры.

Процесс структурирования нанокластеров из жидкой фазы исследовался при постоянной температуре T (канонический ансамбль). При имитировании канонического ансамбля, для которого число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT - ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю, систему погружают в тепловой резервуар – термостат Нозе (*Noze*) [9] путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами.

3. Результаты и обсуждение

В качестве начального объекта был выбран кластер золота ($N = 135$), получаемый при вырезании из идеальной гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки. Проводилось обнуление момента сил и релаксация кластера при 100 К с целью достижения равновесной конфигурации. Далее кластер был ступенчато нагрет до 1200 К, что намного выше его температуры плавления ($T_{пл} = 531$ К) с шагом в 100 градусов, а для значений температуры вблизи структурных перестроек – через 10 градусов. При $T = 1200$ К кластер был выдержан длительное время - 200 пс. ($1,0 \times 10^5 \Delta t$, где $\Delta t = 2$ фмс. представляло время 1 МД шага), затем было проведено охлаждение до 100 К. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов. По поведению потенциальной энергии можно судить о структурном состоянии нанокластера.

В начальной конфигурации атомы кластера полностью заполняли четыре координационные сферы вблизи некоторого фиксированного атома в соответствии с позициями гранцентрированной кубической решетки. Далее при повышении температуры до $T = 400$ К энергия скачком понижается, и происходит перестройка исходной гранцентрированной кубической решетки. Был изучен ансамбль

кластеров, для которого оказались осуществимы различные сценарии дальнейшего поведения. Условно можно выделить три группы кластеров, для которых характерны следующие изменения структуры:

- 1) формируется декаэдрическая структура кластера, сохраняющаяся до точки плавления ($\approx 50\%$ случаев);
- 2) энергия кластера уменьшается, но его ГЦК-структура остается неизменной ($\approx 17\%$);
- 3) энергия кластера также резко уменьшается, но затем сильно флуктуирует, наблюдается конкуренция между декаэдрической и икосаэдрической структурами ($\approx 33\%$). Кривая охлаждения и нагрева приведена на рис. 2, где изображена зависимость потенциальной энергии от температуры для одного из таких кластеров.

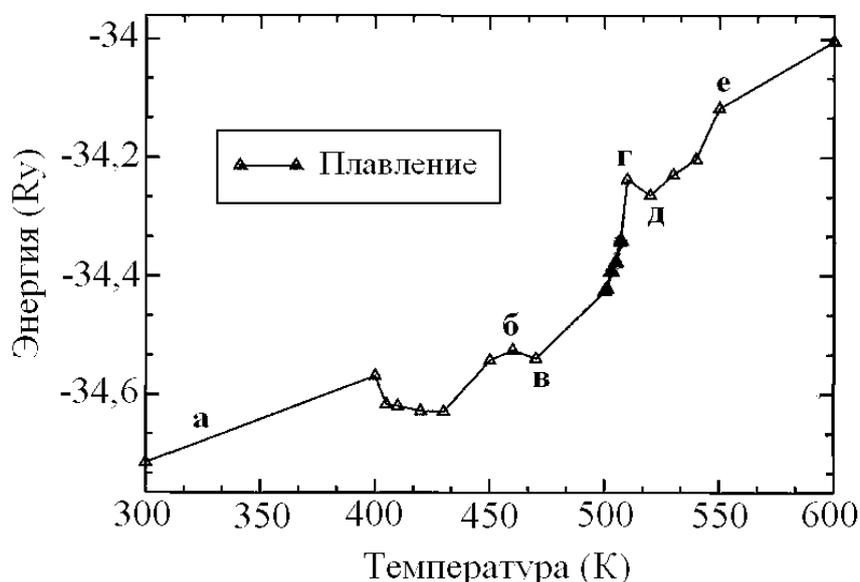


Рис. 2. Тепловая кривая $E(T)$ для кластера Au ($N = 135$). Буквами обозначены структуры, изображенные на рис. 3

На рис. 3 в соответствии с буквенными обозначениями приведены структуры, полученные в процессе моделирования. Исходная структура кластера – ГЦК (см. рис. 3а). С ростом температуры потенциальная энергия уменьшается и при $T = 400$ К происходит структурный переход к икосаэдрической модификации (рис. 3б), которая сохраняется до температуры 460 К. Затем с некоторым понижением энергии формируется декаэдрическая структура (рис. 3в). Особый интерес вызывает точка г, где энергия имеет наибольшее значение в рассматриваемой области динамического сосуществования. Здесь кластер находится в аморфном состоянии. При дальнейшем повышении температуры вновь развивается структура с пятичастичной симметрией (рис. 3д), которая разрушается при достижении температуры плавления ($T_{пл} = 550$ К) (рис. 3е).

Таким образом, спонтанная (практически безбарьерная) перестройка

ГЦК-кластера в икосаэдрическую конфигурацию возможна не только при $N = 13$, как обсуждалось в [4], но и при $N = 135$. Такая перестройка реализуется путем коррелированного перемещения групп атомов кластера. Аналогичная ситуация наблюдается, например, для кластеров с числом атомов $N = 55$ никеля, меди, золота и алюминия [5].

Нам удалось пронаблюдать подобное поведение кластеров как при нагреве, так и при охлаждении. При понижении температуры в процессе кристаллизации сначала сформировалась декаэдрическая структура ($T = 529$ К), затем кластер опять стал жидким ($T = 525$ К) и далее перешел в икосаэдрическую фазу ($T = 515$ К). Таким образом, интервал области динамического сосуществования для кластера Au ($N = 135$) составил примерно 20 К, и в этой области возможен флуктуационный переход из кристаллического состояния в жидкое. Отметим также, что для кластера золота с числом частиц $N = 201$ ($D = 1,9$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии. Такое изменение потенциальной энергии соответствовало переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрической структурой.

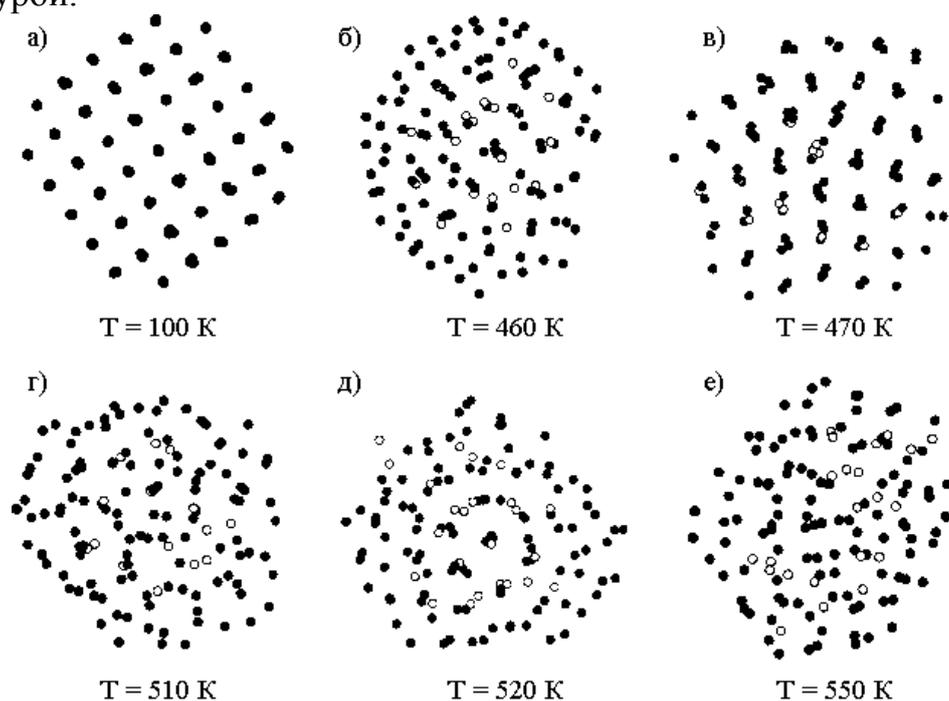


Рис. 3. Структуры, полученные при нагревании кластера Au ($N = 135$)

Переход из жидкого в твердое состояние в конечной температурной области наблюдался в прямых экспериментах на свободных кластерах [10-12], где изучался кластер натрия, состоящий из 139 атомов. Кроме этого подобный результат был отмечен при калометрических измерениях в [13], где исследовались расположенные на подложке наночастицы цинка.

4. Заключение

Проведенное на основе tight-binding потенциала МД моделирование плавления и кристаллизации наночастиц Au демонстрирует возможность, реализующуюся только в малых кластерах, когда элементы симметрии теряются постепенно с повышением температуры. Переход к жидкому состоянию происходит через промежуточную конфигурацию в результате структурного перехода из декаэдра в аморфное состояние. Этот переход реализуется при более низкой температуре, чем температура плавления, и сопровождается изломом на кривой $E(T)$.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 08-02-98001-р_сибирь_a и гранта Президента России МК-2207.2009.2.

Библиографический список

1. Пул, Ч. Нанотехнологии, Техносфера / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Мир материалов и технологий, 2009. – 336 с.
2. Chushak, Y. Molecular dynamics simulations of the freezing of gold nanoparticles / Y. Chushak, L.S. Bartell // J. Eur. Phys. D. – 2001. – V. 16. – N. 1-3. – P. 43-46.
3. Iijima, S. Structural instability of ultrafine particles of metals / S. Iijima, T. Ichihashi // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56. – P. 616-619.
4. Sugano, S. Microcluster Physics. Springer Series in Materials Science / S. Sugano, H. Koizumi. – Berlin: Springer Verlag, 1998. – 548 p.
5. Горностырев, Ю.Н. Эволюция атомной структуры металлических кластеров при нагреве и охлаждении. Компьютерное моделирование металлов с ОЦК-решеткой / Ю.Н. Горностырев, И.Н. Карькин, М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов // ФММ. 2003. Т. 96. № 2. С. 19-29.
6. Pundt, A. Evidence for a cubic-to-icosahedral transition of quasi-free Pd-H-clusters controlled by the hydrogen content - On the phase transitions in Pd-H-clusters / A. Pundt et al. // J. Eur. Phys. D. – 2002. – V. 19. – P. 333-337.
7. Ascencio, J.A. A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles / J.A. Ascencio, M. Perez, M. Jose-Yacamán // Surface Science. – 2000. – V. 447. – Issue 1-3. – P. 73-80.
8. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 22-33.
9. Nose, S. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble / S. Nose // Mol. Phys. – 1984. – V. 52. – P. 255-278.
10. Bertsch, G. Melting in clusters / G. Bertsch // Science – 1997. – V. 277. – N. 5332. – P. 1619.
11. Schmidt, M. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms / M. Schmidt et al // Phys. Rev. Lett. – 1998. – 79. – P.99-102.
12. Schmidt, M. Irregular variations in the melting point of size-selected clusters / M. Schmidt et al // Nature – 1998. – 393. – P.238-240.
13. Lai, S.L. Size-dependent melting properties of small thin particles: Nanocalorimetric measurement / S.L. Lai et al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 99-102.

УДК 532.6:541.8

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ К
ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК**

И.В. Гринева, В.В. Зубков, В.М. Самсонов
Тверской государственный университет,
170002, Тверь, Садовый пер., 35, samsonoff@inbox.ru

На основе метода функционала плотности проведены расчеты распределения плотности в равновесных леннард-джонсовских пленках. Расчеты проведены как для очень тонких адсорбционных слоев, так и для смачивающих слоев. Установлено, что профили плотности характеризуются наличием выраженных максимумов, которые свидетельствуют о высокой степени позиционной упорядоченности молекул в слое.

Обычно к методам функционала плотности (МФП) относят подходы позволяющие находить распределение плотности электронного газа в макроскопических телах и низкоразмерных системах на основе решения функционального интегрального уравнения для электронной плотности. Данная работа связана с развитием аналогичного в методологическом плане подхода, направленного, однако, на нахождение локальной плотности числа молекул (атомов) в исследуемой системе. Соответственно, следуя нашей работе [1], мы называем этот вариант МФП методом функционала атомной плотности (МФАП). В этом случае используются обычные соотношения статистической термодинамики применительно к неоднородным системам, вследствие чего, локальная плотность будет фигурировать под знаком интеграла. Разумеется, при переходе от объемных фаз к граничным слоям и низкоразмерным системам, т.е. к существенно неоднородным системам, трудности применения МФАП в значительной степени возрастают. Вместе с тем, в последние годы МФАП является одним из наиболее популярных методов изучения неоднородных систем [2-5].

Суть МФАП сводится к тому, что возможно полное и точное описание основного состояния системы через ее локальную плотность $\rho(\mathbf{r})$. Соответственно, большой потенциал $\Omega(\rho)$ системы или энергия Гельмгольца $F(\rho)$ рассматривается как функционал локальной плотности. Затем его варьированием находят основное уравнение для определения плотности основного равновесного состояния системы. При этом возможны различные приближения МФАП, связанные с тем или иным выбором выражения для энергии Гельмгольца (и, как следствие, для большого потенциала). Среди различных вариантов можно отметить МФАП в локальном приближении, в рамках которого получается интегральное уравнение, применяемое для описания слабо неоднородных

систем (например, «капля-пар»), и МФАП в приближении с весовыми множителями [3,4], приводящие к более сложным интегральным уравнениям, которые применимы для сильно неоднородных систем (например, слоям жидкости на подложке). Среди последних подходов, наиболее точно описывающих экспериментальные данные, является модифицированный метод Розенфельда, предложенный Янгом Ксин Ю и Джансхонг Ву [6]. Интегральное уравнение, полученное в рамках этого подхода, имеет следующий вид:

$$\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{k_B T} \frac{\delta F_{r,ex}}{\delta \rho} + \int_V d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') U_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \mu. \quad (1)$$

Здесь μ – химический потенциал системы, $U_{ext}(\mathbf{r})$ – потенциал внешнего поля, $F_{r,ex}$ – свободная энергия, связанная с системой жестких сфер, выраженная в терминах весовых плотностей [6], U_{att} – потенциал сил притяжения, Λ – длина волны де-Бройля.

Вариант МФАП с весовыми множителями позволяет исследовать поведение плотности в адсорбционных и смачивающих слоях на поверхности твердого адсорбента. Ранее [1] в качестве адсорбционного потенциала твердой поверхности использовался одночастичный потенциал

$$U(z) = \frac{2}{3} \pi \varepsilon_f \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \left\{ \frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} \right)^3 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right\}, \quad (2)$$

полученный одним из авторов [7] интегрированием потенциала Леннарда–Джонса по полупространству, занимаемому подложкой. Здесь z – координата, отвечающая направлению перпендикулярному поверхности подложки ($z=0$ отвечает поверхности адсорбента). $\varepsilon_s, \varepsilon_f$ – энергетические параметры парного потенциала для веществ, отвечающих подложке (адсорбенту) и пленке (адсорбату) соответственно. σ_s, σ_f – эффективные диаметры молекул подложки и пленки соответственно. При записи (2) было положено, что приведенная плотность числа молекул в подложке равны единице ($\rho_s^* = \rho_s \sigma_s^3$). Это допущение вполне адекватно, поскольку приведенная плотность леннарда-джонсовского флюида при температуре плавления равна 0.9, а приведенная плотность соответствующего кристалла равна 1.1 - 1.2. Следует также отметить, что при выводе (2) вместо обычно рекомендуемого соотношения [8]

$$\sigma_{sf} = (\sigma_s + \sigma_f) / 2 \quad (3)$$

использовалась в целях упрощения конечного выражения, среднее геометрическое

$$\sigma_{sf} = \sqrt{\sigma_s \sigma_f}. \quad (4)$$

Однако к настоящему времени мы убедились в том, что при заметном различии между σ_s и σ_f (в 1.5-2 раза) среднее арифметическое и среднее геометрическое могут существенно различаться. В связи с этим, в данной работе вместо выражения (4) использовалось соотношение (3). Тогда вместо потенциала (2) получим следующий одночастичный потенциал

$$U(z) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \varepsilon_f \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \rho_s \sigma_s^3 \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_s} \right)^3 \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right]. \quad (5)$$

Переходя к приведенным величинам $z^* = z/\sigma_f$, $U^*(z^*) = U(z^*)/kT$, и полагая $\rho_s \sigma_s^3 \ll 1$, получим

$$U^*(z^*) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\varepsilon_f}{kT} \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \frac{\sigma_f^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \frac{1}{z^{*9}} - \frac{1}{z^{*3}} \right]. \quad (6)$$

В дальнейшем в качестве параметра приведения будет также использоваться диаметр жесткой сферы d . Еще раз переопределяя координаты ($z/\sigma_f = (z/d)/(\sigma_f/d) = z^{**}/(\sigma_f/d)$), окончательно получим

$$U^*(z^{**}) = \frac{\pi}{3 \cdot 2^5} \frac{\varepsilon_f}{kT} \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_f}} \frac{\sigma_f^3}{\sigma_s^3} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \left[\frac{1}{15 \cdot 2^5} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_f} + 1 \right)^6 \frac{(\sigma_f/d)^9}{z^{**9}} - \frac{(\sigma_f/d)^3}{z^{**3}} \right]. \quad (7)$$

Данный потенциал позволяет изучить влияние характерных размеров атомов и их энергетических параметров на значения плотности в адсорбционном слое, а также определить, сколько монослоев может образоваться при заданных условиях. Ранее авторами статьи [9] был рассчитаны профили плотности в смачивающем слое с использованием потенциала, предложенного в работе [10] и имеющего следующий вид:

$$U(z) = \frac{12}{d^3} \varepsilon_f \sigma_f^3 \left\{ 5.326 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^9 - 2.348 \left(\frac{\sigma_f}{z} \right)^3 \right\}. \quad (8)$$

Данный потенциал, в отличие от потенциала (7), не позволяет оценить влияние параметров подложки на характеристики смачивающих и адсорбционных слоев.

Используя МФАП и потенциал (7) мы рассчитали распределения плотности в адсорбате. На структуру адсорбционного слоя заметное влияние оказывают относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_s/\varepsilon_f$ и линейный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s/\sigma_f$. Помимо параметров потенциалов в качестве управляющих параметров использовались относительное давление $s = p/p_s$ (p_s – давление насыщенного пара) и значение приведенной температуры $\tau = T/T_c$ (T_c – критическая температура). В результате вычислений было

установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности (см. рис. 1).

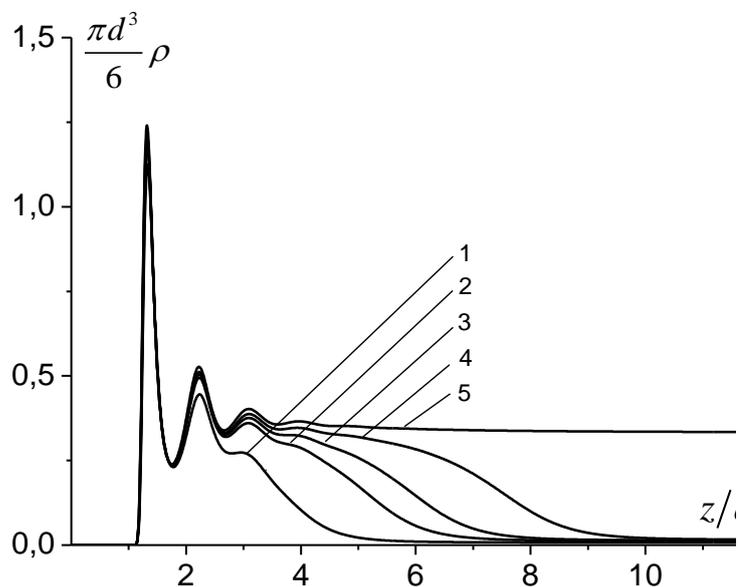


Рис. 1. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$ (ось z перпендикулярна подложке), $\epsilon_s^* = 72,3$, $\sigma_s^* = 2,2$, $\tau = 0,75$: 1) $s = 0,39$, 2) $s = 0,59$, 3) $s = 0,65$, 4) $s = 0,72$, 5) $s = 0,92$

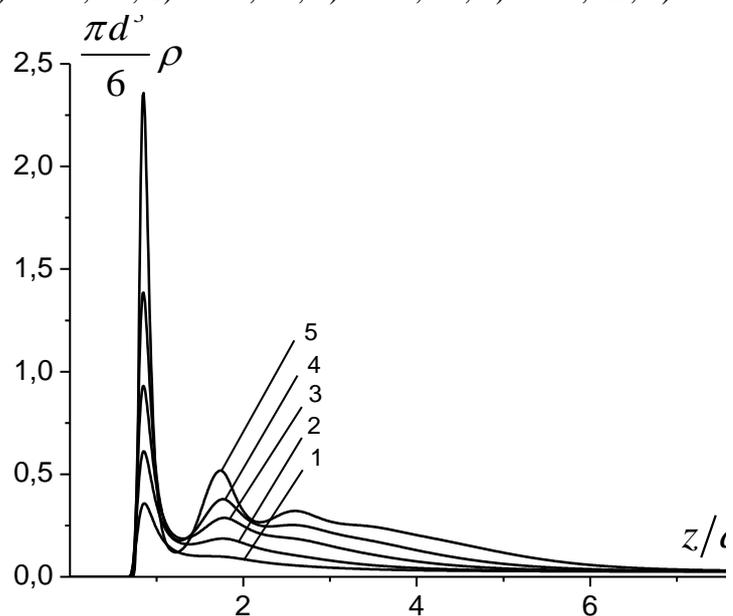


Рис. 2. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^{**} = z/d$, $\tau = 0,85$, $s = 0,7$, $\sigma_s^* = 1$: 1) $\epsilon_s^* = 30$, 2) $\epsilon_s^* = 10$, 3) $\epsilon_s^* = 5$, 4) $\epsilon_s^* = 3$, 5) $\epsilon_s^* = 2$

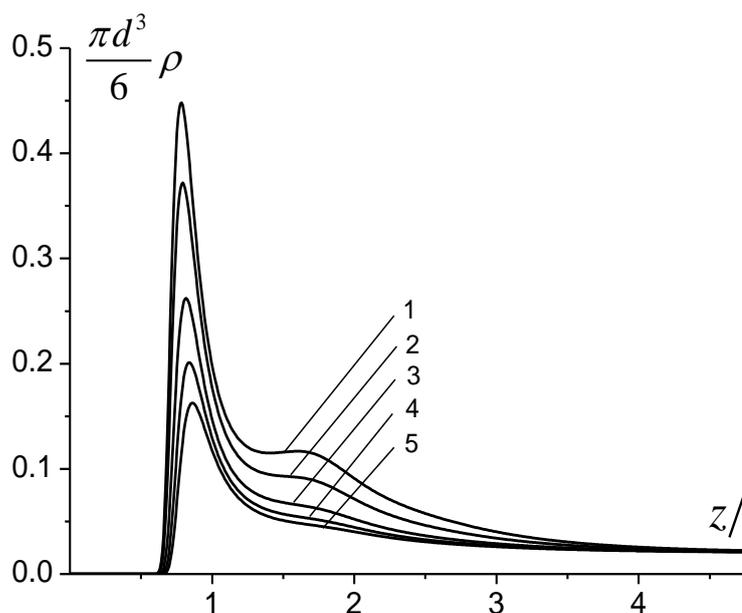


Рис. 3. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^* = z/d$, $\tau = 0,75$, $s = 0,83$, $\varepsilon_s^* = 1$: 1) $\sigma_s^* = 0,83$, 2) $\sigma_s^* = 0,85$, 3) $\sigma_s^* = 0,9$, 4) $\sigma_s^* = 0,95$, 5) $\sigma_s^* = 1$

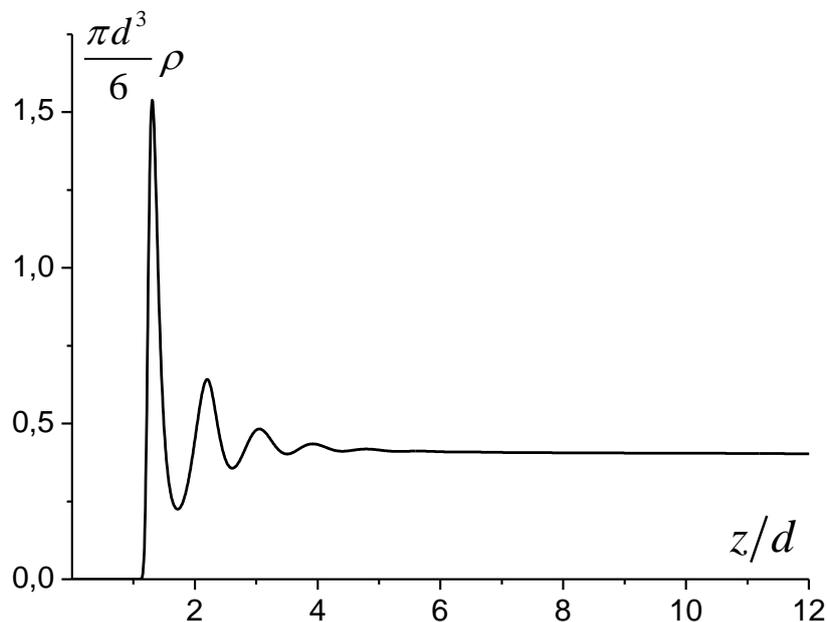


Рис. 4. Распределение приведенной плотности числа молекул $\eta = \pi d^3 \rho / 6$ по приведенной координате $z^* = z/d$, $\tau = 0,6$, $s = 1$

Иными словами, пленка имеет выраженную слоистую структуру, которая проявляется в резких пиках локальной плотности. Примечательно также, что при значении s , близком к единице, на твердой поверхности формируется пристенный полимолекулярный слой (смачивающий слой), для которого асимптотическое значение приведенной плотности равно 0.4.

Это значение близко к плотности массивной фазы леннард-джонсовского флюида при температурах, близких к температуре плавления. На рис. 2 и 3 представлены профили локальной плотности, отвечающие различным значениям относительного энергетического параметра подложки и относительного диаметра молекул подложки. Как видно из рис. 2, увеличение энергетического параметра адсорбента приводит к появлению второго пика на профиле плотности, т.е., как и следовало ожидать, способствует адсорбции. Аналогичный, но менее выраженный эффект дает уменьшение размера молекул подложки.

На рис. 4 представлены результаты, полученные с использованием потенциала (9) с фиксированными значениями параметров, который ранее применялся в работе [5]. Видно, что при правильном выборе соответствующих параметров нашего, более общего, потенциала результаты (кривая 5 на рис. 1 и рис. 4) хорошо согласуются друг с другом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00243-а и № 08-03-97511-р_центр_а).

Библиографический список

1. Самсонов, В.М. Квазитермодинамический подход к проблеме стабильности смачивающих слоев неполярных жидкостей / В.М. Самсонов, В.В. Зубков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 5. – С. 103-108.
2. Evans, R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in Fundamentals of inhomogeneous fluids Ed. D. Henderson / R. Evans. – New York: M. Dekker, 1992. – P. 85-175.
3. Tarazona, P. Free-energy density functional for hard spheres / P. Tarazona // Physical Review A. – 1985. – V. 31. – N. 4. – P. 2672-2679.
4. Denton, A.R. Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids / A.R. Denton, N.W. Ashcroft // Physical Review A. – 1989. – V. 39. – N. 9. – P. 4701-4708.
5. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, – № 2. – С. 164-171.
6. Yu, Y.-X. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory / Y.-X. Yu, J. Wu // Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 117. – N. 22. – P. 10156-10164.
7. Самсонов, В.М. Моделирование по методу Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60. – №3. – С. 401-408.
8. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. Bykov, T.V. Heterogeneous nucleation on mesoscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T.V. Bykov, X.C. Zeng // Journal of Chemical Physics. – V. 117. – N. 4. – P. 1854-1868.
10. Getta, T. Line tension between fluid phases and a substrate / T. Getta, S. Dietrich // Physical Review E. – 1985. – V. 57. – N. 1. – P. 655-670.

УДК 621:531.91

ПРОЦЕССЫ ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ В МИКРОКАНАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ И ПРОБЛЕМА ДОЛГОВЕЧНОСТИ КАТОДОВ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

В.Н. Гринюк, В.А. Созаев, А.В.Харитиди

Северо-Кавказский горно-металлургический институт,
362021, г. Владикавказ, ул. Космонавта Николаева, 44, sozaeff@mail.ru

На основе классической модели десорбции молекул в газовых объемах микроканальных структур оценено время, за которое на фотокатод будет адсорбирован мономолекулярный слой газа.

В ряде фотоэлектронных приборов в качестве [1-4] усилителя фототока часто используется микроканальная пластина [1-2]. В электронно-оптическом преобразователе (ЭОП) она в значительной мере защищает фотокатод (ФК) от бомбардировки положительными ионами и устраняет обратную оптическую связь со светящимся экраном. Целью настоящей работы было теоретически оценить оптимальные параметры техпроцессов изготовления в связи с характеристиками десорбции молекул остаточных газов в каналах МКП с применением интегральных преобразований и решении задач нахождения потоков молекул через МКП методом Штурма-Лиувилля.

Рассмотрим схематическую модель – электронно-оптического преобразователя (ЭОП) на рис. 1. Здесь V_e – суммарный объем пространства между экраном и выходом МКП, включая и объем каналов МКП.

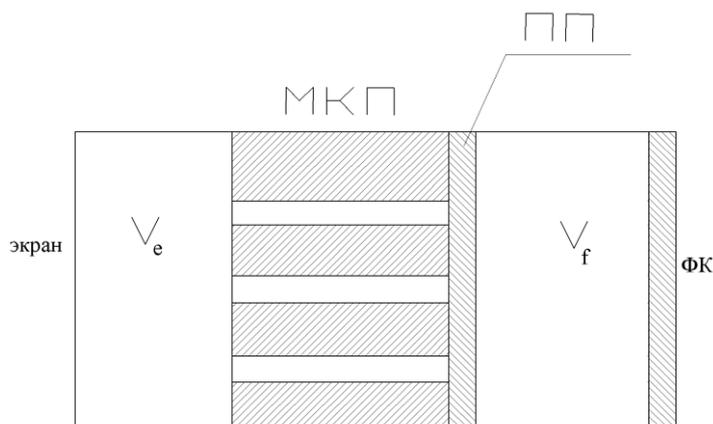


Рис.1 Схематическая модель электронно-оптического преобразователя (ЭОП)

Пусть V_f – объем пространства только между фотокатодом и прострельной пленкой (ПП), S_e – общая площадь всей внутренней поверхности ЭОП левее ПП (в основном, это общая внутренняя площадь

боковых поверхностей каналов МКП), S_f – площадь всей внутренней поверхности ЭОП правее пленки ПП.

Вначале предположим, что объем газа V_e полностью изолирован от объема V_f , т.е. молекулы газа не могут попасть из объема V_e в объем V_f и наоборот. Пусть M_e – полное число молекул в объеме V_e , а N_e – полное число молекул адсорбированных поверхностью каналов МКП. За время dt число молекул, адсорбированных каналами МКП на поверхности S_e определится как:

$$dN_e = qS_e V_e^{-1} (1 - N_e / S_e N_0) M_e dt - \tau^{-1} N_e dt. \quad (1)$$

Здесь коэффициент q – скорость адсорбции, τ – среднее время жизни адсорбированной молекулы, N_0 – число адсорбированных молекул газа на 1 м^2 , образующих мономолекулярный слой. Примем во внимание, что

$$N_e(t) + M_e(t) = N_0 S_e, \quad N_e(0) = N_0 S_e. \quad (2)$$

После интегрирования уравнения (1) получим

$$N_e(t) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_2 - 1} \exp[-qS_e V_e^{-1} (\alpha_1 - \alpha_2) t]}{\frac{1 - \alpha_1}{\alpha_2 - 1} \exp[-qS_e V_e^{-1} (\alpha_1 - \alpha_2) t]} N_0 S_e, \quad (3)$$

$$\alpha_1 = 1 + V_e (2qS_e \tau)^{-1} - \sqrt{V_e (2qS_e \tau)^{-1} [1 + V_e (4qS_e \tau - 1)]}, \quad (4)$$

$$\alpha_2 = 1 + V_e (2qS_e \tau)^{-1} + \sqrt{V_e (2qS_e \tau)^{-1} [1 + V_e (4qS_e \tau - 1)]}, \quad (5)$$

Постоянная времени t_e установления динамического равновесия определяется как

$$t_e = V_e [qS_e (\alpha_2 - \alpha_1)]^{-1}. \quad (6)$$

Причем равновесные величины могут быть определены как

$$\bar{N}_e = \alpha_1 N_0 S_e, \quad \bar{M}_e = (1 - \alpha_1) N_0 S_e. \quad (7)$$

Рассмотрим процесс диффузии из объема V_e в объем V_f только по одному каналу МКП. Пусть d – диаметр, l – длина канала МКП. Пусть до момента времени $t=0$ объем V_f был полностью изолирован от объема V_e перед экраном пленкой ПП, а n_e, n_f – равновесные концентрации газа в объемах V_e, V_f соответственно. В некоторый момент, близкий к $t=0$ появляется в пленке ПП дефект-пора, по месту совпадающей с отверстием канала МКП. Тогда в самом канале имеем в точке с координатой x в момент t концентрацию $n(x, t)$. Причем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > 0, \quad (8)$$

$$n|_{x=0} = n_e, \quad (9)$$

$$D \frac{\partial n}{\partial x} + h(n - n_f)|_{x=\ell} = 0, \quad (10)$$

$$n|_{t=0} = n_e. \quad (11)$$

Здесь h – скорость поверхностного поглощения газа на торце канала со стороны ПП, а D – коэффициент диффузии. Естественно принять, что $h = \nu$, $D = \nu d/3$, $\nu = \sqrt{8RT/\pi M}$ – средняя скорость движения молекул (R – универсальная газовая постоянная в Дж/кг·К), T – абсолютная температура. В этом случае условие (10) примет вид:

$$\frac{\partial n}{\partial x} + d^{-1}(n - n_f)|_{x=\ell} = 0. \quad (12)$$

Используем равенства (8), (11) с применением метода конечных интегральных преобразований, [3] введем неизвестную функцию $U(p, t)$:

$$U(p, t) = \int_0^{\ell} k(p, x)n(x, t) dx, \quad (13)$$

где $k(p, x)$ – ядро преобразования (13), которое мы найдем следующим образом. Умножим уравнение (8) на $\kappa(p, x)$ и проинтегрируем полученное равенство по x в интервале $(0, \ell)$. Получим выражение

$$\frac{\partial U(p, t)}{\partial t} - D \left[\kappa(p, x) \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} - \frac{\partial \kappa(p, x)}{\partial x} n(x, t) \right] \Big|_0^{\ell} + D \int_0^{\ell} \frac{\partial^2 \kappa(p, x)}{\partial x^2} n(x, t) dx \quad (14)$$

Выберем в качестве ядра $\kappa(p, x)$ решение задачи Штурма-Лиувилля

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \kappa(p_n, x)}{\partial x^2} = p_n^2 \kappa(p_n, x), 0 < x < \ell, \\ \kappa|_{x=0} = 0, \\ \frac{d\kappa}{dx} + d^{-1}\kappa|_{x=\ell} = 0. \end{cases} \quad (15)$$

Откуда следует, что

$$\kappa(p_n, x) = \sin p_n x, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (16)$$

где p_n – положительные корни уравнения

$$tg(p_n \ell) + p_n \ell = 0. \quad (17)$$

Подставив (9), (10), (16) в (14) получим, что искомая функция $U(p_n, t)$ должна удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{dU(p_n, t)}{dt} = D \left[p_n n_e - p_n^2 U(p_n, t) + \frac{\sin p_n \ell}{d} \right] \quad (18)$$

$$U(p_n, 0) = \frac{n_f}{p_n} (1 - \cos p_n \ell). \quad (19)$$

С учетом (19) получим

$$U(p_n, t) = \frac{n_f}{p_n} (1 - \cos p_n \ell) \exp(-Dp_n^2 t) + \frac{p_n n_e + d^{-1} n_e \sin p_n \ell}{p_n^2} [1 - \exp(-Dp_n^2 t)]. \quad (20)$$

Решение для функции $n(x, t)$ получим в виде ряда Фурье в системе собственных функций $\{\sin p_n x\}_n^\infty = 1$ при использовании метода Штурма-Лиувилля в соответствии с (15), что дает

$$n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \|k(p_n, \bullet)\|^{-2} U(p_n, t) \sin p_n x, \quad (21)$$

$$\|k(p_n, \bullet)\|^2 = \int_0^\ell \sin^2 p_n x dx = \frac{\ell}{2} + \frac{1}{2d(d^{-2} + p_n^2)}. \quad (22)$$

Нетрудно видеть, что положительные корни (17) найдутся из равенства

$$p_n = \frac{\pi}{2\ell} (2n-1) + \varepsilon_n, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (23)$$

где $\varepsilon_n > 0$, $\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_n = 0$, а величина постоянной времени найдется как

$$t_c^{(1)} = D^{-1} p_1^{-2} < 12(\nu d)^{-1} (\pi \ell)^{-2}. \quad (24)$$

Постоянная времени показывает время, через которое распределение концентраций $n(x, t)$ превращается в равновесное $n_p(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} n(x, t)$ и не зависящее от начального распределения при $t = 0$. Функцию $n_p(x)$ можно найти решая граничную задачу:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} = 0, \quad 0 < x < \ell, \quad (25)$$

$$n|_{x=0} = n_e, \quad \frac{dn}{dx} + \frac{n - n_f}{d} \Big|_{x=\ell} = 0. \quad (26)$$

При этом для потока молекул по каналу МКП получим формулу

$$Q = \frac{\nu d (n_e - n_f)}{3\ell (1 + d\ell^{-1})}. \quad (27)$$

Формула (27) аналогично классической при течении молекул Кнудсена при условии, что $d \ll \ell$ и длине свободного пробега молекул (случай бесконечно длинной трубы) и дает, что

$$Q_{\text{Кнудс}} = c \left(\frac{\ell}{d}\right) \frac{d}{3\ell} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} (n_e - n_f). \quad (28)$$

Представляет особенный интерес время t_γ , за которое на поверхности фотокатода адсорбируется хотя бы мономолекулярный слой газа, занявший какую-то γ часть его поверхности, так что, $N_f = S_f N_0$. Можно видеть, что $S_e \ll S_f$, так что при адсорбции изменение \bar{N}_e по (7) ничтожно мало. Учитывая это найдем приближенную формулу для величины t_γ следующим образом. Функции $N_e(t)$, $N_f(t)$, $M_e(t)$ и $M(t)$ в соответствии с (1) удовлетворяют системе уравнений

$$dN_e/dt = qS_eV_e^{-1}(1 - N_e/S_eN_0)M_e - \tau^{-1}N_e, \quad (29)$$

$$dN_f/dt = qS_fV_f^{-1}(1 - N_f/S_fN_0)M_e - \tau^{-1}N_f, \quad (30)$$

$$dN_f/dt + dM_f/dt = S_d w(V_e^{-1}M_e - V_f^{-1}M_e), \quad (31)$$

где S_d – общая площадь сечений отверстий в МКП, так что $S_d = \pi m d^2 / 4$, где m – число отверстий в МКП. Если постоянная $t_c^{(1)}$ времени (24) много меньше t_e и t_f получим

$$t_f = 0,5(V_f\tau)^{0,5}(qS_f)^{-0,5}. \quad (32)$$

Величина потока газа через трубки МКП из (28) равна

$$W = \nu d[3\ell(1 + d\ell^{-1})]^{-1}. \quad (33)$$

Величины N_e , M_e , M_f , N_f подчиняются закону сохранения числа молекул так что

$$M_e + N_e + M_f + N_f = N = const. \quad (34)$$

Итак, получим приближенную формулу для величины t_γ , предполагая, что $t_\gamma \ll t_e$ и $t_\gamma \ll t_f$. Можно видеть, во всех уравнениях (29)-(31) входит произведение $V_f^{-1}M_f$. Решая эти уравнения совместно,

избавимся от $V_f^{-1}M_f$. Получим $dN_e/dt = qS_eV_e^{-1}\left(1 - \frac{N_e}{S_eN_0}\right)\bar{M}_e - \tau^{-1}\bar{N}_e = -WS_dV_e^{-1}M_e$

или $M_e = \tau^{-1}\bar{N}_e\left[qS_eV_e^{-1}\left(1 - \bar{N}_e/S_eN_0\right) + WS_dV_e^{-1}\right]$.

В соответствии с (7) имеем $\alpha_1 = 1 - \sqrt{V_e/qS_e\tau}$, что при $V_e/qS_e\tau \ll 1$ дает формулу следующего вида

$$\tilde{M}_e = \frac{\bar{N}_eV_e}{\tau WS_d\left[1 + W^{-1}S_d^{-1}(V_eqS_e\tau^{-1})^{0,5}\right]}. \quad (35)$$

Наконец предполагая, что все молекулы, прошедшие из V_e в V_f за единицу времени, адсорбируются на поверхности S_f , получим

$$\frac{dN_e}{dt} = WS_dV_e^{-1}M_e = \frac{N_0S_e}{\tau\left[1 + W^{-1}S_d^{-1}(V_eqS_e\tau^{-1})^{0,5}\right]}. \quad (36)$$

Откуда время t_γ , за которое на фотокатоде адсорбируется мономолекулярный слой газа, занимающий γ часть его поверхности, найдется из равенства

$$t_\gamma = \gamma\tau S_f S_e^{-1}\left[1 + W^{-1}S_d^{-1}(V_eqS_e\tau^{-1})^{0,5}\right], \quad (37)$$

где τ – среднее время существования адсорбированной молекулы; q – скорость адсорбции молекулы. Для практических выводов влияния адсорбции на качество фотокатода надо оценить коэффициенты q и τ в (37). Известно, что при давлении газа в ЭОП порядке 10^{-7} мм рт.ст фотокатод выходит из строя за 0,5 часа, при этом будем считать, что его

поверхность на 10 % покрывается мономолекулярным слоем газа. Имеем

$$dN_f/dt = qS_f n(1 - N_f/S_f N_0) - \tau^{-1} N_f, \quad (38)$$

где n – концентрация газа при давлении $p = 10^{-7}$ мм рт.ст., причем $n = P(kT)^{-1}$, k – постоянная Больцмана. Можно предположить, что $1 - N_f/S_f N_0 \geq 0.9$. Решая дифференциальное уравнение (38) получим

$$N_f = \tau q n S_f [1 - \exp(-t_0/\tau)]. \quad (39)$$

Откуда

$$q = \frac{0,1N_0}{\tau n [1 - \exp(-t_0/\tau)]}. \quad (40)$$

Учитывая, что $t_0/\tau \ll 1$ получим

$$q = 0,1N_0/nt_0 \cong 0,14 \text{ мс}^{-1}. \quad (41)$$

Оценим величину τ . Из [5] следует, что $\tau = \tau_0 \exp(E_g/RT)$, где E_g – энергия десорбции. При $E_g \leq 25$ ккал/моль с прогревом идеально ровных поверхностей до 400 °С достигается десорбция на 100%. С учетом того, что МКП имеет идеально развитую поверхность каналов и, что прибор прогревается до 400-420 °С, примем $E_g \cong 27$ ккал/моль. Подстановка выбранных численных значений величин в (37) дает $t_\gamma \cong 4,2$ месяца [4]. Реальное значение t_γ может быть несколько больше, что уточнит опытное нахождение этой величины.

В любом случае можно сделать вывод: для увеличения t_γ и, следовательно, продления времени жизни фотокатода необходимо, либо тщательное вакуумное обезгаживание прибора в режиме данных техпроцесса, либо изготовление (покрытие) внутренней части конструктивных элементов материалом, обладающим возможно большим значением E_g .

Библиографический список

1. Берковский, А.Г. Преобразователи изображений с электрическими выводами информации (позитронно-чувствительные детекторы). / А.Г. Берковский // ВИНТИ. Итоги науки и техники, сер. Электроника. – 1983. – Т. 15. – С. 38-72.
2. Алкацева, Т.Д. Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: автореферат дис. ... к.т.н.: 05.27.02 / Алкацева Татьяна Даниловна. – Владикавказ: СКГМИ, 1999. – 27 с.
3. Кошляков, Н.С. Уравнения в частных производных математической физики. / Н.С. Кошляков, Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов. – М.: Физматгиз, 1970. – 710 с.
4. Гринюк, В.Н. О процессах десорбции молекул в каналах МКП в связи с проблемой долговечности катодов фотоэлектронных устройств / В.Н. Гринюк, В.А. Созаев // Материалы Международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: КБГУ. – 2009. – С.177-178.
5. Майсен, Л. Технология тонких пленок / Л. Майсен, Р. Гленг. – Нью-Йорк, Москва: Мир, 1977. – 664 с.

УДК 539.25+620.187

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА НА СЛЮДЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков., А.Н. Базулев, А.С. Антонов
*Тверской государственной университет,
170002, Тверь, Садовый пер., 35, nsdobnyakov@mail.ru*

В данной работе проведено исследование поверхности тонких металлических пленок золота на диэлектрической подложке (слюде) с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ. Определены характерные линейные размеры рельефа поверхности объектов (впадин и выступов), а также фрактальная размерность гетероструктур.

Введение

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Получать такие пленки можно различными способами. Главное условие - технологический процесс должен осуществляться в условиях, далеких от равновесия.

Во-первых, для обеспечения неравновесных условий при получении пленок используется, специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе и с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [1].

Во-вторых, исследуется возможность влияния на структуру получаемых пленок с помощью различных температурных режимов на поверхности подложки. Оба подхода оказываются достаточно эффективными для получения наноразмерных пленок с фрактальной структурой. Необходимо отметить существующую зависимость между структурой и морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами.

Описание эксперимента

В нашей работе объектом исследования на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» был выбран образец «золото на слюде». Известно, что одним из недостатков СТМ является ограничение на

проводимость образцов. Так как слюда является хорошим изолятором, то получение адекватных результатов морфологии поверхности образца в данном случае невозможно. Эта проблема решается с помощью технологии вакуумного напыления. Технология напыления основана на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на поверхность образцов и их конденсации в условиях вакуума (10^{-1} - 10^{-7} Па). Данный процесс включает несколько стадий: переход напыляемого вещества или материала из конденсированной фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к поверхности изделия, их конденсацию на поверхности, образование и рост зародышей, формирование пленки. Принципиально возможны и реализуемы на практике два механизма конденсации молекулярных пучков испаренных веществ на различных подложках: пар-кристалл (ПК) и пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Если реализуется механизм ПК, то частицы, конденсирующиеся на начальных стадиях испарения навески, имеют кристаллическое строение, и в дальнейшем формируется только кристаллическая пленка. Механизм ПЖК проявляется в том, что образование конденсированной фазы на подложке начинается с появления на ней жидкой фазы в виде капель, которые длительное время существуют на поверхности, после чего начинается процесс кристаллизации. Механизмы кристаллизации определяют различные типы формирования и роста пленки из паровой фазы, что, в конечном счете, определяет свойства пленок [2]. Для напыления золота на образец слюды наиболее оптимальным является механизм пар-кристалл (ПК) [3]. Данная процедура, во-первых, увеличивает проводимость образца, что дает возможность исследовать его на СТМ, а во-вторых, предотвратит появления окисла на поверхности, что даст хорошую повторяемость результатов с минимальным количеством паразитных артефактов.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования $0,19 \times 0,19$ мкм). При анализе поверхности подложки на наноуровне установлено, что ее структурные образования расположены равномерно и имеют размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы 100 нм во всех направлениях, т.е. относятся к наноструктурным образованиям (характерный размер порядка 40 нм). Толщина пленки варьируется в широких пределах: на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По оценке, глубина впадин лежит в пределах 30 нм, а высота пиков не превышает 60 нм.

Метод напыления в вакууме позволяет создать общую структурную модель проводящих покрытий, с помощью которой можно будет

направленно создавать пленки с заданным комплексом свойств, а также разрабатывать новые методы нанесения золота на различные поверхности. Использование методов туннельной микроскопии позволяет изучать свойства поверхностей, полученных с помощью вакуумного напыления, в частности, структуру покрытий. Отметим также, что в настоящее время метод туннельной микроскопии находит все более широкое применение для определения линейных размеров микронных и наноразмерных структур, которые находят свое применение в производстве элементной базы современной электроники [4-7], а также является одним из тестовых методов качества поверхности образцов. С практической точки зрения, кроме высокой точности при получении трехмерных изображений поверхности, главным достоинством туннельной микроскопии является возможность оперативного контроля изделий без их разрушения, поскольку измерения не требуют специальной подготовки образца и могут проводить в воздухе, или какой либо другой среде, в течение нескольких минут. Контроль геометрических параметров наночастиц с размерами до 100 нм имеет большое значение для обеспечения определенных свойств кластерных материалов на их основе. При использовании сканирующего туннельного микроскопа для такого контроля необходимо существенное повышение требований к его характеристикам, что обусловлено, прежде всего, массовым характером производимых измерений.

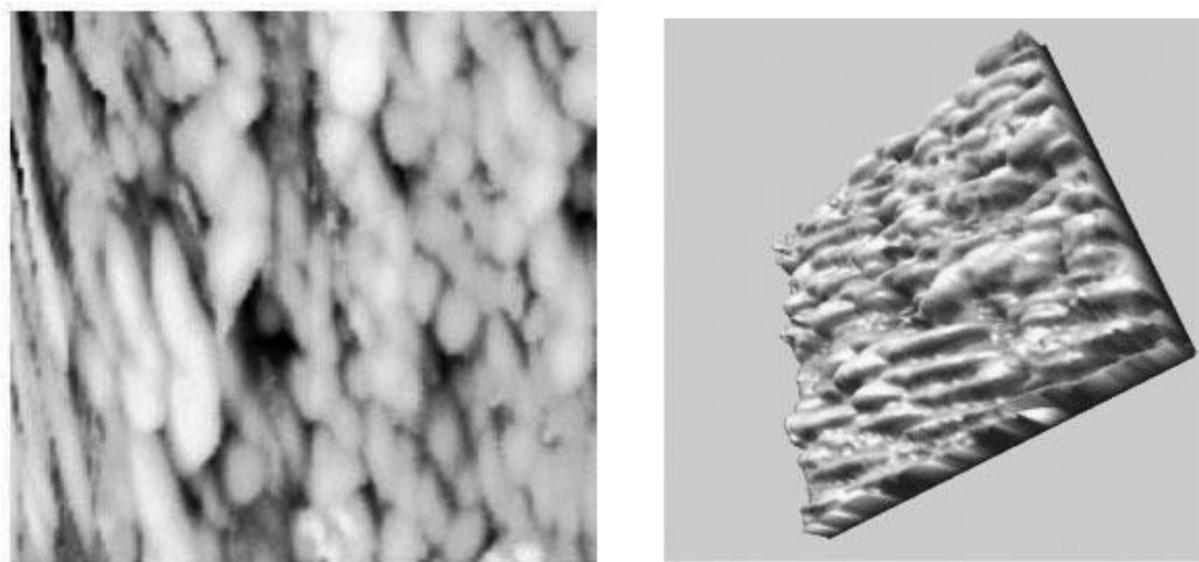


Рис. 1. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования 0,19x0,19 мкм, левый рисунок – вид сверху, правый рисунок – вид сбоку)

Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразую-

щим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [8]. При этом ряд теоретических и экспериментальных исследований по изучению физических свойств поверхностей с различной геометрией шероховатости, включая сложные фрактальные системы, показывает, что сильно флуктуирующие поля в масштабно–самоподобных объектах (например, фрактальные кластеры наночастиц благородных металлов) могут значительно превышать внешнее возбуждающее поле [9], а значит влиять на свойства самой поверхности. Поэтому возникает необходимость в детальном изучении фрактальной структуры кластеров, а также ее влияния на физические свойства этих поверхностей.

В основу фрактального анализа микроструктур изучаемых объектов была положена процедура представления их плоских электронных изображений в виде конечного дискретного множества простых элементов. Кроме того, учитывалось изменение рельефа поверхности. Анализ изображений проводился по методике, изложенной в работах [10,11]. В [10] для расчета фрактальной размерности кластеров, образующихся в процессе роста пленок при различных температурах подложки и скорости напыления золота, полученные АСМ или СТМ изображения морфологии поверхности покрывались двухмерной решеткой аналогичной размерности. При этом поверхность представлялась в виде системы двух уровней: нижнего («пусто») и верхнего («занято»). Ячейка решетки считается занятой, если высота в соответствующей точке снимка больше среднего значения, в противном случае ячейка решетки считается свободной. Занятые ячейки либо изолированы друг от друга, либо образуют группы (кластеры), состоящие из ближайших соседей. Фактически соприкасающиеся элементы определенной яркости образуют структурные объекты – кластеры. Яркость того или иного элемента изображения свидетельствует о принадлежности или непринадлежности этого элемента к исследуемому кластеру (см. рис. 3). После ввода границ области находился центр масс кластера, а после покрытия исследуемой области квадратами различного размера с центром в центре масс кластера, производился подсчет числа элементов, принадлежащих кластеру, внутри каждого квадрата. Таким образом, формируются кластеры, структура которых определяется взаимным расположением занятых ячеек. Описанный метод определения фрактальной размерности был модифицирован в соответствии с [11], поскольку нами учитывалось изменение рельефа (высоты поверхности), что является своего рода аналогом метода триангуляции [12].

Для характеристики основного свойства фрактальных объектов - самоподобия их внутренней структуры, можно ввести понятие фрактальной размерностью D_f , определяемой из соотношения:

$$N = (R/a)^{D_f}, \quad (1)$$

где N - число частиц в кластере, R - линейный размер кластера, a - размер частиц, из которых состоит кластер. Если структура объекта самоподобна, то график зависимости натурального логарифма числа частиц от натурального логарифма размера объекта будет линейной [12-14], а тангенс угла наклона определяет фрактальную размерность. Таким образом, изучение рельефа поверхности для системы кластеров и для каждого кластера в отдельности позволяет установить является ли структура фрактальной. В конечном итоге мы получаем таблицу данных о распределении элементов по квадратам разных размеров и точечный график зависимости логарифма числа частиц внутри данного квадрата от логарифма его линейного размера. Для образца «золото на слюде» (см. СТМ изображение рис. 2) нами было проведено исследование поверхности и отдельных образований покрытия с точки зрения обнаружения фрактальной структуры.

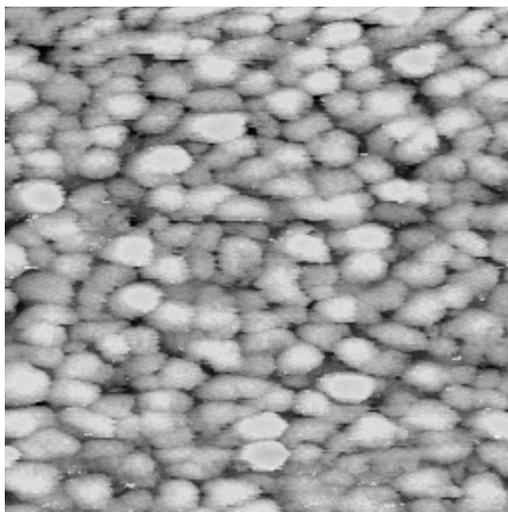


Рис. 2. Результат сканирования рельефа образца «золото на слюде» (размер области сканирования 0,2x0,2 мкм) для изучения фрактальной структуры покрытия

На рис. 3 приведен график зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа частиц от размера кластера для всей поверхности образца, полученный с помощью метода вложенных квадратов. Для изучения наличия фрактальной структуры у отдельных объектов изображение разбивалось сеткой квадратов равной площади и к каждой области в отдельности применялся метод вложенных квадратов. Анализ полученных зависимостей показывает, что для поверхности в целом наблюдается линейная зависимость, и следовательно, структура поверхности является фрактальной. Для описания системы фрактальных кластеров недостаточно определить фрактальную размерность какого-либо кластера в отдельности.

Также для изучения структуры используют построение гистограммы

вероятности обнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью на определенных участках поверхности (см. рис. 4) позволяет провести анализ распределения отдельных фрагментов покрытия по фрактальной размерности, а также установить величину фрактальной размерности, преобладающей для данной поверхности. Для поверхности нашего образца наиболее вероятное значение фрактальной размерности лежит в диапазоне $2,25 \leq D_f \leq 2,50$.

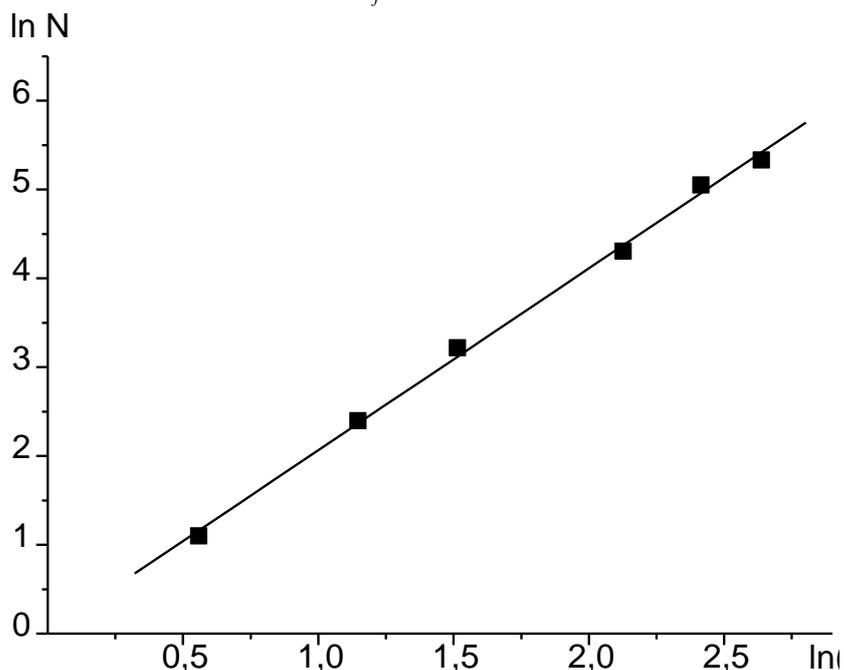


Рис. 3. Зависимость числа частиц от приведенного размера $R^* = R/a$ кластера для всей поверхности образца. Фрактальная размерность для исследуемого образца $D_f = 2,09 \pm 0,01$

Отметим также, что результаты работы [10] не обнаруживают самоподобия для всей поверхности исследуемых образцов, однако для отдельных кластеров фрактальная структура обнаруживается. Примечательно, что для всех исследованных в [10] образцов фрактальная размерность профиля $D_L \leq 1,9$. При этом по нашим оценкам, на поверхности исследуемого образца были обнаружены кластеры с максимальной размерностью $D_f \approx 2,9$. Таким образом, полученные результаты в целом удовлетворяют уравнению связи фрактальной размерности профиля и поверхности [11, 12]:

$$D_L = D_f - 1. \quad (2)$$

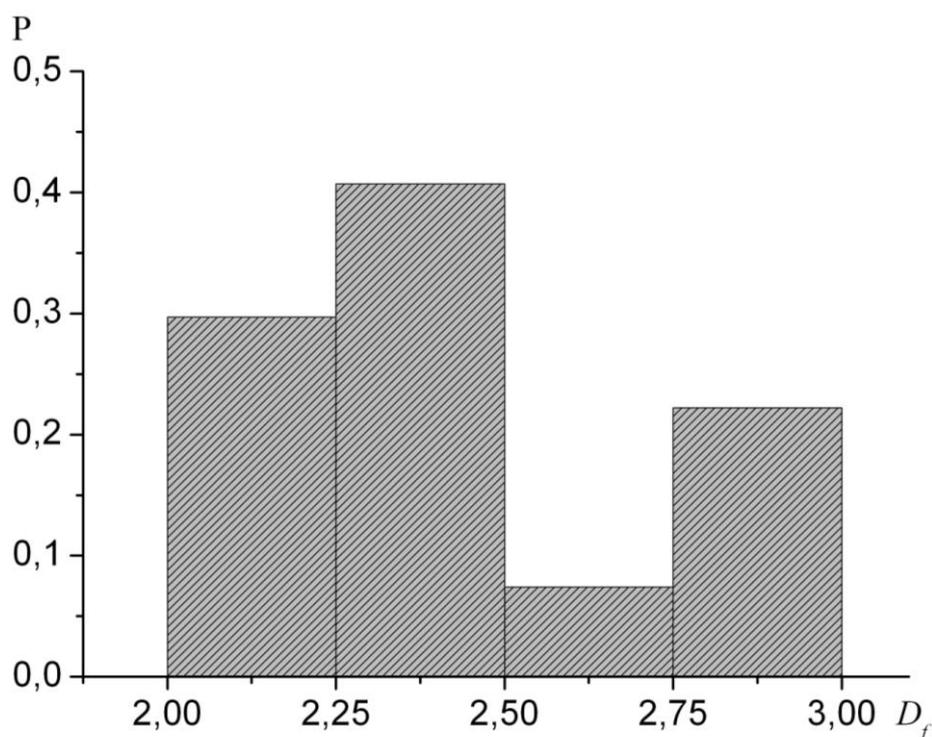


Рис. 4. Распределение вероятности P обнаружения на поверхности исследуемого образца кластеров с определенной фрактальной размерностью

Заключение

В результате проведенного исследования показано, что напыление тонких металлических пленок золота на диэлектрической подложке (слюде) позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе со сканирующим зондовым микроскопом в режиме СТМ. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов поверхности размером менее 100 нм. На примере образца «золото на слюде» нами определены линейные размеры отдельных объектов поверхности (впадин и пиков) и исследованы отдельные участки поверхности на наличие фрактальных структур. Установлено, что система кластеров на поверхности исследуемого нами образца является фрактальной. Кроме того, для каждого кластера в отдельности зависимость натурального логарифма частиц от натурального логарифма размера кластера близка к линейной, что позволяет в целом считать структуру отдельных кластеров фрактальной. Таким образом, имея возможность сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой. Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок),

плотность структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а). Авторы выражают благодарность сотрудникам АНО «ИНАТ МФК» и лично директору Ананяну М.А. за предоставленные образцы.

Библиографический список

1. Серов, И.Н. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой / И.Н. Серов, Г.Н. Лукьянов, Г.Н. Марголин и др. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
2. Комник, Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
3. Костржицкий, А.И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий и др. – М.: Машиностроение, 1991. – 176 с.
4. Драгунов, В.П. Основы нанoeлектроники / В.П. Драгунов и др. – М.: Физматкнига, 2006. – 496 с.
5. Антоненко, С.В. Синтез углеродных нанотрубок методом токового отжига графитовой бумаги / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Приборы и техника эксперимента. – 2007. – Т. 50. – № 4. – С. 123-124.
6. Антоненко, С.В. Электрофизические свойства углеродных пленок, содержащих многостенные нанотрубки / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. – № 1. – С. 227-229.
7. Антоненко, С.В. Различные вариации углерода и их применение. Новые углеродные нанообъекты / С.В. Антоненко, О.С. Малиновская, С.Н. Мальцев // Нанотехника. – 2007. – № 3 (11). – С. 8-14.
8. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 156 с.
9. Шалаев, В.М. Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, гигантское комбинационное рассеяние на примесях) / В.М. Шалаев, М.И. Штокман // ЖЭТФ. – 1987. – Т. 92. – № 2. – С. 509-521.
10. Белко, А.В. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки / А.В. Белко, А.В. Никитин, Н.Д. Стрекаль, А.Е. Герман // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – №5. – С. 11-15.
11. Торхов, Н.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе / Н.А. Торхов, В.Г. Божков, И.В. Ивонин, В.А. Новиков // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 38-47.
12. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М: Мир, 1991. – 260 с.
13. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. – М.: Институт компьютерных исследований. 2002. – 656 с.
14. Кроновер, Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах / Р.М. Кроновер. – М.: Постмаркет. 2000. – 350 с.

УДК 539.216.2:537.311.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.В. Измайлов, М.В. Новоселова

*Тверской государственной технической университет,
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 26, iz2v@tvcom.ru*

Описаны результаты сравнительных испытаний механической прочности пленок на поверхности различных металлических электроконтактных материалов при комнатной температуре.

Поверхность любых металлов покрыта поверхностными пленками (адсорбированными и хемисорбированными слоями кислорода, водяных паров; тонкими пассивирующими пленками; относительно толстыми оксидными или сульфидными пленками потускнения и др.), влияющими на эксплуатационные свойства электрического контакта. Проблема поверхностных пленок особенно важна в сильноточных контактах, так как при повышенных температурах скорость образования и толщина поверхностных пленок увеличивается порой до полной потери проводимости контакта. В то же время роль поверхностных слоев не всегда однозначно отрицательна. Например, в скользящих электрических контактах оксидные пленки играют двойную роль: с одной стороны, могут существенно снижать контактную электропроводность, с другой, уменьшать трение в контакте. Разрушение поверхностных пленок существенно влияет на работоспособность электрических контактов различного назначения. Это влияние обуславливает необходимость изучения условий механического и электрического разрушения поверхностных пленок.

Установка для исследования разрушения поверхностных пленок

Необходимым условием разрушения хрупких поверхностных пленок на металлических материалах является наличие пластических деформаций подложки (металла). При упругой деформации за счет малой толщины и достаточно прочной адгезии пленок к металлам разрушения пленок не происходит, так как при упругой деформации не происходит увеличения поверхности, покрытой пленками («растекания» поверхности).

Для экспериментального определения механических нагрузок разрушения поверхностных пленок использовался прибор, принципиальная схема которого приведена на рис. 1. Плоский исследуемый образец 1 крепится в массивном металлическом держателе 7, снабженном электронагревателем 6. Температура исследуемого образца автоматически поддерживается на заданном уровне с точностью ± 5 °С при

помощи потенциометра и термопары 8. С поверхностью образца контактирует тороидальный зонд 9 из проволоки диаметром 0,9 мм в виде петли с внешним радиусом 3 мм. Материал зонда – сплав ПдВ20 (80 % Pd, 20 % W) – достаточно твердый, чтобы не деформироваться пластически при контактировании, и достаточно стойкий к потускнению. Зонд прикреплен к плоской пружине 2, расположенной на ползуне 4, перемещающемся вертикально при помощи винта 3. Нормальную нагрузку на зонд задают разновесами. Зонд с помещенными на него разновесами плавно приводится в контакт с образцом поворотом эксцентрика 5. Момент механического разрушения поверхностной пленки фиксируется по величине разности потенциалов между зондом и образцом.

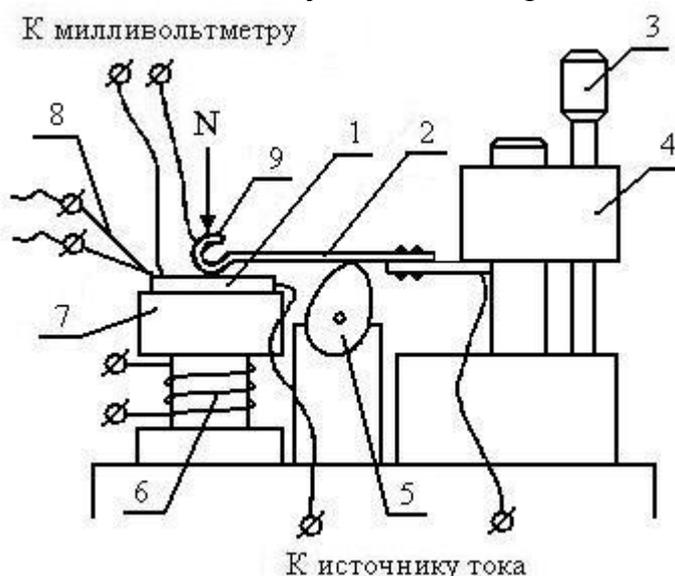


Рис. 1. Схема установки для исследования разрушения поверхностных слоев

Методика проведения экспериментов

Были исследованы две группы электроконтактных материалов. Первая группа представляет собой металлы с высокой твердостью: молибден, вольфрам, хром. Порошки данных металлов обычно используют для изготовления композиционных электроконтактных материалов с высокой механической прочностью. Вторая группа включает в себя традиционные широко используемые электроконтактные материалы: медь, серебро, латунь ЛС59-1 (60 % Cu, 18 % Zn, 2 % Pb), технический алюминий, алюминиевый сплав АД31 (2 % Mg, 0,5 % Si).

Предварительно очищенные образцы окисляли непосредственно на установке при температурах от 20 до 150 °С не менее 4 часов. Верхний предел температур соответствует максимальной рабочей температуре, допускаемой стандартами для электрических аппаратов [1].

Механическое разрушение пленок исследовали при комнатной температуре, нагружая контакт разновесами при напряжении на

разомкнутом контакте 20 мВ (для исключения электрического пробоя пленки [2]). При этом наблюдали следующие случаи: 1) разность потенциалов оставалась равной 20 мВ (как на разомкнутом контакте), что свидетельствует о полной сохранности пленки; 2) разность потенциалов уменьшалась в 1,5 - 2 раза и в дальнейшем возрастала до 20 мВ; 3) разность потенциалов падала необратимо на 1 - 2 порядка. В первых двух случаях пленка считалась неразрушенной, в последнем случае – механически разрушенной.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики с определением зависимости вероятности механического разрушения пленки P (отношение числа разрушений пленки к числу нагружений) от нормальной нагрузки N . При каждой нагрузке проводили не менее 20 нагружений, каждый раз в новой точке.

Результаты экспериментов и обсуждение

Типичные зависимости вероятности механического разрушения пленки от нормальной нагрузки $P(N)$ изображены на рис. 2 на примере молибденовых образцов с окисными пленками, полученными при различных температуре и времени окисления. Зависимости $P(N)$ для исследуемых материалов в интервале $P = 0,1 \div 0,9$ хорошо аппроксимируются формулой

$$P(N) = \exp\{-\exp[-(a \cdot N + b)]\},$$

где a и b – числовые коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов.

Результаты экспериментов для первой группы материалов сведены в таблицу 1, где приведены значения нагрузок на зонд, при которых вероятность разрушения поверхностных пленок составляет 50 %.

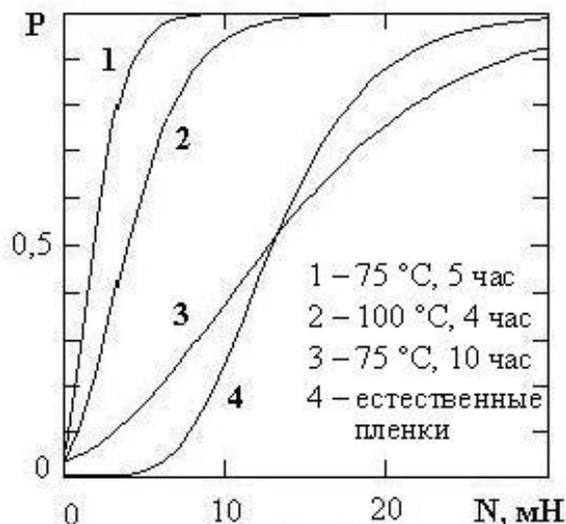


Рис. 2. Вероятность разрушения пленок на образцах из Мо

Естественные пленки (см. табл. 1) представляют собой поверхностные слои, образовавшиеся на образцах в обычных лабораторных условиях в течение нескольких месяцев без поддержания на каком-либо определенной уровне температуры, состава атмосферы, влажности и т.п. Механическая прочность естественных пленок на молибдене Mo и вольфраме W практически одинакова. Наиболее вероятная нагрузка их разрушения составляет 12 - 13 мН.

Таблица 1. Нагрузка 50 % вероятности разрушения поверхностных пленок

Металл	Условия окисления		N, мН при P = 50 %	Металл	Условия окисления		N, мН при P = 50 %
	Время t	T, °C			Время t	T, °C	
W	Естественные пленки		12,0	Mo	Естественные пленки		13,0
	12 дней	20	7,0		5 часов	75	2,5
	21 день	20	11,5		4 часа	100	4,5
	8 часов	75	12,0		10 часов	75	12,5
Cr	8 дней	20	21,0	Cr	5 часов	100	29,0

Для пленок, полученных в контролируемых условиях, при увеличении времени окисления прочность пленки (нагрузка 50 % вероятности разрушения) возрастает. У вольфрамовых образцов при увеличении времени окисления примерно в 2 раза при температуре T = 20 °C прочность возрастает в 1,5 раза и приближается к прочности естественных пленок. При увеличении времени окисления молибденовых образцов в 2 раза при T = 75 °C прочность пленки возрастает 5 раз и также достигает прочности естественных пленок.

При одинаковых условиях окисления самые прочные оксидные пленки на хроме Cr. Наиболее вероятная нагрузка разрушения пленок на хромовых образцах в 3 раза больше, чем на вольфрамовых, и примерно в 6,5 раз больше, чем на молибденовых образцах.

Результаты экспериментов для второй группы металлов приведены в таблице 2. Образцы данных материалов окислялись в течение 5 часов. За это время происходит основное увеличение толщины пленок, в дальнейшем скорость роста незначительна [3, 4]. Наряду с нагрузками пятидесятипроцентной вероятности разрушения пленок в таблице приведены для сравнения нагрузки 90 % вероятности разрушения.

Из сравнения экспериментальных данных следует, что наименее прочные поверхностные пленки на серебре. Непрочные пленки на меди и латуни при температуре окисления 20 °C.

Оксидные пленки на алюминии и алюминиевом сплаве АД31 по прочности практически одинаковы и в основном прочнее, чем на меди и латуни. Нагрузка 50 % вероятности их разрушения достигает 28 мН. При

температуре 150 °С прочность пленки на алюминии равна прочности пленки на меди.

При увеличении температуры окисления прочность пленок на латуни и, особенно, на меди возрастает, на алюминии и алюминиевом сплаве АД31 несколько уменьшается.

Таблица 2. Нагрузки 50 % и 90 % вероятности разрушения окисных пленок

Металл	T, °С	N, мН при P = 50 %	N, мН при P = 90 %	Металл	T, °С	N, мН при P = 50 %	N, мН при P = 90 %
Медь	20	0,4	1,7	Латунь ЛС59-1	20	0,3	1,1
	50	0,4	1,7		50	2,2	8,2
	100	1,0	3,5		100	2,0	8,2
	150	7,5	25,0		150	2,5	8,0
Серебро	20	0,11	0,81	Алюминий и сплав АД31	20	28,0	60,0
	50	0,30	0,67		50	18,0	60,0
	100	0,24	0,67		100	12,5	32,0
					150	7,5	25,0

Объяснением полученных результатов могут служить данные по толщине пленок (табл. 3). При этом надо иметь в виду следующее обстоятельство. Толщины пленок, образующихся на металлах при указанных температурах, достаточно малы, поэтому измерение их представляет непростую задачу. По этой причине в данной работе толщину поверхностных пленок оценивали несколькими способами, основанными на различных физических механизмах: эллипсометрии (ЭМ) (измерения выполнены на лазерном эллипсометре с длиной волны монохроматического излучения 0,63 мкм), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Последние два способа позволяют определить кроме толщины также и состав поверхностных пленок. При этом толщина поверхностных пленок определялась с помощью распыления поверхностных слоев ионной бомбардировкой с известной скоростью распыления. По скорости распыления и времени до практического исчезновения кислорода в спектре оценивали толщину оксидной пленки.

Полученные данные по толщинам пленок на меди (см. табл. 3) несколько выше, чем известные из литературы [5]. В этой работе авторы предлагают ориентировочно считать, что толщина пленки в ангстремах примерно равна температуре окисления в градусах Цельсия. В то же время в работе [6] сообщается, что при 150 °С толщина пленки на меди примерно 150 нм, а при 100 °С – примерно 30 нм. Такое расхождение в литературных данных еще раз подтверждает необходимость более тщательного

измерения толщины пленок на металлах в зависимости от конкретных условий окисления.

Данные для алюминия в общем согласуются с приведенными в работе [7] толщинами пленок при комнатной температуре: 3 ÷ 4 нм в сухом кислороде, 4 ÷ 6 нм во влажном.

Следует попутно отметить обогащение поверхностных слоев сплавов легирующими элементами при повышенных температурах. Так, на поверхности латуни при увеличении температуры окисления увеличивается концентрация цинка, а на поверхности сплава АД31 при температуре 150 °С появляются следы магния.

При увеличении температуры с 20 до 150 °С толщина пленки на меди возрастает более чем в 50 раз, а на алюминии – примерно в 3 раза. Можно предположить, что при повышенных температурах, когда скорость окисления выше, аморфные пленки на алюминии рыхлые и менее прочные, чем при более низких температурах.

Таблица 3. Толщина d и состав поверхностных пленок

Металл	d , нм и состав при температуре окисления			
	20 °С	50 °С	100 °С	150 °С
Медь	2,0 (ЭМ)	10,0 (ЭМ)	44,0 (ЭМ) 35,0 ÷ 50,0 (ОЭС)	110,0 (ЭМ)
	Cu_2O ; Cu_2S (РФЭС)			
Латунь ЛС59-1	1,0 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 2/1$ (РФЭС)	1,5 (ЭМ) -	13,0 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 1/1$ (РФЭС)	16,5 (ЭМ) $Cu_2O/ZnO = 2/5$ (РФЭС)
	Алюминий	3,0 (ЭМ) Al_2O_3 (ОЭС)	-	4,5 ÷ 6,5 (ЭМ) 7,5 (ОЭС)
Al_2O_3 (ОЭС)				
Алюминиевый сплав АД31	3,0 (ЭМ) Al_2O_3 (ОЭС)	-	7,5 ÷ 8,0 (ЭМ) 8,0 (ОЭС)	7,5 ÷ 8,0 (ЭМ) 9,0 (ОЭС)
	Al_2O_3 (ОЭС)			

Из анализа зависимостей $P(N)$ следует, что условия окисления значительно влияют на механические свойства образующихся поверхностных пленок. Увеличение температуры и времени окисления вызывает возрастание прочности пленок, что может быть связано в первую очередь с увеличением их толщины. Эти закономерности следует учитывать при выборе материала для конкретных электроконтактных устройств и конкретных условий их эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-00179-а).

Библиографический список

1. Справочник по расчету и конструированию контактных частей сильноточных электрических аппаратов / Под ред. В.В. Афанасьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1988. – 384 с.
2. Хольм, Р. Электрические контакты / Р. Хольм. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 464 с.
3. Дзекцер, Н.Н. Многоамперные контактные соединения / Н.Н. Дзекцер, Ю.С. Висленев. – Л.: Энергоатомиздат, 1987. – 128 с.
4. Свиташева, С.Н. Исследования процессов образования пленки естественного окисла на поверхности меди методом эллипсометрии / С.Н. Свиташева, Р.И. Любинская, К.К. Свиташев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 11. – С. 80-85.
5. Пьянков, В.А. Об образовании оксидной пленки на поверхности меди / В.А. Пьянков, А.П. Костюк // Украинский химический журнал. – 1960. – Т. XXVI. – Вып. 1. – С. 138-141.
6. Ronnquist, A. The oxidation of copper. A review of published data / A. Ronnquist, H. Fischmeister // J. Inst. Metals. – 1960-61. – V. 89. – P. 65-76.
7. Hart, R.K. The oxidation of aluminum in dry and humid oxygen atmospheres / R.K. Hart // Proc. Roy. Soc. A. – 1956. – V. A236. – P. 68-88.

УДК 621.791.3

О РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Б.С. Карамурзов, П.К. Коротков, В.А. Созаев
Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, sozaevv@kbsu.ru

Приводится краткий обзор работ по размерной зависимости температуры контактного плавления наночастиц и нанопленок.

Знание закономерностей контактного плавления в тонкопленочных и порошковых системах имеет важное значение для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки, получении новых композиционных материалов методом жидкофазного спекания, металлизации керамик, в технологиях производства изделий электроники [1-5]. В этой связи отметим работу [2], в которой на образцах Si осаждались слои Au толщиной 0,7–100 монослоев. Известно, что в системе Si-Au температура эвтектики $T_e = 370$ °С. Быстрый нагрев при 400–1000 °С приводил к образованию эвтектики с последующим образованием наностержней Au в Si диаметром 6–7 атомных слоев.

В работе [3] при создании проводящих микроструктур на кремнии. Для этого использовались наночернила, состоящие из золотых частиц размером 2–4 нм (30–35 вес.%) в толуоле, которые наносились на подложку (например, на Si) и одновременно облучались аргоновым

лазером мощностью 100 мВт и длиной волны 514 нм. Наночастицы золота вступали в контактное плавление с кремнием при температурах ниже эвтектической.

Эффективно использовались тонкопленочные технологии при контактно-реактивной пайке силовых полупроводниковых приборов [5]. На паяемые изделия напыляют пленки вступающие в контактное плавление и нагревают выше температуры эвтектики на 15–20°.

В связи с этим изучение размерного эффекта температуры контактного плавления (КП) актуально.

Теоретический анализ размерного эффекта температуры контактного плавления $T_{КП}$ можно провести в рамках термодинамики поверхностных явлений [6].

Используя результаты работы [6], в приближении регулярных растворов в [7] получена формула для размерной зависимости температуры контактного плавления $T_{КП}(r)$:

$$T_{КП}(r) = T_{КП}(\infty) \exp \left[-\frac{2\sigma(\infty)\Omega}{r\lambda} \left(1 - \frac{a}{2r} \right) \right], \quad (1)$$

где λ – теплота плавления эвтектики, Ω – атомный объем, $\sigma(\infty)$ – межфазная энергия растворов, граничащих по плоской границе раздела, a – const, $T_{КП}(\infty)$ – температура контактного плавления в массивных образцах, $a = 2\delta$ (δ – постоянная Толмена).

В работе [8], учитывая взаимосвязи между поверхностным натяжением и температурой КП, получены и другие уравнения для температуры КП, которые дают примерно тот же результат, что и формула (1), справедливость которой подтверждается экспериментально [9, 10].

В работах [6–8] при выводе формулы размерной зависимости $T_{КП}$ использовалась концепция капиллярных эффектов II рода, развитая Л.М. Щербаковым [11], которая позволяет в некоторой степени преодолеть проблему, связанную с трудностью выделения в нанообъекте «объемной» и «поверхностной» частей.

Зависимость (1) важно учитывать в технологиях получения новых наноматериалов методом жидкофазного спекания нанопорошков, а также в технологиях получения изделий электроники при создании систем металлизации к полупроводникам и диэлектрикам.

Многие изделия электроники, где используется контактно-реактивная пайка, в процессе работы разогреваются и кроме того находятся в электромагнитных полях, поэтому представляет интерес оценить влияние внешнего электромагнитного поля (с напряженностью электрического E и магнитного H полей) на температуру КП металлических микро- и наноструктур. Равенство химпотенциалов между твердой (S) и жидкой (L) фазой в этом случае записывается в виде:

$$\mu^{(s)} + \Omega \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - \frac{E^2}{8\pi} - \frac{H^2}{8\pi} \right) = \mu^{(L)}, \quad (2)$$

где σ – межфазная энергия, которая считается размерно-зависимой по Р. Толмену. С учетом (2) для температуры КП наноструктур в электрическом поле $T_{КП}^E(r)$ получено [12]:

$$T_{КП}^E(r) = T_{КП}(r) \exp \left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left(\frac{E^2}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi} \right) \right\}, \quad (3)$$

где $T_{КП}(r)$ – температура КП в отсутствие электрического поля, зависящая от размера нанообъекта по (1).

Из соотношения (3) видно, что внешнее электрическое поле, независимо от направления, приводит к увеличению температуры КП наноструктур, но характер размерной зависимости температуры КП, при этом, не меняется (см. рис. 1).

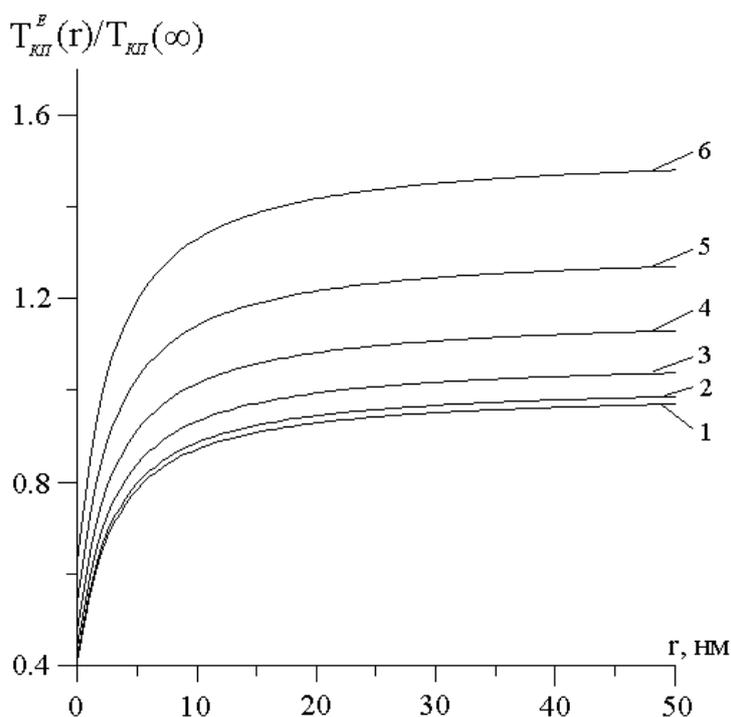


Рис. 1. Зависимость температуры КП от напряженности электрического поля E для пленок толщиной: $r = 10$ нм. Напряженность $E = 0$ В/см (кривая 1), $E = 5,2 \cdot 10^6$ В/см (кривая 2), $E = 1,04 \cdot 10^7$ В/см (кривая 3), $E = 1,56 \cdot 10^7$ В/см (кривая 4), $E = 2,08 \cdot 10^7$ В/см (кривая 5), $E = 2,6 \cdot 10^7$ В/см (кривая 6)

В работе [13] для многослойных систем, состоящих из чередующихся слоев компонентов A и B , показано, что температура $T_{КП}$ ниже температуры эвтектики массивных образцов на ΔT и зависит от толщины пленок:

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{\sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB}(n-1) - 2\sigma_L}{\frac{n}{2}(d_1 + d_2)\lambda}, \quad (4)$$

где σ_A , σ_B , σ_{AB} – поверхностная энергия компонентов A и B и их границы соответственно, σ_L – поверхностная энергия жидкой фазы на основе компонентов A и B , n – общее число слоев в компонентах A и B толщиной d , λ – теплота плавления.

Эта формула нашла экспериментальное подтверждение в [14, 15]. В частности, используя формулу (4) можно примерно оценить теплоту плавления двухслойных пленок In/Sn (рис. 2) [9] в зависимости от толщины (рис. 2 указывает на размерную зависимость теплоты плавления λ).

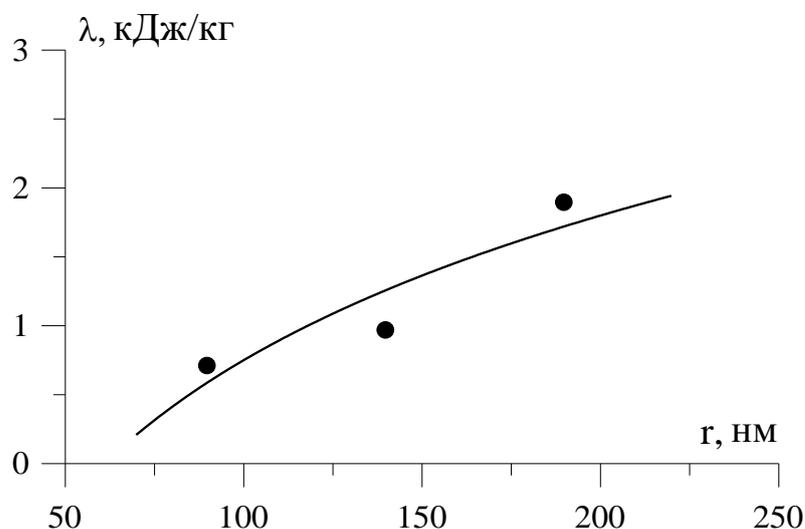


Рис. 2. Оценка теплоты плавления λ для пленок толщиной 90, 140 и 190 нм в системе In/Sn

При изучении $T_{КП}$ необходимо учитывать наличие гистерезиса плавления и кристаллизации нанообъектов [16-18]. Видимо этот эффект наблюдался в [19] при изучении фазовых переходов в двухслойных пленках.

В работе [20] показано, что многие размерные свойства (в том числе электрические, магнитные, эмиссионные) малых частиц можно связать с числом атомов (молекул) n с помощью соотношения:

$$\chi(n) = \chi(\infty) + An^{-\beta}, \quad (5)$$

где $\chi(\infty)$ – объемные значения свойств, A – численная константа, β – положительная величина, $0 < \beta < 1$. Возможно формулу (5) можно будет использовать и для оценки $T_{КП}$.

Библиографический список

1. *Ахкубеков, А. А.* Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе / А. А. Ахкубеков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев. – М.: Физматлит, 2008. – 152 с.
2. *Toshiyuki, Adachi.* Eutectic reaction of gold thin-films deposited on silicon surface / Adachi Toshiyuki // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 506. – P. 305–312.
3. *Chung, Jaewon.* Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink / Jaewon Chung, Seunghwan Ko, Nicole R. Bieri, Costas P. Gridoropoulos, Dimos Poulikakos // *Appl Phys. Letters.* – 2004. – V. 84. – № 5. – P. 801–803.
4. *Громов, Д. Г.* Влияние толщины пленок меди в слоистых структурах Cu-W-Ta-N, Cu-S и C-Cu-S на температуру процесса плавления диспергирования // *Журн. физ. химии.* – 2005. – Т. 79. – № 9. – С. 1578–1585.
5. *Бокарев, Д. И.* Бессвинцовая контактно-реактивная пайка кристаллов к основаниям корпусов силовых полупроводниковых приборов / Д. И. Бокарев, В. В. Зенин, А. В. Рягузов // *Вестник Воронежского государственного технического университета.* – 2006. – Т. 2. – № 4. – С. 153–155.
6. *Хоконов, Х. Б.* Влияние размера металлического зерна на температуру плавления / Х. Б. Хоконов, В. Б. Беличенко // *Сб. студенч. научных работ КБГУ.* – Нальчик-КБГУ. – 1970. – Вып. 5. – С. 201–203.
7. *Савинцев, П. А.* О применении контактного плавления в процессах пайки / П. А. Савинцев, А. А. Шебзухов, Н. Я. Диденко, М. Х. Афаунов // *Электронная техника.* – 1970. – Вып. 3. – С. 99–100.
8. *Коротков, П. К.* Размерный эффект контактного плавления металлов / П. К. Коротков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 28–32.
9. *Коротков, П. К.* Температура фазовых превращений в двухслойных тонких металлических пленках / П. К. Коротков, Т. А. Орквасов, Р. А. Мусуков, В. А. Созаев // *Известия РАН. Сер. Физическая.* – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1493–1495.
10. *Коротков, П. К.* Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок / П. К. Коротков, Т. А. Орквасов, Р. А. Мусуков, В. А. Созаев // *Журнал технической физики.* – 2008. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 99–100.
11. *Щербаков, Л. М.* Общая теория капиллярных эффектов второго рода / Л. М. Щербаков. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 28–37.
12. *Канчукоев, В. З.* Влияние электромагнитного поля на температуру контактного плавления микро- и наноструктур / В. З. Канчукоев, П. К. Коротков, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев // *Вестник КБГУ. Сер. физические науки,* 2005. – Вып. 10. – С. 18–19.
13. *Гладких, Н. Т.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Карамзина, 2004. – 276 с.
14. *Gladkikh, N. T.* A method of studying phase diagrams of binary systems / N. T. Gladkikh, A. V. Kunchenko, V. I. Larin et al. // *Functional Materials.* – 1999. – V. 6. – N 5. – P. 958–963.
15. *Сухов, В. Н.* Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа / В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 2008. – №41. – С. 9–14.
16. *Скрипов, В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – С. 98–104.
17. *Самсонов, В. М.* Молекулярно-динамическое исследование плавления и

- кристаллизации наночастиц / В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530–536.
18. Гафнер, С. Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько, Ю. Я. Гафнер, В. М. Самсонов, С. С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – № 7. – С. 425–431.
19. Мягков, В. З. Множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках / В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 115. – Вып.5. – С. 1756–1764.
20. Лахно, В. Д. Кластеры в физике, химии, биологии / В. Д. Лахно. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 256 с.

УДК 539.21:539.19:536.42

О ЗНАКЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С.В. Карпенко

*Учреждение Российской академии наук Научно – исследовательский институт
прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН,
360000, г. Нальчик, ул. Шортанова, 89А, sv_karpenko@mail.ru*

Предсказана возможность потери стабильности кристаллической решетки при переходе поверхностной энергии в область отрицательных значений при высоком давлении, а также экспериментально определены условия возникновения подобного метастабильного состояния.

В последние годы возрос интерес к свойствам вещества при высоких давлениях. В данной работе рассматриваются причины потери стабильности кристаллической решетки ионных диэлектриков под действием высоких давлений. В равновесных условиях, если следовать формализму Гиббса [1], поверхностная энергия представляет собой строго положительную величину [2]. Однако, с ростом внешнего давления поверхностная энергия уменьшается [3], и при некотором давлении p_{kr} поверхностная энергия может обратиться в нуль, а при дальнейшем увеличении давления – перейти в область отрицательных значений. Такое состояние вещества явно неустойчиво и может привести к разрушению образца. Формализм метода функционала электронной плотности [3] позволяет рассчитать значения давлений, при которых поверхностная энергия может обратиться в нуль. Расчет проводился нами для ионных кристаллов со структурой решетки типа хлорида натрия.

Термодинамический потенциал кристалла под давлением можно записать в виде [4]:

$$G = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right] - \frac{\alpha_\mu}{R} + 4\pi r^2 k\sigma, \quad (1)$$

где α_μ – постоянная Маделунга, R – расстояния между ближайшими соседями, $V = 2R^3$ – объем элементарной ячейки, $U(R)$ – потенциал парного взаимодействия, $a_k = R_k/R_0$ – отношение радиуса k -й координационной сферы к радиусу первой координационной сферы, N_k – координационное число, σ – поверхностная энергия, k – численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от сферической.

При температуре абсолютного нуля согласно [4] имеем:

$$\sigma(hkl) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} (W_j^{(i)} - W_\infty^{(i)}) n_j(hkl), \quad (2)$$

где $\sigma(hkl)$ – плотность поверхностной энергии грани (hkl) , $W_j^{(i)}$ – энергия одной частицы в j -м слое, обусловленная i -м типом сил межионного взаимодействия, $W_\infty^{(i)}$ – то же, но в объеме кристалла, $n_j(hkl)$ – число частиц в j -й плоскости на единицу площади грани.

Одним из недостатков гиббсовского подхода является произвол в выборе разделяющей плоскости. В силу этого, значение $\sigma(hkl)$ зависит от того, где выбирается граница раздела кристалла, так как на разных плоскостях плотность частиц различна. Этот факт был отмечен в [5]. Метод, позволяющий избежать данной неопределенности, был развит в [6], где кристалл разбивался на плоские сетки и суммирование в выражении для плотности поверхностной энергии производилось по совокупности таких сеток. Ниже используется именно такой подход к расчету. При использовании метода из [6], выражение (2) принимает вид

$$\sigma(hkl) = n_0(hkl) \sum_i (W_0^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (3)$$

Рассмотрим плоскую сетку внутри бесконечного твердого тела. Для неискаженного кристалла

$$W_\infty^{(i)} = W_S^{(i)} + 2W_{v/2}^{(i)}, \quad (4)$$

где $W_S^{(i)}$ – энергия одной частицы на сетке, обусловленная i -м типом сил взаимодействия данной частицы со всеми остальными частицами данной плоскости; $W_{v/2}^{(i)}$ – энергия этой же частицы, определяемая взаимодействием со всеми частицами на всех плоскостях, лежащих выше или ниже данной. Таким образом, энергия одной частицы на поверхностной плоскости неискаженного кристалла

$$W_0^{(i)} = W_S^{(i)} + W_{v/2}^{(i)}. \quad (5)$$

Исключая из (4) и (5) $W_{v/2}^{(i)}$, получим

$$\sigma(hkl) = 0,5 \cdot n_0(hkl) \sum_i (W_S^{(i)} - W_\infty^{(i)}). \quad (6)$$

Введем обозначение $\beta^{(i)} = W_S^{(i)} / W_\infty^{(i)} = A_S^{(i)} / A_V^{(i)}$ – отношение сумм по бесконечной плоской сетке и бесконечной решетке для i -го типа сил взаимодействия ионов. Тогда выражение (6) запишется в виде

$$\sigma(hkl) = 0,5 \cdot n_0(hkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)}. \quad (7)$$

В частности для кулоновских сил β есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объемной решетки. Для остальных сил величина β представляет собой отношение быстро сходящихся рядов, суммирование которых не представляет труда.

После построения термодинамического потенциала (1), можно получить необходимое нам уравнение состояния $p = -dG/dV$, позволяющее определить межчастичное расстояние, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Расчет для всех щелочно-галогидных кристаллов дает для r_0/r_{kr} величину $1,17 \div 1,21$. Используя экспериментальные данные [7] по зависимости постоянной решетки от давления, можно получить значение давления, при котором поверхностная энергия обращается в нуль. Результаты расчета для ряда щелочно-галогидных кристаллов представлены в Таблице. Анализ данных таблицы показывает, что поверхностная энергия рассмотренных ионных кристаллов может становиться отрицательной при давлениях от 33 до 235 кбар.

Таблица. Значения критических давлений для ряда щелочно-галогидных соединений

Параметр	Кристалл					
	LiF	NaF	KF	NaBr	KCl	KBr
r_0/r_{kr}	1,21	1,19	1,18	1,17	1,16	1,16
p_{kr} , кбар	230	190	130	40	32	32

На рисунке 1 представлена зависимость поверхностной энергии от давления для ряда исследованных соединений.

Остановимся теперь на экспериментальных поисках состояния вещества с отрицательной поверхностной энергией. Нами экспериментально исследовался оптический пробой в объеме и на поверхности хлорида калия. Импульсы неодимового лазера на длине волны 1,06 мкм, длительностью по полувысоте 8 нс, с частотой следования 30 Гц попадали на образцы через объектив с фокусным расстоянием 5 см.

Граница твердого тела с вакуумом или другой средой может служить источником ряда особых энергетических состояний – поверхностных состояний (ПС). В ряде случаев ПС сливаются в поверхностные энергетические зоны. Распределение ПС по энергиям чаще всего трудно однозначно установить, однако принято считать, что в ионных и частично ионных кристаллах существуют зоны ПС акцепторного типа ниже зоны

проводимости и зоны состояний донорного типа выше валентной зоны. Предполагается, что зоны ПС таких кристаллов сливаются с валентной зоной и зоной проводимости [8]. Таким образом, наличие ПС может влиять на ширину запрещенной зоны на поверхности ионных диэлектриков. За счет ПС порог пробоя в объеме будет отличаться от порога пробоя на каждой из граней кристалла.

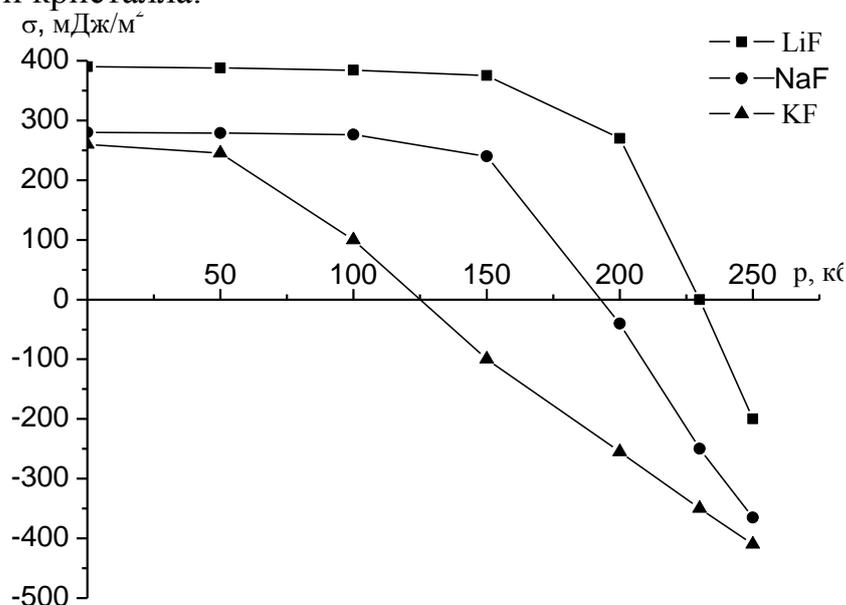


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии от давления

Расчет сужения запрещенной зоны диэлектрика (ΔE), с учетом поверхностных состояний может быть проведен по формуле [9]:

$$E_{kr}^s / E_{kr}^v = 1 - (2\Delta E / E_g^v) (1 - \Delta E / 2E_g^v), \quad (8)$$

где E_g^v – ширина запрещенной зоны в объеме, E_{kr}^v – критическая напряженность электрического поля в объеме, а E_{kr}^s – критическая напряженность электрического поля на поверхности.

Преобразуя (8), получим:

$$E_{kr}^s / E_{kr}^v = (1 - \Delta E / E_g^v)^2, \quad \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v} = |1 - \Delta E / E_g^v|, \quad |E_g^v - \Delta E| = E_g^v \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}. \quad (9)$$

Рассмотрим $\Delta E > 0$. Тогда (9) представляет собой уравнение, содержащим критическую точку $\Delta E = E_g^v$.

При $\Delta E < E_g^v$ имеем $E_g^v - \Delta E = E_g^v \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}$, тогда

$$\Delta E = E_g^v \left(1 - \sqrt{E_{kr}^s / E_{kr}^v}\right). \quad (10)$$

Поскольку ΔE является сужением запрещенной зоны, то случай $\Delta E > E_g^v$ не имеет физического смысла.

Рассмотрим случай $\Delta E < 0$. При этом $E_g^v - \Delta E > 0$ на всей оси. Тогда (9) снова дает (10). Условие $\Delta E < 0$, выполняется, если $\sqrt{E_{kr}^s/E_{kr}^v} > 1$, то есть, когда

$$|E_{kr}^s| > |E_{kr}^v|. \quad (11)$$

В работе [10] рассматривалась формула связи ΔE с удельной поверхностной энергией грани $\sigma(hkl)$:

$$\Delta E = 4 \sigma(hkl)/n(hkl), \quad (12)$$

где $n(hkl)$ - число частиц на единице площади грани (hkl) . Из (10) и (12), можно получить:

$$\sigma(hkl) = 0,25 \cdot n(hkl) E_g^v \left(1 - \sqrt{E_{kr}^s/E_{kr}^v}\right). \quad (13)$$

При изучении лазерного пробоя поверхности хлорида калия высокого качества было обнаружено, что имеет место (11). Согласно (13), это соответствует $\sigma(hkl) < 0$ и наши опыты могут означать экспериментальное нахождение условий возникновения состояния вещества с отрицательной поверхностной энергией. Как отмечалось нами в [10], для вещества с отрицательной σ , возникающего при экстремально высоких давлениях, можно ожидать резкого изменения свойств и даже разрушения. Именно это и происходит в случае лучевого пробоя. Давления, при которых образец может перейти в состояние с отрицательной поверхностной энергией, рассчитанные в данной работе, и давления, которые могут иметь место при лазерном разрушении предельно чистых диэлектриков, оцененные в [11], оказались близки.

Таким образом, в работе теоретически предсказано существование состояния конденсированного вещества с отрицательной поверхностной энергией, а также экспериментально определены условия возникновения подобного метастабильного состояния.

Библиографический список

1. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
2. Темроков, А.И. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение твердых тел: дисс. доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / Темроков Анатолий Индербиевич. – Нальчик, 1982. – 239 с.
3. Ухов, В.Ф. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов / В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. – М.: Наука, 1982. – 160 с.
4. Карпенко, С.В. Полиморфные превращения типа В1-В2 в кристаллах конечных размеров / С.В. Карпенко, А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Д.Л. Винокурский // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 2. – С. 326-332.
5. Benson, G.G. Surface tension of the 100 face of alkali halide crystals / Benson G.G., K.S. Yun // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – N. 9. – P. 3085-3088.

6. *Задумкин, С.Н.* Простой метод расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов / Задумкин С.Н., Темроков А.И. // Известия ВУЗов. Физика. – 1968. – № 9. – С. 40.
7. *Жарков, В.Н.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. / В.Н. Жарков, В.А. Калинин. - М.: Наука, 1968. – 430 с.
8. *Карпенко, С.В.* Оптический пробой щелочно-галоидных кристаллов / Карпенко С.В., Темроков А.И. // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94. – № 3. – С. 389-395.
9. *Таова, Т.М.* О предельной оптической прочности прозрачных диэлектриков / Т.М. Таова, А.И. Темроков, А.Ю. Кишуков. // Воздействие мощных потоков энергии на вещество / Под ред. В.Е. Фортова и др. – М.: ИВТАН, 1992. – С. 66.
10. *Карпенко, С.В.* О состоянии конденсированного вещества с отрицательной поверхностной энергией / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев. // Тр. Межд. симп. «Упорядочение в металлах и оксидах» (ОМА-2003). – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2003. – С. 148-151.
11. *Карпенко, С.В.* О возможной связи между оптическим пробоем и металлизацией предельно чистых прозрачных диэлектриков / С.В. Карпенко, А.И. Темроков, А.П. Савинцев // Доклады РАН. – 2003. – Т. 388. – № 1. – С. 41-45.

УДК 548.51 + 536.425

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПОСТАДИЙНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13, kidyarov@isp.nsc.ru*

Согласно теоретическим и экспериментальным данным зарождение кристаллов из жидкой фазы протекает через кратковременную стадию «образования–взаимопревращения» иных метастабильных фаз. Выявлены характерные типы временной, и перегретной зависимости скорости нуклеации из жидкой фазы. Знание механизма нуклеации полезно для априорного дизайна технологии роста совершенных кристаллов.

Классическая термодинамическая теория гомогенной нуклеации трактует возникновение устойчивого кристаллического зародыша как следствие гетерофазных флуктуаций в переохлажденной жидкости наряду с флуктуациями температуры и плотности (концентрации), непрерывно протекающими как в стабильной, так и в метастабильной жидкости [1]. Хотя структура исходных дозародышей обычно не конкретизируется, предполагается образование именно кристаллической нанофазы, имеющей теплоту плавления, и межфазное поверхностное натяжение, равные соответствующим значениям для объемной кристаллической фазы. В этом случае энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ имеет простую параболическую форму с максимумом, предопределяющим работу образования критического зародыша, а вторая производная $d^2\Delta G(r)/dt^2$ в точке максимума

пропорциональна периоду нестационарности [1]. Предполагается, что зародыш образуется и растет по схеме Сцилларда, случайного последовательного поединичного «присоединения – распада» частиц жидкой фазы (атомов, молекул, ионов) к дозародышу. Математическим моделью кинетики образования устойчивых зародышей является стационарный или нестационарный процесс Пуассона (марковский процесс) [1].

Однако полученные за последние десятилетия экспериментальные и теоретические данные указывают на возможность других механизмов процесса, включающих изменение структуры дозародышей по мере их роста на стадии нано-, и микро-размеров, а также кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские, или немарковские процессы) [2-4]. Кроме того, в основе современной нанопизики, и нанотехнологии лежит концепция резкой размерной зависимости физических свойств нанообъектов. Такая зависимость, в частности, предсказана и для размерной зависимости избыточной поверхностной энергии зародыша $\sigma(r)$, Рис. 1-а [5]. Поэтому потребовался отдельный анализ совокупности накопленных разнообразных фактов по уточнению механизма и кинетики нуклеации из жидкой фазы [2]. В данной работе приведена краткая сводка взаимосвязанных решенных и нерешенных проблем в описании нуклеации из жидкой фазы как постадийного процесса самоорганизации «0D-жидкая – 3D-твердая» фаза, и ее нелинейной кинетики, зависящей от большого числа не всегда учитываемых факторов.

Термодинамика образования кристаллов из жидкой фазы

Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический барьер нуклеации $\Delta G(r)$ при $r = r_k$) является суммой его поверхностной $\sigma \cdot S$ и объемной энергии $\Delta h \cdot V$ [1-2]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \cdot S(r) + \Delta h(r) \cdot V(r) \quad (1)$$

Поверхность S и объем V зародыша легко вычисляются при его шарообразной или полиэдрической форме. Однако реальная зависимость $\sigma(r)$ и $\Delta h(r)$ обычно не учитываются в расчетах [1]. Известна формула Толмена для асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функции $\sigma(r)$, Рис.1-б, кривая 1. Позднее было показано, что даже при конденсации в каплю $\sigma(r)$ имеет слабый пологий максимум при некотором r_m , Рис.1-б, кривая 2 [2, 6]. Зависимость $\Delta h(r)$ представляет слабую асимптотически убывающую зависимость от некоторого максимального значения мельчайшего кластера до теплоты плавления объемной фазы [7]. С понижением температуры зависимость $\Delta h(T)$ предопределяется разностью теплоемкостей жидкой и твердой фазы, и ее учет частично изменяет вид

зависимости скорости нуклеации от переохлаждения расплава, ее величину [1]. Учет перечисленных зависимостей $\sigma(r)$ (Рис.1-б) и $\Delta h(r)$ в расчете $\Delta G(r)$ только слабо изменяет форму параболы, не внося принципиальных изменений в описание кинетики процесса, (Рис.2-а) [8].

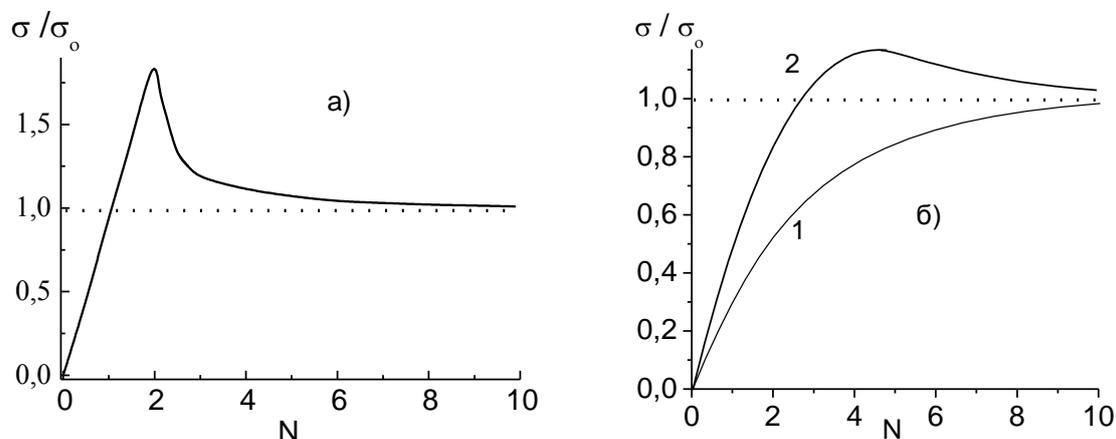


Рис.1. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша: а) по данным [7], б) кривая 1- по формуле Толмена, кривая 2 - по данным [8]

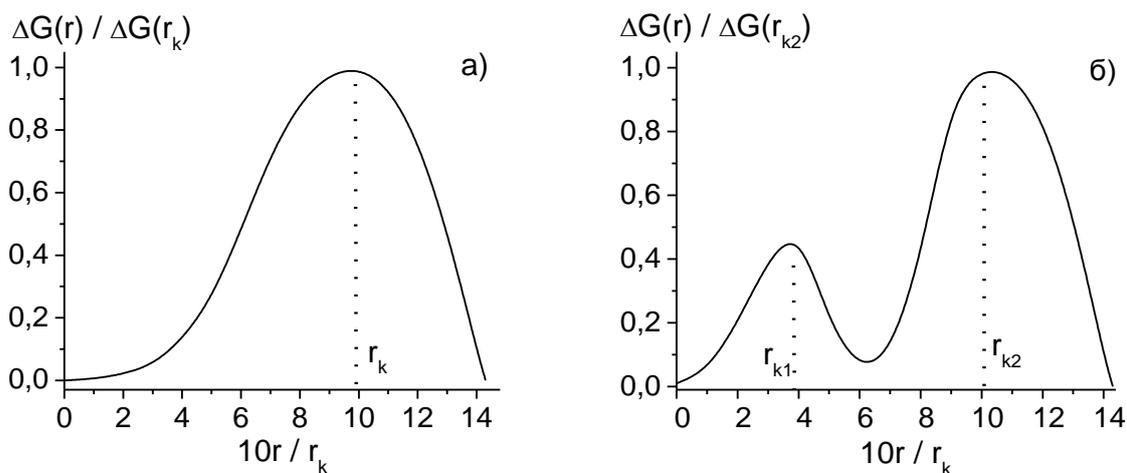


Рис.2. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу от радиуса зародыша: а) по классической теории [1-2]. б) при фазовом переходе в зародыше [8]

Существенные изменения простой формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, который предсказан в работе [5], Рис.1.-а. В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при максимумах этих парабол, рис.2-б [8]. Физической причиной, предопределяющей возникновение двухбарьерной формы $\Delta G(r)$, является фазовое превращение в исходном дозародыше по достижении им первого критического размера r_{k1} . То есть, зарождающийся первоначальный

дозародыш имеет другую структуру, чем стабильный макрозародыш данного вещества. Структура такого дозародыша является относительно стабильной только для нано- или микрообъема вещества. Следствия, вытекающие в этом случае для кинетики процесса, рассмотрены в работах [1-2, 8]. При двух- и трехбарьерном процессе нуклеации выявлены пять возможных типов временной зависимости скорости нуклеации [1, 8]. Зависимость скорости нуклеации от предварительного перегрева жидкости может быть возрастающей или убывающей для многобарьерного процесса, или независимой от перегрева для однобарьерного процесса, преимущественно при зарождении простых кубических фаз [10].

Типичные варианты постадийного процесса нуклеации

Итак, на первой стадии нуклеации в жидкости образуются зародыши некоторой промежуточной метастабильной (для макрообъема) модификации вещества. Ниже приведен список возможных вариантов промежуточного преобразования структуры исходных зародышей при росте их до микроскопического размера стабильного кристалла, выявленный в результате теоретических предсказаний, и экспериментальных исследований ряда авторов:

1. Исходная жидкость – жидкий кристалл – кристалл [2, 8].
2. Исходная жидкость – «полиморфная» жидкость – (аморфная, поли – аморфная фаза) – кристалл [10-12].
3. Исходная жидкость – метастабильный кристалл – стабильный кристалл [2, 13-14].
4. Исходная жидкость – квазикристалл – кристалл [15].
5. Исходная поликомпонентная жидкость – метастабильный зародыш нестабильного состава – кристалл стабильного состава [16].
6. Исходный раствор электролита – кристаллогидрат – кристалл соли [17].
7. Исходный раствор белка – жидкий зародыш белка – кристалл белка [18].
8. Различные комбинации 1–7 вариантов.

Большое разнообразие элементарных, неорганических и органических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации, неизбежно предполагает те или иные особенности в механизме и кинетике протекания обсуждаемых процессов. Число и характер возможных стадий также зависит от природы жидкого и кристаллического состояния, и параметров процесса кристаллизации. При анализе кинетики реальных процессов кристаллизации необходимо еще учитывать глубину переохлаждения расплавов ΔT , скорость охлаждения расплава ν , а также величины других физических свойств жидкой, и твердой фазы: коэффициент диффузии (вязкости) в жидкости D , разницу теплоемкостей веществ в жидком C_p^L , и в кристаллическом C_p^S состоянии,

теплопроводность жидкой κ_L , и твердой κ_S фазы [1, 19]. Кроме того, при анализе кинетики образования кристаллов в поли-компонентной жидкой фазе (расплавы, растворы) необходимо знание температурных зависимостей выше перечисленных величин в большом интервале температур, поскольку температуры плавления эвтектик значительно ниже температуры T_m простых веществ. Еще меньше значения эвтонических температур для водно-солевых систем (растворов электролитов). Поэтому во многих случаях необходим учет температурной зависимости теплоемкости твердой фазы в соответствии с законом Дебая [19]. Теплоемкость жидкой фазы имеет минимальное значение несколько выше T_m , и снова возрастает при уменьшении и повышении температуры. В точке плавления $C_p^L \approx C_p^S$. Это означает, что в переохлажденном состоянии $\Delta(C_p^L - C_p^S) > 0$, а величина теплоты кристаллизации L уменьшается с понижением температуры. Таким образом, полное число факторов, предопределяющих процесс образования зародышей кристаллов, значительно больше, чем обычно учитываемых величин: T_m , ΔH_m , σ_m , ΔT_m . Поэтому нами проведено сравнение различных веществ по основным параметрам, определяющим характеристики процессов «плавления (растворения) – кристаллизации»: температуре T_m , теплоте плавления ΔH_m , и предельному переохлаждению расплавов (растворов) этих веществ ΔT_m с учетом структуры жидкости и образующейся твердой фазы [9, 19-20]. Таксономия веществ по этим характеристикам отражает разнообразие природы химических связей в кристаллических веществах, и, соответственно, различается для элементарных и различных групп неорганических и органических веществ. Дальнейшее расширение теории нуклеации из жидкой фазы должно принимать во внимание указанное разнообразие свойств веществ, более широкие условия (режимы) проведения процессов кристаллизации, и структурно-физические аспекты превращения «жидкость – кристалл». Отметим при этом, что совокупность возможных фазовых превращений в образующихся зародышах весьма велика, а полный конденсат параметра порядка, ПП в настоящее время установлен еще не для всех 230 пространственных групп кристаллов [21].

Изучение и уточнение механизма этих процессов с учетом структурно-физического фактора и таксономии объектов по параметрам «плавления (растворения) – кристаллизации» является полезным, и крайне необходимым для априорного дизайна технологии получения тех, или иных кристаллических материалов, и, прежде всего, совершенных кристаллов для прикладной физики и электроники [22].

Работа частично поддержана РФФИ (гранты №№ 07-05-00113-а, 07-08-0091-а).

Библиографический список

1. Кидяров, Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука. 1979. – 135 с.
2. Цветков, Е.Г. Наноразмерные стадии кристаллогенезиса из жидкой фазы. / Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров // Записки Российского минералогического общества. – 2007. – Т. 136 (Специальный выпуск). – С.66-76.
3. Шелепин, А.Л. Процессы с памятью как основа новой парадигмы в науке. Часть II. / А.Л. Шелепин, Л.А. Шелепин // Прикладная физика. – 2005. – № 4. – С.5-22.
4. Бушуев, Ю.Г. Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl. / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева // ЖФХ. – 2009. – Т. 83. – № 6. – С. 1135-1119.
5. Самсонов, В.М. О поверхностном натяжении малых объектов. / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции. – Казань: КГТУ. – 2002. – С. 267-271.
6. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности. / Т.В. Быков, А.К.Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т.С 61. – № 2, – С.164-171.
7. Бынков, К.А. Поверхностная энергия металлов и ультра - дисперсных частиц. Автореферат дисс. ... к.ф.-м.н.: 01.04.07 / К.А. Бынков.– Томск. ИФПиМ. – 1990. – 18 с.
8. Kidyarov, B.I. Thermodynamics of crystalline nano-nucleus formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // Journal of the Structural Chemistry. – 2004. – V. 45. Suppl. – S. 31-35.
9. Kidyarov, B.I. Structural physical regularities of the mechanism and kinetics of formation of the piezoelectric and ferroelectric crystals from a liquid phase / B.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V..51. – № 7. – P.1357-1360.
10. Бражкин, В.В. Исследование поли- аморфизма под давлением в стекле методом прямого измерения плотности / В.В. Бражкин, О.Б. Цион, Й. Катаяма // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – № 5. – С.285-290.
11. Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. –Л: Химия, 1980, – 207 с.
12. Aldiyarov, A. Investigation of dynamic glass transitions and structure transformations in cryovacuum condensates of ethanol. / A. Aldiyarov, M. Aryutkina, A. Drobyshev at al. // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2009. – V.35. – № 4. – P.333-338.
13. Астахов, М.В.. Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах. / М.В.Астахов, И.В. Стельмух, М.Г.. Капустин // Неорганические материалы. – 1996.. – Т. 32. – № 10. – С. 1250-1254.
14. Кидяров, Б.И. Исследование кристаллизации расплава теллура методом радиационного и термического анализа. / Б.И. Кидяров, И.В Николаев, А.П.Кожаро // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.. – 2005. – Т.2. № 2.. – С. 70-73.
15. Ясников, И. С. Структурообразование в малых частицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н: 01.04.07 / И.С. Ясников. – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – 2007. – 35 с.
16. Kaplun, A.B. Extent of the oxide compound dissociation and nucleation kinetics in melts of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system: experimental study and theoretical analysis. / A.B. Kaplun,

- V.I.Kidyarov, A.V. Meshalkin // Journal of. Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. e165-e175.
17. Зубова, К.В. Спектры осцилляций зародышевых кристаллов NaCl в водных растворах. / К.В. Зубова, А.В. Зубов, В.А. Зубов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т.72. – № 6. – С. 766-772.
18. Vekilov, P.G. Two-step mechanism for the nucleation of crystals from solution. / P.G Vekilov // Journal of. Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – № 1-2. – P. 65-76.
19. Кидяров, Б.И. Температура и теплота плавления как основные критерии морфологической устойчивости роста кристаллов. / Б.И. Кидяров // Труды II международного симпозиума «Плавление, кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2009). – Ростов-на-Дону (п. Лоо): Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2009. – С. 64-67.
20. Кидяров, Б.И. Предельная область метастабильности при кристаллизации расплавов неорганических и органических веществ. / Б.И. Кидяров // Труды I международного, междисциплинарного симпозиума «Плавление-кристаллизация металлов и оксидов» (МСМО-2007). – Ростов-на-Дону (п. Лоо): Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2007. – С.94-97.
21. Мисюль С.В. Симметричные и рентгенодифракционные исследования фазовых переходов в перовскитоподобных соединениях. Автореферат дисс. ... д.ф.-м.н: 01.04.07 / С.В. Мисюль. – Красноярск: Изд-во ИФ СО РАН. – 2009. – 39 с.
22. Kidyarov, V.I. Nucleation kinetics and technology design for crystal growth from aqueous solutions. / V.I. Kidyarov // Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology. – 2003. – V. 13. № 2. – P. 51-55.

УДК 621.36:539.216.2:669.782

О ТЕХНОЛОГИЯХ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА КЕРАМИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ

В.К. Кумыков

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360000, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, kumtykov@hotmail.com*

В работе дается обзор методов металлизации керамики, разработанных в последние годы. Наиболее эффективными из них являются нанесение металлосодержащей пасты на подготовленную поверхность с последующим отжигом покрытия в вакууме световым пучком; создание двухслойного металлического покрытия, в котором нижний слой выполняет буферные функции; использование для металлизации керамики с поверхностным слоем, армированным металлом.

Одной из актуальных задач микроэлектроники является разработка технологий металлизации керамики. При этом одним из основных требований технологического процесса является обеспечение высоких адгезионных свойств металлического покрытия на керамической подложке.

Распространенным способом металлизации керамики является покрытие ее поверхности металлосодержащей пастой с последующим лазерным отжигом в вакууме или отжигом в вакуумных печах [1-3]. При

отжиге металл плавится, покрывая тонким слоем поверхность керамики, а композиционная присадка испаряется. Основная цель отжига – расплавить пасту с тем, чтобы пленка жидкого металла покрыла поверхность керамики, заполняя микроскопические поры на ее поверхности.

Указанный метод имеет несколько существенных недостатков. Первый состоит в том, что в процессе отжига происходит нагрев керамики, приводящий к ухудшению ее свойств. Другой недостаток обусловлен тем, что нагревательные элементы, расположенные внутри камеры и изготавливаемые из тугоплавких металлов, обладают высокой упругостью паров, которые, осаждаясь на поверхность подложки, вызывают ее загрязнение.

С целью устранения указанных недостатков была разработана технология металлизации керамики, позволяющая проводить вакуумный отжиг покрытия без объемного прогрева подложки и загрязнения ее поверхности [4-6] (рис. 1). В основе метода лежит использование фокусированного теплового излучения ксеноновой лампы.

Установка состоит из размещенной на столе 1 вакуумной камеры 2, соединенной с насосом 3. В камере предусмотрен иллюминатор 4 для наблюдения. Внутри камеры на предметном столике 5 помещена керамическая подложка 6 с композиционным покрытием. Осветитель 7 с ксеноновой лампой 8 и вогнутым зеркалом 9 расположен вне камеры.

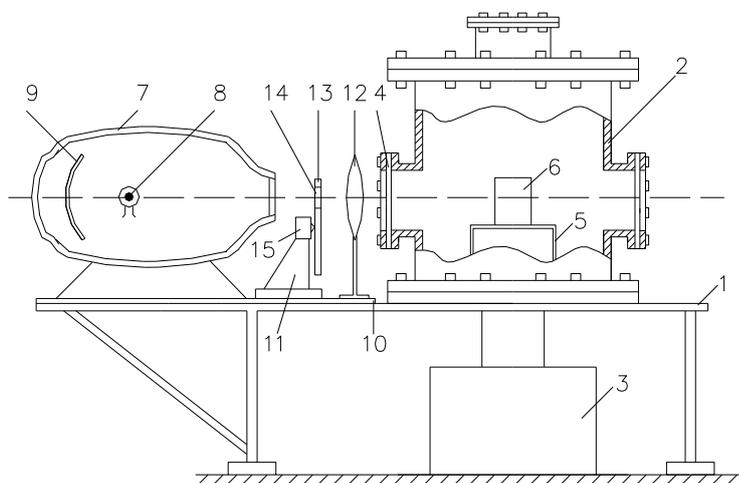


Рис. 1. Установка для металлизации керамики в условиях вакуума

Между осветителем 7 и иллюминатором 4 на салазках 10 помещены частотный прерыватель 11, позволяющий регулировать температуру образца, и собирающая линза 12. Частотный прерыватель 11 выполнен в виде вращающегося диска 13 с прорезями 14 для прохождения луча и приводом 15.

После установки подложки в камеру, ее герметизации и последующей откачки включается источник излучения. При этом пучок света от лампы направляется через частотный прерыватель, собирающую линзу и иллюминатор внутрь вакуумной камеры и, попадая на подложку, оплавляет композиционное покрытие. Время облучения столь мало (доли секунды), что керамика практически не успевает нагреться.

Регулирование направления светового пучка осуществляется путем перемещения собирающей линзы вдоль салазок, а режим облучения устанавливается с помощью частотного прерывателя. При этом излучение ксеноновой лампы практически не поглощается стеклом иллюминаторов вакуумной камеры, что исключает возможность нежелательного нагрева корпуса камеры, вакуумных магистралей и уплотнений. Полученное покрытие по своим свойствам удовлетворяет предъявляемым требованиям, а диэлектрические свойства керамики не ухудшаются.

Другим способом металлизации керамики [7-8] является предварительное формирование керамической порошковой субстанции, верхний слой которой перед горячим прессованием посыпается тонким слоем того же порошка с 50% примесью высокодисперсного металлического порошка, средний размер частиц которого составляет 50 мкм. Затем горячим прессованием формируется керамическая заготовка с армированным слоем толщиной 50 мкм. При этом частички металлического порошка размещены заподлицо с поверхностью керамической подложки так, как показано на рис. 2, и не имеют достаточной площади контакта с покрываемым слоем металла.

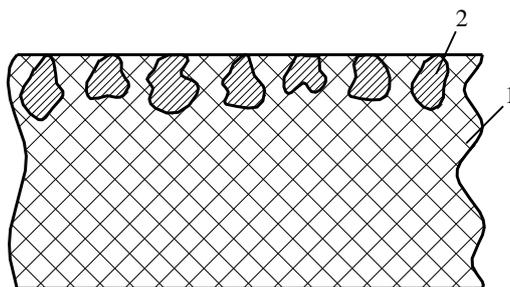


Рис. 2. Керамическая подложка после горячего прессования. 1 – подложка, 2 – металлические включения

Затем для повышения площади контакта методом шлифования с поверхности армированного слоя снимают тонкий слой, соответствующий примерно трети размера зерен металлического порошка (рис. 3).

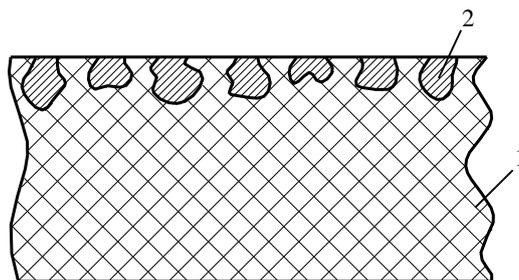


Рис. 3. Керамическая подложка после шлифовки

Частички металлического порошка примерно на две трети своего объема включены непосредственно в структуру керамической подложки, прочно удерживаясь монолитной субстанцией. После шлифовки на поверхность керамической подложки методом вакуумного напыления наносится металлическое покрытие (рис. 4). Напыление осуществляется на установке УВН при давлении 10-4 Па. Толщина металлического покрытия на поверхности керамического элемента контролируется по сопротивлению спутника.

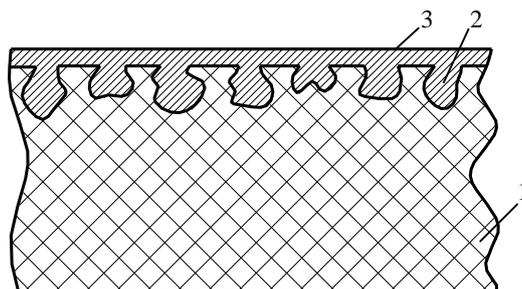


Рис. 4. Керамическая подложка с нанесенным покрытием. 3 – металлическое покрытие

После нанесения металлического покрытия образец подвергается фотонному отжигу, обеспечивающему плавление как внешнего слоя металла на поверхности подложки, так и частичек металла, находящихся в виде включений в поверхностном слое подложки. По достижении плавления металла в верхнем слое покрытия керамический элемент охлаждается в среде инертного газа без доступа кислорода до температуры порядка 25⁰ С. Для этого используется аргон комнатной температуры, который напускается в вакуумную камеру с образцом в режиме, обеспечивающем изменение давления в ней до атмосферного в течение 15 минут. В результате на поверхности подложки образуется металлическое покрытие, прочно замоналиченное в керамическую массу.

Включение высокодисперсного металлического порошка в верхний слой керамической подложки существенно повышает адгезионные свойства металлического покрытия, исключая образование в нем раковин и разрывов, появляющихся при охлаждении подложки после отжига вследствие различия температурных коэффициентов расширения металла

и керамики. Рентгеноструктурные исследования, а также изучение морфологии металлического покрытия методом атомно-силовой микроскопии не выявили каких-либо признаков их эрозии, что свидетельствует о высоком качестве адгезионного покрытия.

Существенной трудностью создания высококачественных металлических покрытий является значительное различие коэффициентов термического расширения металлов и керамики, что приводит к тому, что при охлаждении металлизированной керамики вследствие различных скоростей усадки керамики и металлического покрытия происходит отслоение последней от подложки.

С целью улучшения качества металлического покрытия в [9] был разработан двухэтапный способ металлизации керамики, при котором вначале на покрываемую поверхность керамики методом вакуумного напыления наносится буферный слой металлического покрытия с низкой температурой плавления, а затем – основной, внешний слой металлического покрытия с более высокой температурой плавления, чем у буферного. Приготовленное таким образом двухслойное металлическое покрытие подвергается фотонному отжигу в атмосфере аргона при температуре плавления внешнего слоя. После этого металлизированная керамика охлаждается до комнатной температуры.

Толщина буферного слоя металлического покрытия составляет 0,1-0,2 мкм, в то время как суммарная толщина буферного и основного слоев металлического покрытия не превышает 0,1 толщины керамической основы.

Указанное техническое решение значительно снижает деформацию керамики, обусловленную различием термических коэффициентов расширения металла и керамики, повышая качество готового изделия. Снижение деформационных эффектов покрытия обусловлено тем, что в процессе охлаждения металлизированной керамики вначале твердеет внешний слой металлического покрытия, в то время как буферный слой еще находится в жидком состоянии. При этом внешний слой по мере охлаждения как бы скользит по буферному слою, еще находящемуся в жидком состоянии и не деформирует керамическую основу. С момента затвердевания буферного слоя дальнейшее охлаждение системы будет сопровождаться деформацией металлизированной керамики, однако она будет незначительной. Остаточные деформации, обусловленные охлаждением металлизированной керамики от температуры затвердевания буферного слоя до комнатной, сглаживаются правильным подбором толщины металлического покрытия, которое не должно превышать 0.1 толщины керамической основы.

В этих условиях усилие сопротивления керамики существенно превышает стягивающее усилие охлаждаемого слоя металла на ее поверхности, и значимой деформации не наблюдается, поскольку слой металла просто механически растягивается по всей поверхности силами сопротивления керамики. При этом усадочных раковин в металлическом покрытии, а также разрушений адгезионного слоя не наблюдается.

Ограничения толщины буферного слоя пределами 0,1-0,2 мкм и суммарной толщины слоя металлического покрытия пределом, не превышающим 0,1 толщины керамической основы, исключают деформации, обусловленные различием температурных расширений металла и керамики. В результате адгезионные свойства покрытия существенно улучшаются.

Данные пределы ограничений найдены нами опытным путем на примере хрома, имеющего достаточно высокую температуру плавления (1440°C) и алюминия, имеющего температуру плавления 660°C . Хром использовался в качестве основного внешнего слоя, а алюминий – в качестве буферного слоя.

Металлизации подвергались кремниевые подложки в форме круглых пластинок диаметром 60 мм и толщиной 200 мкм. Вакуумное напыление металлов на поверхность керамики осуществлялось на установке УВН-2М при давлении $8 \cdot 10^{-4}$ Па. Фотонный отжиг керамики с двухслойным металлическим покрытием проводился некогерентным излучением ксеноновой лампы.

При проведении фотонного отжига источник излучения устанавливался вне вакуумной камеры, а воздействие тепловым потоком на металлизированную керамику осуществлялось через иллюминатор вакуумной камеры в течение времени, обеспечивающего плавление внешнего слоя металла. После плавления верхнего слоя покрытия керамический элемент охлаждался в аргоне до температуры 25°C .

Рентгеноструктурные исследования, а также изучение морфологии металлического покрытия методом атомно-силовой микроскопии не выявили каких-либо признаков их эрозии, что свидетельствует о высоком качестве адгезионного покрытия.

Библиографический список

1. *Верещагин, Э.Д.* Импульсное вжигание металлических пленок в кремний / Э.Д. Верещагин, Г.А. Крысов, Е.А. Цехмейстер и др. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. – 1983. – №10. – С. 57-59.
2. *Альтудов, Ю.К.* Лазерные микротехнологии и их применения в электронике / Ю.К. Альтудов, А.Г. Гарицын. – М.: Радио и связь, 2001. – 683 с.
3. *Гукетлов, Х.М.* Влияние некогерентного светового излучения на сопротивление контакта металл-кремний / Х.М. Гукетлов, В.К. Кумыков, Х.Т. Шидов, Р.З. Ошроева //

Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2003. – № 2. – С. 30-31.

4. Пат. 2263649 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/88. Способ нанесения металлического покрытия на керамический элемент / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.; заявители и патентообладатели Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В., Жекамухов М.К. - №2003135115/03; заявл. 02.12.03; опубл. 10.11.05, Бюл. №31. – 5 с.

5. Гукетлов, Х.М. Влияние фотонного отжига на структуру и электрические свойства тонких металлических пленок на кремнии / Х.М. Гукетлов, А.В. Демченко, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц, В.М. Фетисова // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 77-79

6. Кумыков, В.К. Математическое моделирование технологии металлизации керамики / В.К. Кумыков // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – № 4. – С. 586-588.

7. Пат. 2263650 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/90, С 04 В 41/88. Способ металлизации керамики / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.; заявители и патентообладатели Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В., Жекамухов М.К. - №2003135114/03; заявл. 02.12.03; опубл. 10.11.05, Бюл. №31. – 4 с.

8. Кумыков, В.К. Об одном способе металлизации керамики / В.К. Кумыков, М.М. Абазехов, М.В. Гедгагова, Х.М. Гукетлов // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология». – СПб.: Изд-во СПбГТИ, 2006. – С. 186-188.

9. Пат. 2354632 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/90, С 04 В 41/91. Способ металлизации керамики / Созаев В.А., Кумыков В.К., Сергеев И.Н., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. - №2007106359/03; заявл. 19.02.07; опубл. 10.05.09, Бюл. №13. – 5 с.

УДК 621.36:539.216.2:669.782

К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ СТЕФАНА ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИКИ

В.К. Кумыков

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360000, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, komykov@hotmail.com*

В работе проводится анализ решения задачи Стефана с фазовыми превращениями для модели процесса металлизации керамики пучком некогерентного светового излучения. Задача, в которой керамическая подложка вместе с нанесенной на ее поверхность металлосодержащей пастой рассматривается как плоская двухслойная среда, простирающаяся в бесконечность, решается квазистационарным методом Лейбинзона.

Создание тонких высокоадгезионных металлических покрытий на керамических подложках является одной из актуальных задач микроэлектроники. Высокие требования, предъявляемые как к металлическому покрытию, так и к подложке, накладывают существенные ограничения по времени отжига поверхности керамики, покрытой металлосодержащей пастой. При этом технология отжига должна обеспечить испарение композиционной присадки с одновременным наплавлением металлической пленки в течение малого промежутка

времени, в течение которого заметного нагрева керамики, приводящего к ухудшению ее диэлектрических свойств, не происходит.

В [1-3] предложены технологические решения, удовлетворяющие указанным требованиям. Наиболее удачным из них является метод, описанный в [2]. Его сущность состоит в вакуумном отжиге керамической подложки с металлосодержащей пастой, при котором нагрев металлизуемой поверхности осуществляется за счет кратковременного (доли секунды) облучения подложки мощным источником теплового излучения, расположенным вне рабочего объема. Световой пучок, проходя в вакуумную камеру через иллюминатор с собирающей линзой, фокусируется на подложке со стороны технологического покрытия, наплавляя металл на поверхность подложки. Разработанный метод обеспечивает получение высокоадгезионного металлического покрытия без заметного нагрева подложки и загрязнения рабочего объема камеры.

Для теоретического описания технологического процесса металлизации в [4,5] была разработана математическая модель, в которой керамическая подложка с нанесенной на ее поверхность металлосодержащей пастой рассматривается как плоская двухслойная среда, простирающаяся в бесконечность. Такое допущение было сделано в связи с тем, что диаметр керамической подложки, изготовленной в виде таблетки, существенно превосходит ее толщину. При этих условиях влиянием боковых границ на теплофизические процессы, протекающие в двухслойной среде, можно пренебречь.

Математическая задача о металлизации керамики относится к типу задач с фазовыми превращениями (задача Стефана), в которых определяется температурное поле в областях с подвижными границами раздела фаз, а также устанавливается закон перемещения этих границ.

Наиболее эффективным методом решения задач указанного типа является квазистационарный метод Лейбнсона, в котором предполагается, что температурные поля как в керамической подложке, так и в металлосодержащей пасте близки к стационарным.

Для координаты фронта испарения композиционной присадки $\xi(t)$ в [4] получено уравнение

$$\xi - \frac{\lambda_2(T_{nl} - T_0)}{q(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1})} \ln \left[1 - \frac{\xi(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1})}{H + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}h - \frac{\lambda_2}{q}(T_{nl} - T_0)} \right] = \frac{q}{\rho L} t. \quad (1)$$

Здесь q – интенсивность светового потока, λ_1 – коэффициент теплопроводности металлосодержащей пасты, h – ее толщина, T_{nl} – температура плавления металла, содержащегося в пасте, T_0 – температура границы раздела подложки и пасты, λ_2 – коэффициент теплопроводности

керамической подложки, H – ее толщина, ρ – ее плотность, L – удельная теплота, состоящая из двух слагаемых – удельной теплоты плавления частиц металлического порошка, содержащегося в пасте, и удельной теплоты испарения композиционной присадки:

$$\rho L = \gamma \rho_{\kappa} L_{ucn} + (1 - \gamma) \rho_{\mu} L_{nl},$$

где γ – доля композиционной присадки в пасте, L_{ucn} – ее удельная теплота испарения, L_{nl} – удельная теплота плавления металла, ρ_{κ} и ρ_{μ} – плотности композиционного материала и металла соответственно. В условиях эксперимента $\gamma \approx 1$ т.е. $\rho L \approx \rho_{\kappa} L_{ucn}$.

В момент полного испарения композиционного материала, т.е. при $t = \tau$ величина $\xi = h$. При этом из равенства (10) следует:

$$\tau = \frac{\rho L h}{q} \left[1 - \frac{\lambda_2 (T_{nl} - T_0)}{q h (1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1})} \ln \left(1 - \frac{h (1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1})}{H + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} h - \frac{\lambda_2}{q} (T_{nl} - T_0)} \right) \right]. \quad (2)$$

Принимая во внимание, что $\frac{h}{H} \ll 1$ и, следовательно, второе слагаемое под логарифмом значительно меньше единицы, получим

$$\tau = \frac{\rho L h}{q} \left[1 + \frac{\lambda_2 (T_{nl} - T_0)}{H q} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{h}{H} - \frac{\lambda_2 (T_{nl} - T_0)}{H q}} \right]. \quad (3)$$

Здесь $q_2 = \frac{\lambda_2 (T_{nl} - T_0)}{H}$ – поток тепла в объем керамической подложки.

Следовательно, можно записать

$$\tau \cong \frac{\rho L h}{q} \left[1 + \frac{q_2}{q} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{h}{H} - \frac{q_2}{q}} \right]. \quad (4)$$

При выводе формулы (1) предполагалось, что поток световой энергии полностью поглощается поверхностью металлосодержащей пасты. В действительности часть падающей энергии отражается, поэтому q надо заменить на $q' = q(1 - k_0)$, где k_0 – коэффициент отражения. При этом формула (4) принимает вид

$$\tau = \frac{\rho L h}{q(1 - k_0)} k, \quad (5)$$

$$\text{где } k = 1 + \frac{q_2}{q(1-k_0)} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{h}{H} - \frac{q_2}{q(1-k_0)}} \approx 1 + \frac{q_2}{q(1-k_0)} \frac{1}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{h}{H}}.$$

При $\lambda_1 \sim \lambda_2$ и $\frac{h}{H} \ll 1$ последнее выражение упростится:

$$k = 1 + \frac{q_2}{q(1-k_0)}. \quad (6)$$

Таким образом, коэффициент k учитывает влияние потока тепла внутрь керамической подложки на длительность процесса покрытия подложки металлической пленкой. Чем больше отношение тепловых потоков $\frac{q_2}{q(1-k_0)}$, тем продолжительнее процесс металлизации керамики.

Вместе с тем, в [4,5] для времени τ приводится формула $\tau = \frac{kQ\rho h}{q(1-k_0)}$,

где ошибочно считается, что k – коэффициент отражения, а k_0 – эмпирический коэффициент порядка 1,2 в условиях эксперимента. На самом деле k – эмпирический коэффициент, который на основе теоретических расчетов уже определяется формулой (6), а k_0 – коэффициент отражения.

Таким образом, практически значения τ , определяемые формулой (6) и на основе экспериментальных измерений, совпадают, т.е. физический смысл коэффициента k теоретическим путем полностью раскрыт с той оговоркой, что $\rho Q \approx \rho_n L_{исп}$, т.е. процесс металлизации керамической подложки определяется не плавлением частиц металла, а испарением пасты.

Библиографический список

1. Пат. 2354632 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/90, С 04 В 41/91. Способ металлизации керамики / Созаев В.А., Кумыков В.К., Сергеев И.Н., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. - №2007106359/03; заявл. 19.02.07; опубл. 10.05.09, Бюл. №13. – 5 с.
2. Пат. 2263649 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/88. Способ нанесения металлического покрытия на керамический элемент / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.; заявители и патентообладатели Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В., Жекамухов М.К. - №2003135115/03; заявл. 02.12.03; опубл. 10.11.05, Бюл. №31. – 5 с.
3. Пат. 2263650 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 41/90, С 04 В 41/88. Способ металлизации керамики / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.; заявители и патентообладатели Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В., Жекамухов М.К. - №2003135114/03; заявл. 02.12.03; опубл. 10.11.05, Бюл. №31. – 4 с.
4. Кумыков, В.К. Математическое моделирование технологии металлизации керамики / В.К. Кумыков // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – № 4. – С. 586-588.

5. Кумыков, В.К. О моделировании процесса металлизации керамики в условиях вакуума / М.К. Жекамухов, М.К. Кумыков // Труды IX международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». 19-23 сентября 2006 г. - Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2006. – С. 191-194.

УДК 544.7

СОРБЦИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ЧАСТИЦАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА

О.Д. Линников, И.В. Родина, В.Г. Шевченко, А.Е. Ермаков*, И.В. Медведева*, А.А. Мысик*, М.А. Уймин*, Н.Н. Щеголева*, В.В. Платонов**, В.В. Осипов**

Институт химии твердого тела УрО РАН,

620999, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, linnikov@mail.ru

**Институт физики металлов УрО РАН, 620041, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18*

***Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106*

Изучена сорбция шестивалентного хрома наноразмерным магнетитом, полученным тремя разными методами. Показано, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления шестивалентного хрома из загрязненных природных и сточных вод. Обнаружено, что даже небольшое повышение температуры раствора при проведении процесса сорбции резко увеличивает его эффективность.

Очистка природных и сточных вод от шестивалентного хрома представляет собой чрезвычайно важную задачу в виду его высокой токсичности. Одним из перспективных способов удаления Cr(VI) из растворов является сорбционный метод. Главное достоинство сорбционного метода очистки заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых, посторонних, ионов и веществ. Это позволяет использовать его для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), а также для очистки загрязненных природных вод для последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Сорбционная емкость сорбентов в значительной степени определяется их удельной поверхностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц сорбента. Однако при этом, соответственно, усложняются процессы отделения сорбента от раствора традиционными методами отстаивания и фильтрования. Поэтому важной задачей является получение сорбентов, которые: (1) обладают хорошими сорбционными свойствами и (2) легко отделяются от раствора. Эта задача может быть решена, если в качестве сорбента использовать порошок из малых ферромагнитных частиц, которые после сорбции загрязнителей могут быть отделены от раствора под действием градиентного магнитного поля. Одним из примеров ферромагнитного сорбента является магнетит Fe₃O₄.

В данной работе изучен процесс сорбции шестивалентного хрома

наночастицами магнетита (Fe_3O_4). Значительный интерес представлял также вопрос о влиянии размера и способа синтеза полученных частиц на сорбционные свойства магнетита.

Сорбция Cr(VI) проводилась из водного раствора, моделирующего природные и сточные воды. В качестве модельного раствора использовался раствор сульфата натрия (Na_2SO_4) и хромата калия (K_2CrO_4) в дистиллированной воде. Концентрация сульфата натрия в исходном растворе была равна 400 мг/л, а шестивалентного хрома – 50 мг/л. Исследования проводились в статических условиях, при разных температурах и при периодическом перемешивании растворов. Общее время выдержки растворов после введения в них порошка магнетита менялось от примерно 24 часов (при проведении процесса сорбции при температурах 30-80 °С) до нескольких суток (при проведении процесса при комнатной температуре 25 ± 2 °С). Концентрация хрома (VI) в растворе определялась фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом [1].

В качестве сорбента были использованы образцы порошков магнетита, синтезированные тремя способами: (1) методом химического осаждения из водных растворов [2], (2) методом газофазного синтеза [3], (3) методом лазерного распыления [4]. Некоторые физико-химические свойства испытанных образцов магнетита приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства испытанных образцов магнетита (M – намагниченность, dcp – средний диаметр частиц; Суд – удельная поверхность частиц)

№ образца	Метод получения	Структура	M_s , А·м ² /кг	dcp (БЭТ/рентген), нм	Суд (по БЭТ), м ² /г
1	Газофазный	Орторомбическая	81	26/22	44,3
2	Газофазный	Орторомбическая	70	16/21	71,2
3	Химическое осаждение из водного раствора	Тетрагональная	82	53/32	21,9
4	Газофазный	Тетрагональная	84	54/54	21,4
5	Лазерное распыление	Кубическая	76	17/не опред.	68,8
6	Лазерное распыление	Кубическая	74	23/не опред.	49,9

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-6 в излучении $K\alpha$ -Cr. Намагниченность измерялась с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кэ при комнатной температуре. Удельная поверхность и средний размер частиц полученных порошков определялись методом тепловой десорбции аргона на установке ГХ-1

(метод точечной БЭТ), а также из данных рентгенофазового анализа. Электронно-микроскопическое исследование проводилось на микроскопе CM30 фирмы Philips. Типичное электронно-микроскопическое изображение исследуемых порошков магнетита представлено на рис. 1.

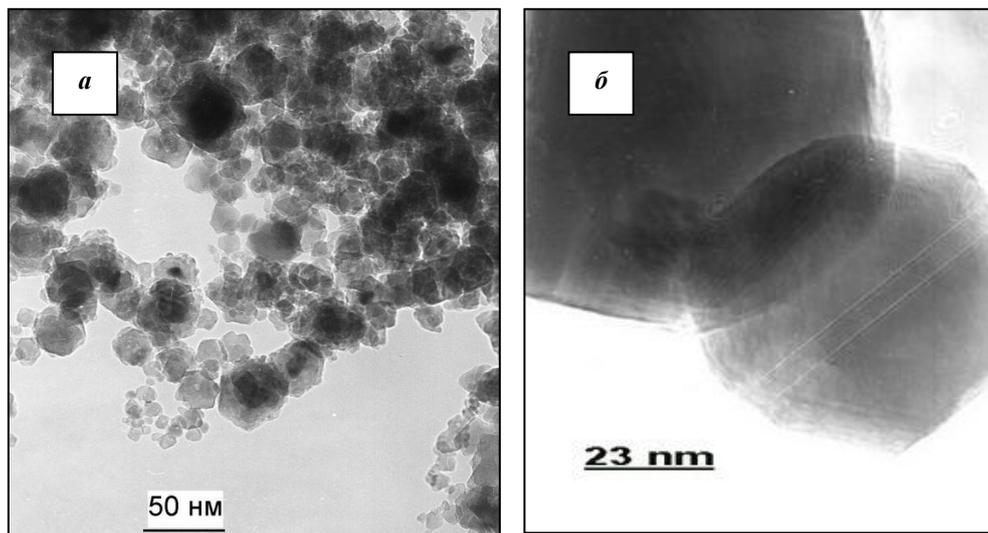


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение синтезированных нанопорошков магнетита: *а* - образец №1; *б* – образец №4

Как видно, полученные порошки магнетита состояли из наночастиц размером 16-54 нм. При помещении порошков в модельный раствор наблюдалось образование крупных агрегатов из наночастиц магнетита, достигавших микронных размеров. Дисперсный состав этих агрегатов был определен по скорости их осаждения в модельном растворе фотоседиментационным методом [5]. Расчетная удельная поверхность агрегатов (вычисленная исходя из среднего размера агрегатов) оказалась на три порядка меньше удельной поверхности исходных нанопорошков магнетита. Образовавшиеся агрегаты были очень устойчивы и не разрушались при механическом перемешивании растворов. При воздействии на суспензию ультразвуком наблюдалось частичное разрушение агрегатов (рис. 2), их средний размер при этом уменьшался, а расчетная удельная поверхность возрастала почти в 10 раз.

Химический анализ растворов после их выдержки в течение нескольких суток при комнатной температуре показал, что с увеличением массы внесенного в них магнетита концентрация шестивалентного хрома в растворе уменьшалась, что свидетельствовало о протекании процесса сорбции хрома (VI). Причем воздействие на раствор ультразвука, в результате которого расчетная удельная поверхность образовавшихся агрегатов из наночастиц магнетита возрастала (см. рис. 2), не приводило к последующему снижению остаточной концентрации хрома в растворе (рис. 3). Это указывает на то, что ультразвук не изменял фактическую

поверхность внесенного в раствор порошка магнетита. Следовательно, несмотря на агрегацию наночастиц магнетита в растворе, вся их поверхность остается доступной для сорбции. Это, в свою очередь, позволяет сравнить между собой по эффективности сорбции порошки магнетита, полученные разными методами (рис. 4).

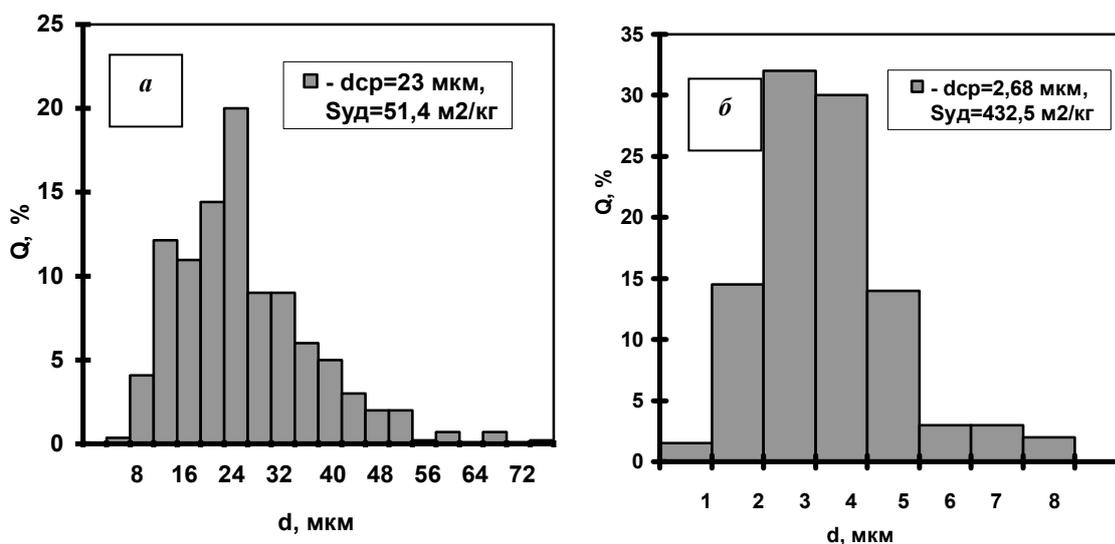


Рис. 2. Влияние ультразвука на дисперсный состав образовавшихся в модельном растворе агрегатов из наночастиц магнетита (образец №1): *a* – гранулометрический состав агрегатов из наночастиц магнетита до воздействия ультразвука на суспензию; *б* – то же после воздействия ультразвука. *Q* – массовая доля агрегатов (частиц) диаметром (размером) *d*

Из рис. 4 видно, что магнетит является довольно эффективным сорбентом для удаления хрома (VI) из раствора. Введение нанопорошков магнетита в модельный раствор приводит к значительному снижению остаточной концентрации хрома (VI) в нем. Причем все полученные экспериментальные данные могут быть аппроксимированы двумя прямыми. На одну прямую ложатся экспериментальные точки для нанопорошков магнетита, которые были получены методами газофазного синтеза и химического осаждения из водного раствора (нижняя прямая на рис. 4), а на другую - точки для нанопорошков магнетита, полученных методом лазерного распыления (верхняя прямая на рис. 4).

Как видно, последние порошки обладают более низкой сорбционной способностью. Причина этого пока неясна. Однако для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, в изученном диапазоне размеров наблюдается отсутствие влияния размера частиц на их сорбционную способность.

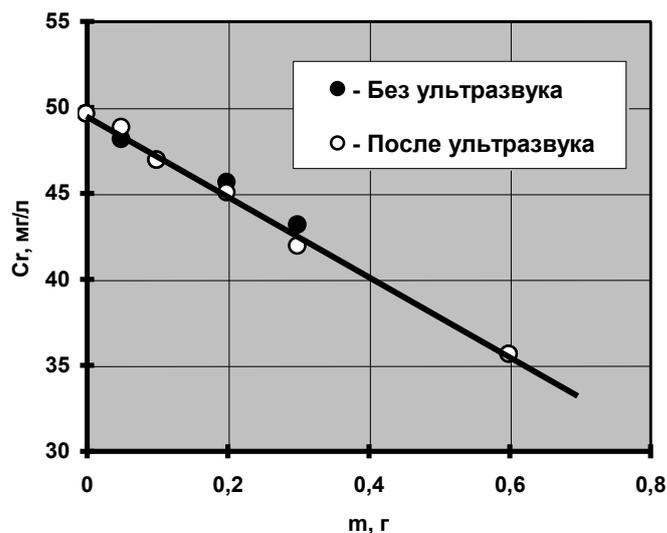


Рис. 3. Влияние ультразвука на сорбцию хрома (VI) магнетитом при температуре 25 ± 2 °С (образец №3). C_r – остаточная концентрация хрома (VI) в растворе; m – масса магнетита, внесенного в модельный раствор

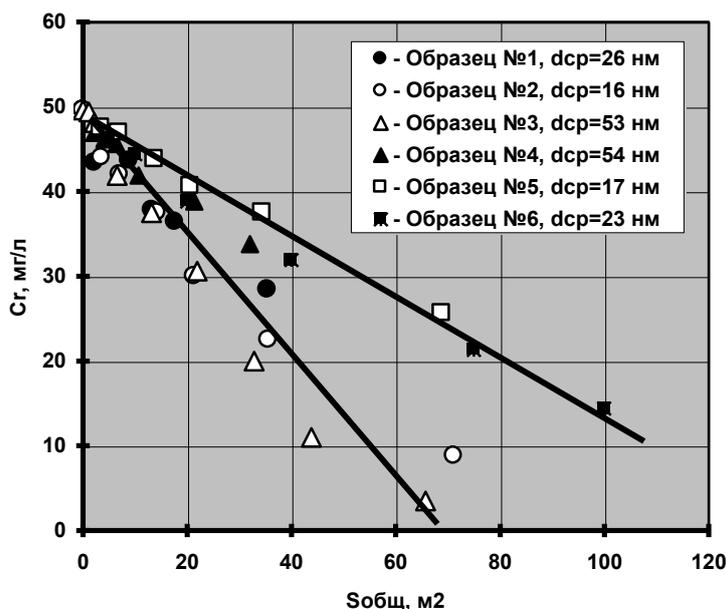


Рис. 4. Изменение остаточной концентрации хрома (VI) в модельном растворе при проведении процесса сорбции частицами наноразмерного магнетита при температуре 25 ± 2 °С. $S_{общ}$ – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещенных в модельный раствор

Проведенные эксперименты показали, что эффективность удаления хрома (VI) из раствора магнетитом можно существенно повысить, если проводить процесс сорбции при повышенных температурах (рис. 5а). При этом удается достичь полного (в пределах чувствительности метода химического анализа) удаления хрома (VI) из модельного раствора. Кроме того, в этом случае уже не наблюдается значительных отличий в

сорбционной способности нанопорошков магнетита, полученных разными методами. Все экспериментальные точки, независимо от размера частиц магнетита и способа их получения, ложатся примерно на одну прямую (рис. 5б). Необратимая сорбция хрома (VI) магнетитом и вид полученных экспериментальных кривых свидетельствуют о хемосорбционном характере процесса, механизм которого предполагается в дальнейшем исследовать.

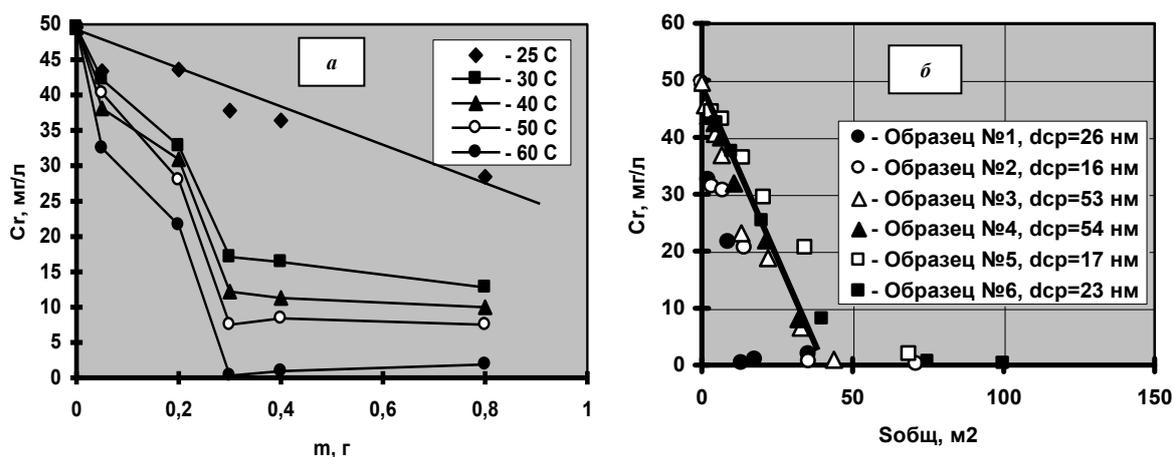


Рис. 5. Влияние температура на процесс сорбции хрома (VI) наноразмерным магнетитом: а – образец №1, сорбция при разных температурах модельного раствора; б – сорбция при температуре 60-80 °С

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН “Разработка новых сорбентов на основе нанокристаллических ферромагнетиков для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов”.

Библиографический список

1. Унифицированные методы анализа сточных вод. / Изд. 2-е, исправл. Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
2. Вайнштейн, И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений / И.А. Вайнштейн. - М.: Металлургия, 1986. С. 82-83.
3. Кортюв, В.С. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортюв, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 916-920.
4. Котюв, Ю.А. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим СО₂-лазером. / Ю.А. Котюв, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, О.М. Саматов, Е.И. Азаркевич, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, В.В. Платонов // ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – С. 76-82.
5. Коузов, П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. / П.А. Коузов. – Л.: Химия, 1971. – 279 с.

УДК 532.614.2+536.631.2+541.182.021

О ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

М.Н. Магомедов

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а, mahmag@dinet.ru*

Изучена температурная зависимость удельной энтропии и теплоемкости нанокристалла с учетом температурной зависимости поверхностной энергии σ . Показано, что максимум поверхностного вклада в удельную теплоемкость достигается при $T/\Theta = 0.2026$, и равен: $c_{sf}/k_B = 1.0115$. Здесь Θ – характеристическая температура, которая зависит от размера и формы нанокристалла. Изучена корректность правила Грюнайзена применительно к нанокристаллу как при низких, так и при высоких температурах.

Зависимость удельной (на атом) теплоемкости c нанокристалла от температуры T изучается уже давно [1–5], но и до сих пор не вполне ясно: какие факторы являются определяющими в этой зависимости [6]. Предложенные в последнее время ряд моделей [2–5] исходят из предположений либо об изменении фононного спектра [2,3], либо об изменении фрактальной структуры [4,5] нанокристалла. При этом совершенно не учитывалось, что удельная (на единицу площади) поверхностная энергия (σ) тоже зависит от температуры и вносит вклад в теплоемкость нанокристалла. Поэтому в данной работе получены аналитический вид зависимостей $\sigma(T)$ и $c(T)$, указаны условия, которым они должны удовлетворять, и показана роль поверхности в «аномальной» теплоемкости нанокристалла.

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов при температуре T и давлении P . Изменение удельной (на атом) свободной энергии такой системы при вариации температуры, удельного объема v , числа атомов и площади поверхности Σ равно:

$$d(F/N) = -s dT - P dv + (\mu/N) dN + \sigma d(\Sigma/N).$$

Здесь s , μ и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная поверхностная свободная энергия: $\sigma(T, v, N) = (\partial F / \partial \Sigma)_{T, v, N}$.

Пусть число частиц не изменяется $dN=0$. Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением:

$$s = - \left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T} \right]_{v, N} - \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial T} \right]_{v, N} = s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} + \left(\frac{\sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right)_{v, N} \right],$$

где $s_{in} = -[\partial(F/N)/\partial T]_{v, N}$ – удельная энтропия, без учета поверхности.

Если форма поверхности и кристаллическая структура не меняются с температурой при постоянных v и N , то для удельных энтропии, изохорной теплоемкости c , и для произведения коэффициент теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(v) / \partial T]_P$, на модуль упругости: $B_T = -v(\partial P / \partial v)_T$, получим:

$$s = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad c = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,N} = c_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N},$$

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}, \quad (1)$$

где $c_{in} = T(\partial s_{in} / \partial T)_{v,N}$ и $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$ – удельная изохорная теплоемкость и произведение $\alpha_p B_T$ без учета поверхностного члена в выражении для энтропии.

При $T=0$ К согласно третьему началу термодинамики в «сильной» формулировке Планка должно выполняться:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} s = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} c = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \alpha_p B_T = 0.$$

Тогда, используя термодинамическое тождество: $(\partial \sigma / \partial T)_P = (\partial \sigma / \partial T)_v + \alpha_p v (\partial \sigma / \partial v)_T$, получим соотношения, которые должны выполняться для соблюдения третьего начала:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{P,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} = 0. \quad (2)$$

Предельные значения (2) справедливы при любом размере и форме нанокристалла, для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме и давлении в веществе.

Как и в работах [7-9] рассмотрим нанокристалл со свободной поверхностью, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps} / N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, а для нанокристалла с пластинчатой формой $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi / (6k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки кристаллической структуры нанокристалла.

Объем и площадь поверхности для прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности равны [7-9]:

$$V = N \alpha \lambda^3 = N v, \quad \Sigma = 6 \lambda^2 \alpha^{2/3} (N \alpha)^{2/3} Z_s(f) = 6 \alpha^{2/3} V^{2/3} Z_s(f), \quad (3)$$

где $\lambda(N, f)$ – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ – функция формы, которая достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для наиболее термодинамически устойчивой кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм имеем: $Z_s(f \neq 1) > 1$.

Как показано в [7, 8], для нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности, при использовании модели колебательного спектра Эйнштейна и приближения

взаимодействия «только ближайших соседей» для изохорной производной удельной поверхностной энергии по температуре можно получить:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = -\left[\frac{\sigma'_{\infty}}{k_n^*(N,f)}\right] F_E(y) < 0, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \Theta_e(N, f)/T, \quad (4)$$

где Θ_e – температура Эйнштейна (метод ее расчета описан в [10]), $k_n(N, f)$ – среднее (по всему нанокристаллу) значение координационного числа:

$$k_n^*(N, f) = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}, \quad (5)$$

$$\sigma'_{\infty} = -\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N=\infty} \cong \frac{k_b}{4 v^{2/3}},$$

где k_b – постоянная Больцмана, функция $F_E(y)$ описывает поведение изохорной теплоемкости в модели макро-кристалла Эйнштейна:

$$c_{in} / k_b = 3 F_E(y), \quad F_E(T = 0 \text{ K}) = 0, \quad F_E(T \gg \Theta) = 1.$$

Отметим, что при получении (4) мы считали величину Θ_e независимой от температуры. В случае же если величина Θ_e изменяется с температурой, то в выражения (4) войдут члены с производной функции $\Theta_e(T)$ по температуре [10], что значительно усложнит расчеты. Это и было упущено в [4]. Отметим так же, что если фрактальная размерность (d) оказывается зависящей от температуры: $d(T)$, то в функцию (4) должны войти члены с производными: $d(T)'$ и $d(T)''$. Это, к сожалению, не было учтено во фрактальных подходах [4, 5].

Зависимость характеристической температуры от размера и формы нанокристалла учтем путем использования ее зависимости от размерного аргумента $k_n(N, f)^*$ в виде [9]:

$$\Theta_e(k_n^*) \cong \Theta_e(\infty) [k_n(N, f)^*]^{1/2}.$$

На рис. 1 показана зависимость приведенной изохорной температурной производной удельной поверхностной энергии: $\sigma_T^* = (1 / \sigma'_{\infty})(\partial \sigma / \partial T)_{v,N} = -F_E(y) / k_n^*(N, f)$ от относительной температуры: $1/y = T/\Theta_e(k_n^*)$, при разных значениях размерного аргумента: $k_n^* = 1$ – верхняя сплошная линия, $k_n^* = 0.75$ – средняя пунктирная линия, $k_n^* = 0.5$ – нижняя точечная линия. Величина размерного аргумента $k_n^* = 0.5$ является минимальной в рамках используемой модели для минимально-возможного нанокристалла в форме куба.

Используя (4) и (5), можно получить следующие соотношения:

$$T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} = \left[\frac{\sigma'_{\infty}}{k_n^*(N, f)}\right] y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right], \quad (6)$$

$$\left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N} = \left[\frac{\sigma'_{\infty}}{v k_n^*(N, f)}\right] \left\{ \frac{2}{3} F_E(y) + \gamma_{\Theta} y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right] \right\},$$

$$y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right] = y^2 \exp(y) \left\{ \frac{2[\exp(y)-1]^2 - y[\exp(y)-1]}{[\exp(y)-1]^3} \right\} < 0,$$

где $\gamma_\Theta = -[\partial \ln(\Theta_e) / \partial \ln(V)]_T$ – изотермический «частотный» параметр Грюнайзена, который (так же как и Θ_e) не зависит от температуры.

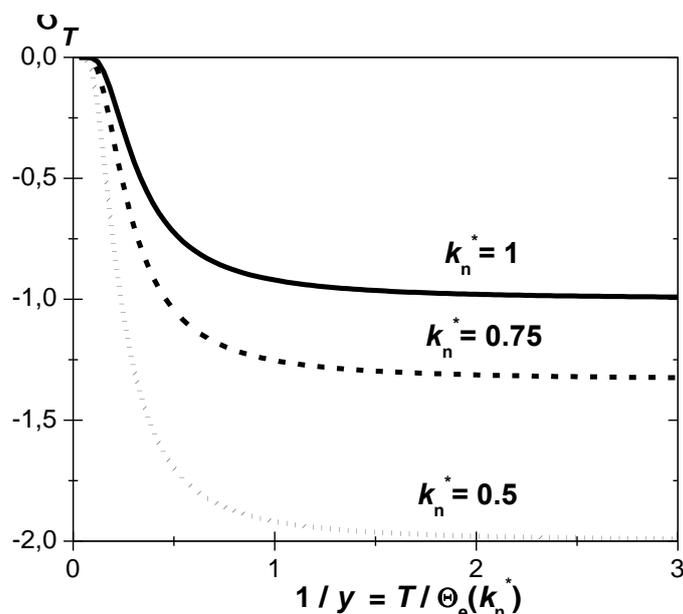


Рис. 1. Зависимость приведенной изохорной температурной производной удельной поверхностной энергии от относительной температуры при разных значениях размерного аргумента

Для модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности выполняется:

$$\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left[\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*(N, f)} \right] = \left(\frac{3}{2} \right) k_b \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right].$$

Тогда из (1) и (6) можно получить выражения для поверхностных вкладов в удельную энтропию и теплоемкость, в виде:

$$\begin{aligned} \frac{s_{sf}}{k_b} = \frac{(s - s_{in})}{k_b} &= - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} = \left(\frac{3}{2} \right) \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] F_E(y), \\ \frac{c_{sf}}{k_b} = \frac{(c - c_{in})}{k_b} &= - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v, N} = - \left(\frac{3}{2} \right) \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 2 и 3 показаны рассчитанные по (7) температурные зависимости поверхностного вклада в удельную теплоемкость, и общей удельной теплоемкости: $c/k_b = 3F_E(y) + c_{sf}/k_b$, при различных значениях размерного аргумента k_n^* : от $k_n^* = 1$ – для макрокристалла, до $k_n^* = 0.5$.

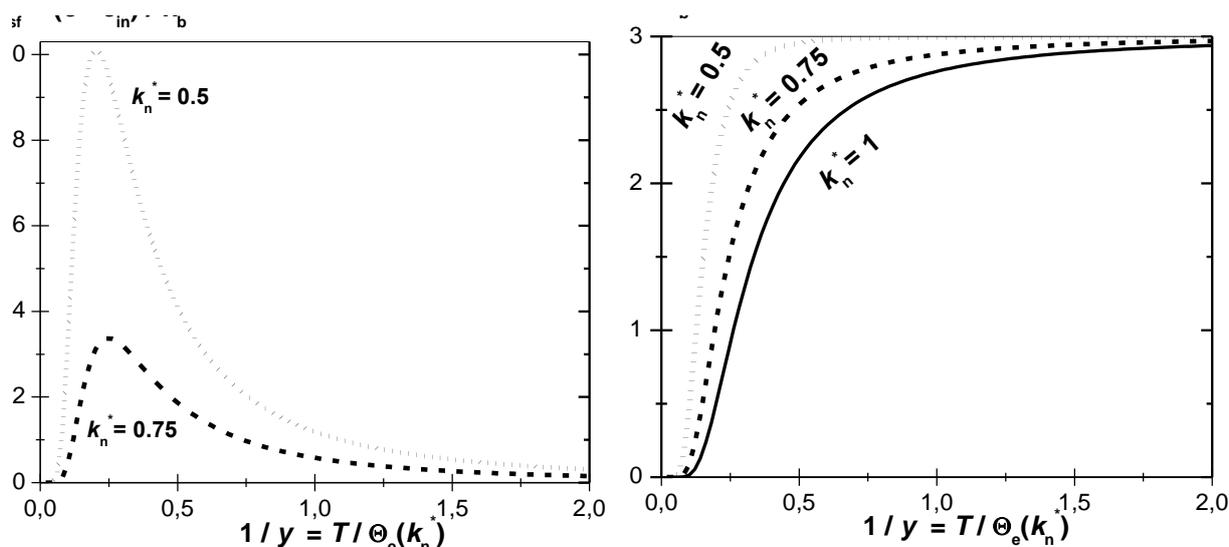


Рис. 2, 3. Температурные зависимости поверхностного вклада в удельную теплоемкость и общей теплоемкости при различных значениях размерного аргумента

Из полученных результатов легко видеть, что при данном значении T/Θ_e функции: $|\sigma_T^*|$, s_{sf}/k_b , c_{sf}/k_b и c/k_b растут при уменьшении размерного аргумента: $k_n^*(N, f)$, т.е. либо при «изоморфном» (при данном f) уменьшении размера нанокристалла, либо при «изомерном» (при данном N) отклонении формы нанокристалла от формы куба. Так как в рамках используемой модели минимально-возможный нанокристалл имеет $k_n^*(N_{min}, f=1) = 0.5$, то из полученных результатов видно, что выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \text{MIN}(\sigma_T^*) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\sigma_{\infty}'} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N_{min}} = -2, \\ \text{MAX} \left(\frac{s_{sf}}{k_b} \right) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{s_{sf}(N_{min})}{k_b} \right] = \frac{3}{2}, \\ \text{MAX} \left(\frac{c_{sf}}{k_b} \right) &= \text{MAX} \left[\frac{c_{sf}(N_{min})}{k_b} \right] = \frac{c_{sf} \left(N_{min}, \frac{T}{\Theta_e(N_{min})} = 0.2026 \right)}{k_b} = 1.0115. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что, так же как это и наблюдается в экспериментах (см. [1-5]) максимальное значение поверхностного вклада в теплоемкость наблюдается при низких температурах ($T/\Theta_e \ll 1$).

Природа этой «аномальной» теплоемкости обусловлена температурной зависимостью поверхностной энергии. Причем функция: $c/c_{in} = 1 + (c_{sf}/c_{in})$, при $T \rightarrow 0$ К уходит в бесконечность. Это есть следствие того, что функция $c_{sf}(T)$ убывает медленнее, чем функция $c_{in}(T)$, как это видно на рис. 3 и 4.

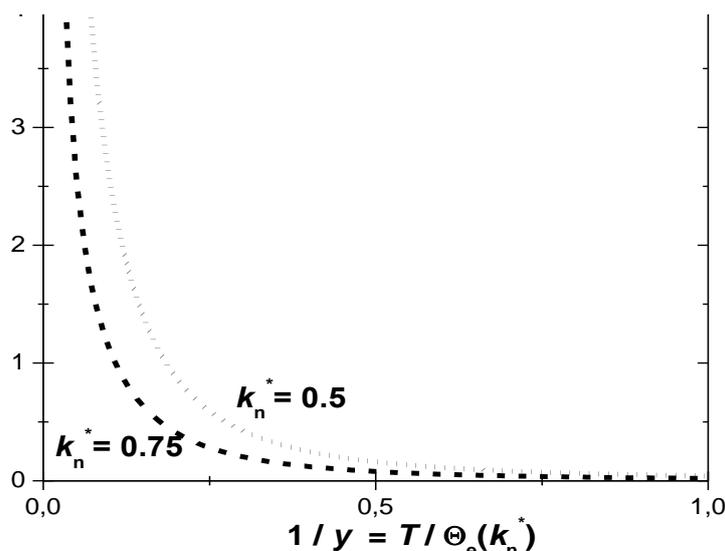


Рис. 4. Зависимость отношения поверхностного вклада в удельную изохорную теплоемкость к объемному значению c_{sf}/c_{in} от относительной температуры: $1/y = T/\Theta_e(k_n^*)$, при разных значениях размерного аргумента: $k_n^* = 0.75$ – пунктирная линия, $k_n^* = 0.5$ – верхняя точечная линия. При $k_n^* = 1$ поверхностный вклад равен нулю.

Из (1), (6) и (7) получим выражение для «термодинамического» параметра Грюнайзена в виде:

$$\gamma_T = \frac{\alpha_p B_T v}{c} = \gamma_{Tin} \left[1 + \left(\frac{c_{sf}}{c_{in}} \right) \left(\frac{\gamma_\Theta}{\gamma_{Tin}} \right) \right] / \left[1 + \left(\frac{c_{sf}}{c_{in}} \right) \right], \quad (8)$$

где $\gamma_{Tin} = (\alpha_p B_T)_{in} v / c_{in}$ – «термодинамический» параметр Грюнайзена без учета поверхностного члена в выражении для энтропии (1),

$$\frac{c_{sf}}{c_{in}} = - \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] \left[\frac{y}{2 F_E(y)} \right] \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right]. \quad (9)$$

Из (8) видно, что если выполняется: $\gamma_{Tin} = \gamma_\Theta$, то наличие поверхностного члена не влияет на величину «термодинамического» параметра Грюнайзена: $\gamma_T = \gamma_{Tin}$. Из рис. 4 видно, что если $T/\Theta_e(N, f) < 0.1$, то выполняется: $\gamma_T = \gamma_\Theta$. А если $T/\Theta_e(N, f) > 1$, тогда: $\gamma_T = \gamma_{Tin}$. В случае, если $\gamma_\Theta \neq \gamma_{Tin}$, то функция $\gamma_T(T/\Theta_e)$ будет меняться, переходя от значения γ_Θ при низких температурах к величине γ_{Tin} при высоких температурах.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Температурная зависимость функции: $(\partial\sigma/\partial T)_{v, N}$, а потому и поверхностного вклада в удельную энтропию определяются той же функцией, которая определяет температурную зависимость изохорной теплоемкости макро-кристалла: $F_E(y)$, где $y = \Theta_e(N, f) / T$. Поэтому при $T \rightarrow 0$ К первая производная поверхностной энергии по температуре, а также производная σ по температуре и удельному объему стремятся к нулю при любом размере и форме нанокристалла, для любой кристаллической

структуры, при любом удельном объеме и давлении в веществе. Максимум поверхностного вклада в удельную энтропию достигается для минимально-возможного (в рамках используемой модели) нанокристалла при $T/\Theta_e(N_{\min}) > 2$ и равен: $s_{\text{sf}}(N_{\min})/k_b = 3/2$.

2. Температурная зависимость функции: $T (\partial^2 \sigma / \partial T^2)_{v, N}$, а потому и поверхностного вклада в удельную теплоемкость определяются функцией: $y [\partial F_E(y) / \partial y]$. Поэтому при $T \rightarrow 0$ К или при $T/\Theta_e(N, f) > 2$ поверхностный вклад в удельную теплоемкость равен нулю. Максимум поверхностного вклада в удельную теплоемкость достигается для минимально-возможного нанокристалла при $T/\Theta_e(N_{\min}) = 0.2026$ и равен: $c_{\text{sf}}(N_{\min})/k_b = 1.0115$.

3. Если «частотный» и «термодинамический» параметры Грюнайзена для макро-кристалла не совпадают: $\gamma_{\Theta} \neq \gamma_{\text{Tin}}$, то «термодинамический» параметр Грюнайзена нанокристалла будет меняться, переходя от значения γ_{Θ} при низких температурах к величине γ_{Tin} при высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 12.1.19) и РФФИ (грант № 09 – 08 – 96508-р-юг-а).

Библиографический список

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
2. Likhachev, V.N., Anomalous Heat Capacity of Nanoparticles / V.N. Likhachev, G.A. Vinogradov, M.I. Alymov // Physics Letters A. – 2006. – V. 357. – № 3. – P. 236 – 239.
3. Лихачев, В.Н. Аномальная теплоемкость наночастиц / В.Н. Лихачев, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, М.И. Алымов // Химическая физика. – 2007. – Т. 26. – № 1. – С. 89 – 93.
4. Кузнецов, В.М., Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур / В.М. Кузнецов, В.И. Хромов // ЖТФ. 2008. – Т. 78. – № 11. – С. 11 – 16.
5. Рехвиашвили, С.Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов / С.Ш. Рехвиашвили // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – № 12. – С. 54 – 58.
6. Michaelian, K. Critical Analysis of Negative Heat Capacity in Nanoclusters / K. Michaelian, I. Santamaria-Holen // Europhys. Letters. – 2007. – V. 79. – № 4. – P. 4300 (1-5).
7. Магомедов, М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924 – 937.
8. Магомедов, М.Н. О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 1. – С. 24 – 33.
9. Магомедов, М.Н. О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы простого нанокристалла / М.Н. Магомедов // Теплофизика Высоких Температур. – 2009. – Т. 47. – № 1. – С. 49 – 60.
10. Магомедов М.Н. Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33 – 36.

УДК 532.632

ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РЕБЕР И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ

А.Р. Новоселов

*Тверской государственной университет,
17002, Тверь, Садовый пер., 35, p000171@tversu.ru*

Методом термодинамической теории возмущений сделана оценка линейного натяжения ребер кристаллов. Рассмотрено влияние ребер на среднее поверхностное натяжение наночастиц и избыточное давление, проведено сравнение с нанокляпями.

В данной работе проведена оценка линейной плотности избыточной свободной энергии (линейного натяжения) ребра, образованного пересечением двух плоских межфазных поверхностей. Фаза α заполняет внутреннюю часть двугранного угла α , а фаза β занимает пространство вне этого угла. Линейная плотность избыточной свободной энергии κ определяется соотношением:

$$\kappa = \lim_{R \rightarrow \infty} (F - 2\sigma R), \quad (1)$$

где F – избыточная свободная энергия части системы, заключенной внутри цилиндра единичной длины радиуса R , ось которого совпадает с линией контакта, σ – удельная свободная энергия межфазной поверхности.

Такое определение линейной плотности свободной энергии ребра соответствует предложенному Гиббсом подходу к линейным величинам, как к избыткам, связанным с тем, что состояние веществ в окрестности линии пересечения межфазных поверхностей отличается как от состояния в объеме, так и от состояния вблизи протяженной во всех направлениях границы раздела фаз.

Свободная энергия F определялась с помощью термодинамической теории возмущений (ТТВ), в соответствии с которой избыточная свободная энергия системы в первом приближении равна потенциальной энергии возмущения. Использование ТТВ для оценки избыточной свободной энергии микрогетерогенных систем было впервые предложено Л.М. Щербаковым [1]. Методика расчета аналогична методике, использованной нами в работе [2] для нахождения линейного натяжения периметра смачивания. В нашем случае возмущение состоит в выделении частей системы из соответствующих массивных фаз и помещении их в новое окружение. При этом считалось, что взаимное влияние межфазных поверхностей в окрестности линии их пересечения, обуславливающее вклад ребер в избыточную свободную энергию системы, связано преимущественно с дисперсионным взаимодействием молекул. Относительно дальнедействующий характер дисперсионных сил приводит

к тому, что вызываемые ими эффекты являются малочувствительными к структуре вещества. Так, согласно результатам Бенсона и Клакстона, приведенным в монографии [3], поверхностная энергия кристаллов инертных газов, в которых межмолекулярное взаимодействие является полностью дисперсионным, изменяется при переходе от одной кристаллической плоскости к другой не более, чем на несколько процентов.

Вычисление потенциальных энергий возмущения проводилось с использованием эффективных парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия вида:

$$\phi(\rho) = \begin{cases} -\frac{B}{\rho^6}, & (\rho > a) \\ \infty, & (\rho < a) \end{cases} \quad (2)$$

где ρ – расстояние между молекулами, a – эффективный диаметр молекул. Константы B выражались через рассчитанные методом термодинамической теории возмущений удельные свободные энергии протяженных межфазных поверхностей σ . Полученное выражение для κ имеет вид:

$$\kappa = a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [\sigma_\beta - \sigma_\alpha - 2\sigma \operatorname{Cos}(\alpha/2)], \quad (3)$$

где σ_α , σ_β и σ – удельные свободные энергии межфазных поверхностей (α -пар), (β -пар) и (α - β) соответственно.

В случае, когда фаза β представляет собой пар вдали от критической точки, можно считать, что $\sigma_\beta = 0$, $\sigma_\alpha = \sigma$. При этом линейная плотность свободной энергии ребра оказывается равной

$$\kappa = -\sigma a \operatorname{Ctg}(\alpha/2) [1 + 2 \operatorname{Cos}(\alpha/2)]. \quad (4)$$

В данной работе проведенные оценки линейного натяжения ребер кристалла использованы для исследования размерной зависимости среднего поверхностного натяжения. Среднее поверхностное натяжение микрокристаллов играет определяющую роль при анализе фазовых равновесий с участием кристаллических тел. Следуя монографии [4], среднее поверхностное натяжение монокристалла, учитывающее линейное натяжение ребер, можно определить формулой:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{S} \left(\sum_{j=1}^N \sigma_j S_j + \sum_{k=1}^M \kappa_k L_k \right), \quad (5)$$

где $S = \sum_{j=1}^N S_j$, σ_j – поверхностное натяжение j -ой грани, κ_k – линейное натяжение k -ого ребра, S_j и L_k – площади граней и длины ребер.

Размер монокристалла удобно характеризовать параметром $r = 3V/S$, где V – объем кристалла. Такое определение согласуется с радиусом кривизны сферической межфазной границы для жидкофазных систем.

Рассмотрим кубический кристалл с ребром $2r$. В этом случае $\alpha = 90^\circ$, $\kappa = -\sigma a(1 + \sqrt{2})$. Учитывая оценочный характер проводимых расчетов, примем $\kappa = -2\sigma a$. Тогда среднее поверхностное натяжение в соответствии с формулой (5) равно:

$$\bar{\sigma} = \sigma + \frac{\kappa}{r} = \sigma \left(1 - \frac{2a}{r} \right). \quad (6)$$

Такой характер зависимости $\sigma(r)$ соответствует известной формуле Толмена [5] для зависимости поверхностного натяжения жидкой сферической капли от ее радиуса.

Избыточное давление ΔP в рассматриваемом кристалле, обусловленное поверхностным натяжением и натяжением ребер, можно найти из соотношения: $\Delta P \cdot (2r)^2 = 4\sigma \cdot (2r) + 4\kappa$, тогда

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \left(1 - \frac{2a}{r} \right) = \frac{2\bar{\sigma}}{r}. \quad (7)$$

Вид этого выражения соответствует известному капиллярному давлению (уравнение Лапласа) внутри жидкой капли.

Проведенные в данной работе оценки показывают, что характер размерной зависимости среднего поверхностного натяжения нанокристаллов и нанокпель вполне аналогичен. Это позволяет распространить термодинамические соотношения, описывающие жидкофазные наноразмерные системы, на системы, включающие кристаллические тела.

Библиографический список

1. Щербаков, Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // Доклады АН СССР. 1966. – Т. 168. – № 2. – С. 388-391.
2. Samsonov, V.M. Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory / V.M. Samsonov, L.M. Shcherbakov, A.R. Novoselov, A.V. Lebedev // Colloids and Surfaces. 1999. – V. 160. – № 2. – P. 117-121.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
5. Tolman, R.S. The effect of droplet size on surface tension / R.S. Tolman // J. Chem. Phys. 1949. – V. 17. – № 2. P. – 333-340.

УДК 636.7:539.196

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРОСТОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Г.Г. Петрик

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а, galina_petrik@mail.ru

Обсуждаются некоторые аналитические возможности нового физически обоснованного уравнения состояния, полученного автором из «доваальсовой» информации на основе самой простой из реалистичных молекулярных моделей – взаимодействующих точечных центров.

В некоторых случаях простые модели могут дать гораздо больше сложных, претендующих на точность. Мы намерены показать в настоящей работе, что именно так обстоит дело с моделью взаимодействующих точечных центров (ТЦ).

О нерешенных проблемах моделирования свойств

Обратимся к двум уровням моделирования – молекулярному (взаимодействие молекул) и термодинамическому (свойства веществ). Самая простая модель молекулы – точечный центр, взаимодействие которых описывается центральными потенциалами. Наиболее известными и самыми применяемыми из них является семейство потенциалов Ми(m-n). Параметры (r_M, ϵ_M) стандартно рассматриваются как подгоночные и находятся по свойствам вещества, задача усложняется, если индексы n, m также считаются подгоночными параметрами. Простой, но более реалистичный модельный объект – жесткая сфера - имеет размер и форму. Однако потенциалы, в которых явно учтены эти факторы, на практике применяются гораздо реже. Для описания энергии взаимодействий предложен не один десяток модельных потенциалов, однако отсутствует эффективный способ выбора среди них наиболее адекватных.

На термодинамическом уровне известна не одна сотня термических уравнений состояния (УС). Казалось бы, вполне естественно обнаружить среди них УС, которые представляют собой отражение столь популярной модели молекулярного уровня как взаимодействующие ТЦ. Однако в иерархии простых УС обнаруживается пробел: между УС идеального газа (на основе модели невзаимодействующих ТЦ) и огромным количеством УС ван-дер-ваальсового (вдв) типа (на основе модели жестких сфер) отсутствует уравнение на основе модели взаимодействующих ТЦ.

Имеет место явная асимметрия – широкое применение модели ТЦ на молекулярном уровне и отсутствие соответствующего УС; весьма скромное применение модели жестких сфер на молекулярном уровне и

огромное количество УС на ее основе. Причем приходится признать, что это не тот случай, когда количество переходит в качество. При анализе работ по УС вдв-типа можно сформулировать множество вопросов. Вот далеко неполный перечень. Чем объяснить, что несущественные (с точки зрения математики) изменения формы УС ведут к значительному улучшению описания свойств? Каков смысл третьих параметров в УС различного вида? Одинаков ли смысл и каковы корректные значения параметра b в различных УС? Являются ли параметры УС независимыми величинами? Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения критического фактора сжимаемости (КФС)? Могут ли авторы УС-модификаций считать, что лежащие в их основе молекулярные модели остаются такими же, как у Ван-дер-Ваальса? Перечень вопросов можно было бы продолжить. Однако и так понятно, что, во-первых, пока ответы на эти вопросы не будут получены, не стоит ожидать прогресса в указанной области и, во-вторых, если ответы на эти вопросы не получены до сих пор, это означает, что причина, скорее всего, - в самом подходе к проблеме. Более того, мы считаем, что, если оставаться в рамках стандартного эмпирического подхода к этим УС, ответы на поставленные (и другие) вопросы вообще не могут быть получены.

Здесь мы обратимся к конкретной проблеме выбора параметров УС и сначала проведем анализ возможностей стандартного подхода, а далее – возможностей нового подхода для модели взаимодействующих ТЦ (ВТЦ).

О возможностях стандартного подхода

Все УС вдв-типа считаются независимыми и несвязанными между собой. Проблема нахождения среди них оптимального не решена. Последнее требует, что вполне естественно, сравнения качества уравнений. При стандартном подходе УС сравнивают по результатам расчетов различных свойств. В первом случае параметры УС считаются константами индивидуальности вещества и их значения находятся по данным о свойствах. Однако такой способ апробации УС весьма малопродуктивен – подгоночные параметры различных УС могут быть подобраны так, что расчеты дадут практически одинаковые результаты, но судить о качестве самих УС по ним невозможно. Именно поэтому так трудно сравнивать УС. Во втором случае на УС налагаются определенные условия (чаще всего, в критической точке) и далее решается система уравнений. Число уравнений оказывается меньше числа переменных, поэтому авторы вынуждены априори выбирать некоторые из параметров в роли определяющих (известных). Такой подход обсуждался наиболее подробно в [1], где исследовалась общая форма кубического УС с пятью параметрами: a, b, k_1, k_2, k_3 . Проведем анализ этой работы.

Наиболее общий вид кубического УС, согласно [1]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-k_3b)}{(V-b)(V^2+k_1bV+k_2b^2)} \quad (1)$$

Рассматривая (1) как обычное кубическое уравнение, легко получить соотношения между параметрами k_1 , k_2 , k_3 и критическими константами флюида. КФС Z_c в работе – не экспериментальный, но рассчитанный по УС. Кроме того, авторы добавляют еще один параметр в виде уравнения для приведенного второго вириального коэффициента \overline{B}_c на критической изотерме. Четыре полученных уравнения связывают семь безразмерных параметров: k_1 , k_2 , k_3 , Z_c , Ω_{bc} , \overline{B}_c и Ω_{ac} . Согласно [1]: «Три параметра из этого набора могут быть произвольно (курсив наш) выбраны как независимые переменные и когда этот выбор сделан, значения четырех других параметров могут быть получены из основных уравнений». Далее авторы обсуждают выбор независимых переменных. «Среди семи параметров только Z_c , \overline{B}_c и Ω_{bc} имеют физический смысл». Казалось бы, было логичным (считают авторы) задавать именно их в качестве независимых. Однако «примечательно, что большинство успешных кубических УС не следует этому пути спецификации переменных, но произвольно выбирают $k_3=1$, сводя число степеней свободы до двух, а далее подбирают такие значения k_1 и k_2 , которые дают достаточный компромисс для величин Z_c , \overline{B}_c и Ω_{bc} ». В качестве примера разбираются УС Редлиха - Квонга и Пенга - Робинсона. При выборе $\{k_i\}$ в качестве независимых переменных оценка приведенного параметра b требует решения кубического уравнения, что на взгляд авторов весьма нежелательно. Поэтому рассматриваются и «смешанные» наборы из физически (на взгляд авторов [1]) осмысленных и «бессмысленных» параметров, т.е. $\{k_i\}$. Проведя расчеты, авторы приходят к выводу, что возможны только некоторые комбинации величин. И остается совершенно неясно – почему именно задание «не имеющих физического смысла чисел» дает успешные УС?

Об аналитических возможностях модели ТЦ

Будем считать, что $k_3=1$. Тогда из (1) следует уравнение:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+k_1bV+k_2b^2}. \quad (2)$$

Попытаемся получить ответ на вопрос о том, почему определяющими числами модели являются параметры k_1 , k_2 и каков их смысл. Обратимся к полученному нами [2, 3] УС ВТЦ. Трехчленное трехпараметрическое

уравнение было получено исходя из «доваальсовой» информации. В отличие от УС вдв-типа все три параметра УС имеют смысл, связанный с проявлением сил притяжения и отталкивания ТЦ на доступный для ТЦ объем: отталкивание ($b=\Delta V_f(rep)$), притяжение ($c=\Delta V_f(attr)$), различие в характере двух сил (a).

УС имеет вид (в стандартных обозначениях, для одного моля):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+\tilde{n})}. \quad (3)$$

Был введен параметр $\chi=c/b$, связанный (на основании определения параметров) с соотношением изменений доступного объема, вызванных силами притяжения и отталкивания. Было найдено [3-5], что значение χ определяет значения всех приведенных параметров УС, что дало основания назвать его управляющим параметром модели. В результате трехпараметрическое УС ВТЦ превращается в однопараметрическое семейство уравнений и может быть записано в форме, которая подчеркивает его однопараметрическую суть $\pi = \pi(\varphi, \tau, \chi)$. Отличие УС семейства друг от друга определено тем, как соотносятся проявления сил притяжения и отталкивания между собой, т.е. значением χ . Следует подчеркнуть, что это УС не является общим для взаимодействующих ТЦ. Оно было получено при допущении жесткого отталкивания центров. Однако этот недостаток нового УС дает возможность легко включить в схему ряд УС вдв-типа, авторы которых ни о каком параметре χ речь не вели. На первом этапе [4, 5] мы считали параметры b и c константами (так считают во многих работах) и управляющий параметр χ модели также рассматривали как константу. Удовлетворяющих условию $\chi=const$ уравнений нашлось всего несколько: УС вдв ($\chi=0$), УС Редлиха-Квонга ($\chi=1$) и малоизвестное УС Вонга-Праузница ($\chi=0.2$). Однако имеется много других уравнений, первый вклад в которых также имеет вид $RT/(V-b)$, которые отличаются видом притягивательного вклада и которые также могут быть включены в рамки модели ВТЦ.

Отказ от требования постоянства параметра c и анализ ряда УС вдв-типа (Пенга-Робинсона, Клаузиуса, Пателя-Тейя, Харменса-Кнаппа, Шмидта-Венцеля и других) показал [6], что теперь параметр c зависит от молярного объема (или от плотности). В этом случае $c = b(k_1 + k_2 b \rho)$, а параметр χ должен быть снабжен индексом, отмечающим его зависимость от объема $\chi_v = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b \rho$, для критической точки: $\chi_c = \kappa_1 + \kappa_2 b/V_c = \kappa_1 + \kappa_2 \beta$. Здесь k_1, k_2 – некие числа. Не будем априори отказывать им в наличии смысла, но попытаемся этот смысл прояснить. Учтем в УС (3) выявленную структуру параметра c . Таким образом, в отличие от принятого в литературе «упора» на кубичность уравнения, на

математику, в нашей форме УС подчеркивается «физика» модели, связывающая его параметры с проявлением сил притяжения и отталкивания на доступный для ТЦ объем. Получим УС ВТЦ в виде:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2b/V))}. \quad (4)$$

(От уравнения (3) – как принято считать - для жестких сфер, легко перейти к УС ТЦ (4), что отвечает переходу к другой модели молекулы). Выберем в качестве параметров приведения в (4) критические параметры. Получим уравнение с пятью параметрами: $Z_c, \beta, \alpha, k_1, k_2$:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\varphi} + \frac{\tau\beta}{\varphi(\varphi-\beta)} - \frac{\alpha}{\varphi(\varphi+\beta(k_1+k_2\beta/\varphi))} \right].$$

Являются ли они независимыми величинами? Можем ли мы задавать некоторые из них произвольно (как это делается обычно и как делают авторы [1])? В [6] мы показали, что все параметры УС ВТЦ являются функциями именно двух параметров k_1, k_2 . Они были названы генерирующими числами. Генерирующим уравнением модели является кубическое уравнение относительно β при заданной паре величин k_1, k_2 :

$$\beta^3(k_2 - k_1(k_2 + k_1)) - 3\beta^2(k_1 + k_2) - 3\beta + 1 = 0.$$

Задание пары генерирующих чисел (плюс плотность системы) определяет значение управляющего параметра χ , то, как будут соотноситься силы притяжения и отталкивания, что, в конечном счете, определит термические свойства системы. Теперь мы можем пойти дальше в своем анализе.

Напомним, что ТЦ, заменяющий в нашей модели реальную молекулу, имеет две степени свободы, отвечающие поступательному и колебательному движению. Тогда можно предположить, что в формировании параметра $\chi_v = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho$, который, собственно, определяется изменениями доступного объема, вызванными проявлением сил притяжения и отталкивания между ТЦ, должны проявиться оба вида движения: $\chi_v = \chi_v(\text{поступател.}) + \chi_v(\text{колебательн.})$.

Можно предположить, что в случае горячего разреженного газа, т.е. состояния, близкого к идеально-газовому, будет выполняться условие $\chi_v(\text{кол.})=0$ и полное изменение доступного для ТЦ объема будет определяться в результате поступательного движения ТЦ, $\chi_v(\text{пост.}) \neq 0$. При большой плотности и низких температурах поступательное движение будет затруднено, практически отсутствуя, и тогда $\chi_v(\text{пост.})=0$, а $\chi_v(\text{кол.}) \neq 0$. При промежуточных условиях оба типа движения будут вносить свой вклад в формирование параметра χ_v . Эти рассуждения помогают в некоей мере расшифровать выражение для $\chi_v = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho$, где теперь два числа k_1 и

k_2 , очевидно, связаны с двумя степенями свободы, отвечая колебательному и поступательному видам движения. Есть веские основания считать, что k_1 связано с колебательным движением, а k_2 – с поступательным. В таком контексте имеем: условия $k_2=0, k_1 \neq 0$ отвечают чисто колебательному движению ТЦ; если наоборот $k_1=0, k_2 \neq 0$ – это чисто поступательный характер движения.

Обратимся к двум самым известным уравнениям и подойдем к ним как к физическим моделям, а не алгебраическим конструкциям, параметры которых не имеют физического смысла.

Для УС Редлиха-Квонга имеет место: $1=\chi_v = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho = 1+0*b*\rho$. Структура параметра фиксирует отсутствие поступательного движения и наличие колебательного, характер которого (гармонический, когда проявления сил притяжения и отталкивания уравновешены, $\chi=1$) отвечает нахождению ТЦ на расстояниях, отвечающих минимумам потенциальных ям. Весьма интересно, что имеется много указаний на то, что УС Редлиха - Квонга наиболее применимо при умеренных термобарических условиях.

Для УС Ван-дер-Ваальса имеет место следующее: $\chi_v = \chi_v(\text{поступател.}) + \chi_v(\text{колебател.}) = 0 = 0 + 0*b*\rho$. Равенство нулю управляющего параметра и его структура в полном соответствии с классическими представлениями как раз и объясняют неудачу этого уравнения при попытке описать свойства разреженного газа; скорее они отвечают состоянию вещества с затрудненными движениями обоих типов.

Все это требует дальнейшего осмысления, но представляет явный интерес, поскольку показано, что «бессмысленные» числа определяют значение выявленного в модели и имеющего глубокий физический смысл параметра χ , связавшего проявление сил межмолекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания на доступный для движения ТЦ объем системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-96521).

Библиографический список

1. Vera, J.H. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of State / J.H. Vera, M.J. Huron, J. Vidal // Chem. Eng. Commun. – 1984. – V. 26. – P. 311-318.
2. Петрик, Г.Г. Новый взгляд на старую проблему. Ч.2. О едином виде термических уравнений состояния / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». сб. трудов межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2005. – С. 113-116.
3. Петрик, Г.Г. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях / Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева // Вестник ДНЦ РАН. – 2007. – Т. 27. – С. 5-12.

4. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей чем модель ВдВ. Управляющий параметр / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб.трудов межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 226-229.
5. Петрик, Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии – 2009 – Т. 1 – С. 43-59.
6. Петрик, Г.Г. Об уравнении состояния на основе молекулярной модели взаимодействующих центров. Общий случай. Нелинейность параметров / Г.Г.Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» сб. тр. межд. конф. / ИФ ДНЦ РАН, Дагест. гос. ун-т. – Махачкала, 2007. – С. 303-306.

УДК 541.18.048

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

Р.В.Родионова, В.А.Балашов

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Тульская обл., 301665, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
balashov@newmsk.tula.net*

Синтезированы нанодисперсные системы с химической локализацией стабилизатора на поверхности частиц на основе винильных мономеров и непредельных ПАВ. Изучена устойчивость нанодисперсных систем. Исследована кинетика коагуляции нанодисперсных систем электролитами. Установлено, что коагуляция систем с локализованным на поверхности частиц стабилизатором происходит под влиянием повышенной температуры и сравнительно высоких концентраций электролита.

При формировании наноразмерных модифицирующих слоев непредельных соединений часто используют в качестве матрицы полимерную цепь, к которой пришивают алкилэтоксималеиновые фрагменты. Такие полимеры, чаще всего, получают методом эмульсионной полимеризации. Эмульсионная полимеризация продолжает привлекать внимание ученых и производителей в связи с тем, что возможности этого интересного, удобного и экономически выгодного метода далеко не исчерпаны. Получила широкое практическое развитие сополимеризация с функциональнозамещенными мономерами, ассортимент которых с каждым годом возрастает. Экологические проблемы производства нанодисперсных систем связаны в значительной мере с выбросом сточных вод, содержащих большое количество органических соединений, прежде всего ПАВ-эмульгаторов. По данным Воронежского филиала НИИСК, удельное количество сточных вод составляет $\sim 6 \text{ м}^3/\text{т}$ латекса с общим содержанием органических соединений в них (в пересчете на ХПК) до $3 \text{ г}/\text{дм}^3$ [1,2]. Один из перспективных путей по созданию экологически чистых производств – использование ненасыщенных ПАВ, играющих роль одновременно

эмульгатора и сомономера [3]. Сополимеризация виниловых мономеров с неионогенными поверхностно-активными мономерами (ПАМ) позволяет повысить скорость полимеризации и стабильность как реакционной системы, так и конечного продукта, снизить пенообразующую способность, и что важно с экологической точки зрения – получать латексы с очень низким содержанием эмульгаторов в водной фазе. Использование ПАМ соответствующего строения при сополимеризации с разными мономерами позволяет получать нанодисперсные системы, водная фаза которых не содержит ПАВ, что дает возможность создавать экологически чистые технологии синтеза латексов и полимеров.

Эта работа посвящена исследованию синтеза нанодисперсных систем на основе винильных мономеров и алкилэтоксималеинатов. Использованные, в работе непредельные ПАМ – алкилэтоксималеинаты были получены в лабораторных условиях. Синтез непредельных ПАМ проводили по методике, описанной ранее [4]. Физико-химические и коллоидно-химические свойства ПАМ представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические и коллоидно-химические свойства алкилэтоксималеинатов

Соединение	$K.ч.,$ $мг KOH / г$	$t_{пл}, K$	$C_k \cdot 10^4,$ $кмоль / м^3$	$G \cdot 10^{-2},$ $Дж \cdot м / кмоль$	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{10},$ $кмоль / м^2$	$S_0 \cdot 10^{10},$ $м^2$
$R_8Mn_{13}OH$	0,37	-	2,94	11,4	0,79	134
$R_{10}Mn_{13}OH$	0,43	-	1,85	18,5	0,91	149
$R_{12}Mn_{13}OH$	0,49	329	0,98	26,2	1,08	167

Обозначения: R – алкильный радикал, M – остаток малеинового ангидрида, n – число этоксигрупп, K.ч. – кислотное число, $t_{пл}$ – температура плавления, Γ_{∞} – предельная адсорбция; C_k – ККМ, G – поверхностная активность, S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности раствор – воздух.

Синтез нанодисперсных систем проводили по методике, описанной в нашей работе [4]. Процесс синтеза нанодисперсных систем включает стадию передачи цепи от инициатора к мономеру, для чего активный радикал должен преодолеть стабилизирующий адсорбционно-сольватный слой на поверхности наночастиц, поэтому свойства адсорбционно-сольватных слоев эмульгатора оказывают самое непосредственное влияние на скорость процесса. Было установлено, что с ростом количества вводимого ПАМ происходит уменьшение скорости сополимеризации. Вероятно, это объясняется затруднением стадии передачи цепи в ультрамикроскопических каплях от первичных или олигомерных активных радикалов на мономер в результате стерического эффекта высшего алкильного и этоксирадикалов в несимметричном малеинате.

Исследование влияния длины углеводородного радикала ПАМ на процесс сополимеризации с винилацетатом показало, что рост алкильного радикала в малеинате способствует уменьшению скорости реакции. Это можно объяснить также проявлением стерического препятствия высшего углеводородного радикала алкилэтоксималеината натрия при вступлении сомономера в полимерную цепь.

Спектрофотометрический анализ нанодисперсных систем показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация, т.к. размер частиц (R) не превышает 120 нм. Исследование свойств показало, что с ростом количества вводимого ПАМ происходит увеличение вязкости и сухого остатка.

Исследование устойчивости нанодисперсных систем проводили по двум направлениям: изучение самопроизвольной коагуляции, т. е. возникновения агрегатов частиц при хранении, и изучение коагулирующего действия электролита на синтезированные нанодисперсные системы. Определение дисперсности частиц осуществляли оптическим методом Геллера. Результаты опытов приведены в Таблице 2. Из анализа этих данных следует, что средний радиус дисперсных частиц для всех синтезированных образцов остается неизменным в изученном интервале времени. Это свидетельствует об отсутствии самопроизвольной агрегации частиц при комнатной температуре. Исследование кинетики коагуляции нанодисперсных систем электролитами проводили для систем с различным соотношением мономеров, с различным строением полярной части ПАМ и с примерно одинаковой частичной концентрацией (см. Таблицу 2).

Кинетические кривые, характеризующие коагуляцию нанодисперсных систем на основе винильных мономеров (стирол и винилацетат) и ПАМ, имеют много общего с теми, которые приводились в [5,6] для латексов, стабилизированных ионогенными и неионогенными эмульгаторами. Полная кинетическая кривая характеризуется наличием периода предварительной агрегации, в течение которого происходит рост оптической плотности, индукционного периода, когда не наблюдается никаких изменений в системе, предварительного периода коагуляции, автокаталитического периода коагуляции, когда скорость процесса возрастает во времени и зависит от концентрации добавленного электролита, и конечного периода коагуляции, характеризующегося снижением скорости во времени. Из кинетических кривых определяли время индукционного периода, которое оказалось зависящим от концентрации добавленного электролита, степени защищенности поверхности полярными группами и количества эфирных атомов кислорода в гидрофильной цепочке ПАМ.

Таблица 2. Некоторые характеристики нанодисперсных систем

Состав нанодисперсной системы	m_1/m_2	P, %	с.о., %	τ , сут.	r, нм	$S_{уд} \cdot 10^{-4}$, $M^2/кг$	α	C_3 , кмоль/ M^3	τ_0 , мин.
$R_8Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,4	32,6	0	114	2,57	0,75	0,7	20
				60	114				30
									45
$R_{10}Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,2	32,2	0	115	2,64	0,91	0,7	30
				60	115				45
									60
$R_{12}Mn_{13}OH/CT$	1/200	99,5	33,1	0	119	2,78	1,00	0,7	25
				60	120				35
									55
$R_8Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,3	49,7	0	114	2,76	-	0,7	25
				60	113				40
									50
$R_{10}Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,6	49,8	0	107	2,87	-	0,7	30
				60	105				40
									60
$R_{12}Mn_{13}OH/BA$	1/35	99,5	49,5	0	109	3,06	-	0,7	20
				60	112				35
									50

Обозначения: СТ – стирол; ВА – винилацетат; m_1/m_2 – мольное соотношение компонентов; P – степень конверсии; r – средний радиус частиц; τ – время от конца синтеза до момента определения размера частиц; с.о. – сухой остаток; $S_{уд}$ – удельная поверхность; α – степень защищенности поверхности частиц гидрофильными группами; C_3 – концентрация электролита Na_2SO_4 ; τ_0 – время индукционного периода.

Установлено, что винилацетат-малеинатные нанодисперсные системы менее устойчивы, чем стирол-малеинатные. Влияние электролита, как и следовало, ожидать из предположения о природе потенциального барьера, тем сильнее, чем меньше степень защищенности поверхности частиц полярными группами. Уменьшение количества стабилизирующего ПАМ приводит к усилению зависимости скорости коагуляции от концентрации электролита. Было установлено, что коагуляция систем с локализованным на поверхности частиц стабилизатором происходит под влиянием повышенной температуры и сравнительно высоких концентраций электролита. Эффективность локализованного стабилизатора оказывается выше, чем у адсорбированного ПАМ с эквивалентным количеством атомов кислорода.

Библиографический список

1. *Вережников, В.Н.* Катионный латекс на основе поверхностно-активного мономера – эмульгатора / В.Н. Вережников и др. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – С. 12-17.
2. *Родионова, Р.В.* Исследование эмульсионной полимеризации стирола с сополимеризующимся эмульгатором / Р.В. Родионова и др.// Коллоидный журнал. – 1975. – Т. 37. – № 12. – С. 1202-1204.
3. *Малюкова, Е.Б.* Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Малюкова Елизавета Борисовна. – М., 2002. – 48 с.
4. *Балашов, В.А.* Синтез полистирола с сополимеризующимся эмульгатором / В.А. Балашов, Р.В. Родионова, В.А. Волков // сб. мат. конф. «ФАГРАН-2002». – Воронеж: ВГУ, 2002. – С.385-387.
5. *Дерягин, Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. –М.: Наука, 1986. –203 с.
6. *Нейман Р. Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: ВГУ, 1980. – 235с.

УДК 532.6:546.22

О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОЧАСТИЦАМ

В.М.Самсонов, Д.Э.Деменков

*Тверской государственный университет,
170002, Тверь, Садовый пер., 35, samsonoff@inbox.ru*

Проанализирована возможность применения теории флуктуаций для определения границ применимости термодинамики к наносистемам и прогнозирования стабильности наночастиц. Подход основывается на рассмотрении характерного размера критического зародыша, при котором средняя квадратичная флуктуация температуры равна переохлаждению.

Развитие нанотехнологии стимулировало исследования структуры и свойств наночастиц, а также их стабильности (устойчивости). Традиционно устойчивость макроскопических систем исследуется на основе методов и подходов термодинамики. Однако правомерность использования с этой целью понятий термодинамики, в том числе базового понятия термодинамики – температуры, в настоящее время подвергается сомнениям. В частности, нам приходилось также сталкиваться с высказываниями о том, что представления об особой температуре наночастиц развивает А.Д.Суханов. Однако в данном случае речь, по видимому, идет об отрицании гораздо более общего характера: в своем «Ответе рецензенту» [1] А.Д.Суханов пишет о том, что температура и энергия принципиально разные, не связанные непосредственно характеристики. Обоснованием служит то обстоятельство, что энергия –

величина экстенсивная, а температура – интенсивная. Нам такое обоснование не представляется вполне убедительным, поскольку и в равновесной, и в неравновесной термодинамике используется ряд величин экстенсивных по своей природе, но ставших, благодаря переопределению, интенсивными. К ним относятся в частности плотность, влагосодержание, химический потенциал, естественными аргументами которого являются температура и давление. При этом, условие постоянства химического потенциала является, наряду с условиями постоянства температуры и давления, одним из условий равновесия термодинамической системы. Применительно к наночастицам высказывается мнение о необходимости использования применительно к ним некоей особой температуры. Уже в названии работы [2] фигурирует понятие «кластерной температуры», хотя из дальнейшего изложения становится ясным, что она также определяется как средняя кинетическая энергия теплового движения молекул (атомов) кластера с учетом поправки на степени свободы кластера в целом. Но, очевидно, мы в данном случае имеем дело с не вполне удачным дословным переводом английского термина «cluster temperature» («температура кластера»). Однако в данной работе мы не планируем проведения детальной дискуссии на эту тему. Отметим только что, на наш взгляд, вместо отрицания применимости понятий термодинамики к наночастицам целесообразно обратиться к практическому использованию теории флуктуаций, которая давно уже разработана [3-6], но лишь в незначительной степени используется в нанонауке. С этой точки зрения, термодинамика будет применима к наночастицам при условии, что флуктуации температуры по модулю не превышают саму абсолютную температуру, что не исключает использование других, более точных и более конкретных критериев.

Исследования в этой области представляют интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Действительно, большие флуктуации должны приводить к нестабильности фазового состояния наночастиц (это понятие обсуждается в наших работах [7-9]) и даже к их распаду. Очевидно, штатное функционирование рабочих элементов наноэлектроники, нанороботов и других наносистем возможно только при условии, что флуктуации свойств этих рабочих элементов относительно малы, и, соответственно, не приводят к разрушению кристаллической структуры кластера. В частности, как отмечалось в нашей работе [9], кластеры никеля, перспективные для использования в качестве элементов памяти, обладают свойствами сверхпарамагнетика только при наличии ГЦК-структуры, которая, в свою очередь, сохраняется только в определенном температурном интервале. Необходимо также отметить, что, говоря о свойствах наночастиц, мы подразумеваем свойства

соответствующего ансамбля – ансамбля Хилла. Мы считаем концепцию такого ансамбля очень ценной и применимой далее в том случае, если метод Хилла в узком смысле [10] не применяется.

С точки зрения поставленной нами задачи, представляет интерес предложенный в работе [11] подход, направленный на нахождение поверхностного натяжения веществ с использованием известного соотношения

$$\delta T = T \sqrt{k/Nc_v} = T \sqrt{R/C_v} \quad (1)$$

для флуктуации δT температуры T . Здесь k – постоянная Больцмана, N – число молекул (атомов) в рассматриваемой подсистеме (в нашем случае – в наночастице), c_v – удельная теплоемкость в Дж/К, R – универсальная газовая постоянная, C_v – молярная теплоемкость. В [11] помимо формулы (1) используется также соотношение для числа молекул в критическом зародыше

$$N^* = \left(\frac{2\sigma s T_B}{3\lambda \Delta T} \right)^3, \quad (2)$$

которое было получено в монографии Я.И.Френкеля [12]. Здесь σ – поверхностное натяжение зародыша, s – площадь поверхности молекулы, определяемая через ее эффективный диаметр a ($s = \pi a^2$), λ – удельная теплота испарения или сублимации в расчете на одну молекулу, T_B – температура кипения, ΔT – переохлаждение. Более простой и, вместе с тем, более общий, чем в [3, 4] вывод формулы (1) представлен в монографии Я.И.Френкеля [13], который отмечает, что фактически этот вывод принадлежит Дж. В. Гиббсу. Согласно [13], более общее, чем (1), выражение для δT может быть записано в виде

$$\delta T = T \sqrt{R/C_b}, \quad (1')$$

где b – набор переменных, остающихся постоянными в условиях данной задачи. Для нуклеации в отсутствие спада относительного давления p/p_s (p_s – давление насыщенного пара) в качестве параметра b целесообразно взять давление p . В [13] также отмечают, что Дж.В. Гиббсу формула (1') представлялась искусственной, поскольку температура в термодинамике выступает в качестве базового заранее задаваемого параметра. Однако применительно к наносистемам мнение Гиббса не является вполне оправданным.

Формула (2) также требует некоторых комментариев. Во-первых, необходимо отметить, что обычно при рассмотрении нуклеации в качестве независимой переменной фигурирует относительное давление p/p_s . Однако как показал Я.И. Френкель, в качестве такого параметра можно рассматривать и температуру. Во-вторых, Я.И.Френкель рассматривал

окрестность температуры кипения T_B лишь при изучении кавитации (образования пузырьков пара при кипении жидкости). Что же касается зародышей жидкой и твердой фазы в паре, то каких-либо ограничений на температуру при этом не накладывается. Соответственно, индекс B в дальнейшем будет опущен.

Согласно [12], существует некоторое характерное значение размера критического зародыша. В работах [13-14] было показано, что кластер такого размера должен быть индифферентным к температурным флуктуациям. Выражение для данного параметра N^{**} можно получить из формул (1) и (2). Имеем:

$$N^{**} = (3\lambda/2\sigma s)^6 (k/c_v)^3. \quad (3)$$

В [11] целью являлась оценка поверхностного натяжения σ при $T = T_B$ для галогенидов щелочных металлов. Что же касается данной работы, то нами предпринята попытка оценки параметров N^{**} и δT как возможных критериев применимости термодинамики к наночастицам.

К сожалению, информация об экспериментальных данных для величин, фигурирующих в правой части (3), является ограниченной. Для молекулярных жидкостей значения параметров λ , σ и c_p представлены в справочнике [16]. При необходимости использовались интерполяция и экстраполяция экспериментальных данных на нужную температуру. В качестве эффективного диаметра молекулы органических веществ могут быть взяты значения соответствующего параметра потенциала Леннард-Джонса [17]. Для металлов (алюминия и натрия) значение теплопроводности в твердом состоянии при комнатной температуре были взяты из справочника [18], теплоты испарения и сублимации из [19], значение поверхностного натяжения для расплава алюминия из [20], а поверхностные натяжения твердых металлов из [21]. В качестве эффективных диаметров алюминия и натрия были взяты значения соответствующего параметра потенциала Шиффа [22].

Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что характерное значение числа молекул (атомов) в критическом зародыше N^{**} принимает разумные по порядку величины значения. Во всяком случае, не получаются ни очень малые значения, много меньше единицы и, соответственно, не имеющие никакого физического смысла, ни очень большие значения (порядка числа Авогадро), также не представляющие интереса с точки зрения поставленной задачи. Вместе с тем, интерпретация значений $N^{**} = 1 \div 3$, которые получаются для органической жидкости – н-бутана вызывает затруднения. Такой результат может свидетельствовать о том, что применительно к органическим веществам устойчивыми должны быть кластеры произвольного размера. Однако большая величина

относительной среднеквадратичной флуктуации $\delta T/T = 26\%$, отвечающая $N^{**} = 1$, не согласуется с такой интерпретацией. Поэтому более адекватным представляется альтернативная точка зрения, в соответствии с которой результаты расчетов N^{**} , отвечающие $N^{**} = 1-100$, свидетельствуют о неадекватности исходного допущения о том, что в качестве поверхностного натяжения могут использоваться его макроскопические значения σ_∞ , отвечающие плоской границе раздела.

Таблица. Результаты оценок характерного значения N^{**} , критического радиуса r^{**} , характерного радиуса частиц r_{ch} , ниже которого выполняется линейная формула Русанова, и относительной среднеквадратичной флуктуации температуры $\delta T/T$

Вещество	Температура	N^{**}		r^{**} , нм	r_{ch} , нм	$\frac{\delta T}{T}$, %
		без учета зависимости $\sigma(r)$	с учетом зависимости $\sigma(r)$			
н-Бутан (ж)	- 60 °C	1	-	-	-	2,6
	кипения	3	-	-	-	1,8
Алюминий (ж)	плавления	5000	-	-	-	1,1
Алюминий (т)	комнатная	50	5000	2,7	3,4	0,9
Натрий (т)	комнатная	90	80	0,7	0,6	6,3

К сожалению, экспериментальные данные по зависимости $\sigma(r)$ в области очень малых размеров частиц является более, чем скудными. Однако еще в 60-х гг. А.И. Русанов [23] на основе термодинамического рассмотрения пришел к выводу, что при малых r поверхностное натяжение σ подчиняется линейной зависимости

$$\sigma = Kr, \quad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и давления. Нам известна только одна экспериментальная работа – работа Э.Н.Витоля [24], в которой параметр K определяется экспериментально по данным для скорости нуклеации твердых механических частиц. С учетом формулы Русанова (4) соотношение (3) переписывается в виде

$$N^{**} = \left(\frac{3\lambda}{2K} \right)^2 \frac{4\pi k}{s^3 c_p}. \quad (5)$$

Как видно из таблицы, для алюминия переход от формулы (3) к формуле (5) приводит к увеличению параметра N^{**} на два порядка, тогда как для натрия результат, учитывающий размерную зависимость σ , отличается от прежнего незначительно. Очевидно, это объясняется тем, что, в отличие от алюминия, натрий характеризуется очень близкими значениями параметров r^{**} (радиус критического заряда) и r_{ch} (характерное значение

радиуса частицы, выше которого можно пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения).

Таким образом, хотя поставленная в данной работе задача сложна и далека от ее окончательного решения, представленные выше оценки подтверждают возможность использования параметра N^{**} в качестве критерия применимости термодинамики к наночастицам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а). Авторы признательны А.Г. Черевко, поскольку замысел данной работы возник в результате обсуждения с ним его работы [11].

Библиографический список

1. Суханов, А.Д. Ответ на замечания рецензента на статью А.Д. Суханова «Перечитывая Эйнштейна: истоки статистической термодинамики». / А.Д. Суханов // http://ufn.ru/tribune/Otvret_rez2.pdf
2. Макаров, Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабильности / Г.Н. Макаров // УФН. – 2008. – Т. 178. – № 4. – С. 337-376.
3. Ландау, Л.Д. Статическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 1995. – Гл. 12. – С. 372-446.
4. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – Гл. 7. – С.358-367.
5. Леонтович, М.Л. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Часть II / М.Л. Леонтович. – М.: Наука, 1983. – Гл. 3. – С. 241-281
6. Задачи по термодинамике и статистической физике / под ред. П. Ландерберга. – М.: Мир, – 1974. – Гл. 20-22. – С. 241-281.
7. Самсонов, В.М. О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – №7. – С. 1036-1038.
8. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
9. Гафнер, С.Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
10. Hill, T.L. Thermodynamics of small systems. Part 1 / T.L. Hill. – New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc. Publishers, 1963. – 152 p.
11. Черевко, А.Г. Взаимосвязь капиллярных и теплофизических характеристик галогенидов щелочных металлов / А.Г. Черевко, В.А. Хохлов, В.И. Минченко // Труды II Международного междисциплинарного симпозиума «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (МСМО-2009) : - Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2009. – С. 170-173.
12. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – М.: Наука, 1975. – С. 419-465.
13. Френкель, Я.И. Статистическая физика / Я.И. Френкель. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – С. 239.
14. Черевко, А.Г. Масштаб для размера критических кластеров / А.Г. Черевко // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45. – № 4. – С. 634-637.

15. Черевко, А.Г. Флуктуационный подход к оценке поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения / А.Г. Черевко // Прикладная физика. – 2008. – № 6. – С. 7-12.
16. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Часть I / Н.Б. Варгафтик. – М.: Изд-во физико-математической лит-ры, 1963. – С. 192-195.
17. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: ИЛ, 1961. – С. 851-853.
18. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 199.
19. Регель А.Р. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – С. 142-157.
20. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – С.41-42.
21. Хоконов, Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Х.Б. Хоконов. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 190-261.
22. Крокстон, К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон. – М.: Мир, 1978. – С. 231
23. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. – 180 с.
24. Витоль, Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э.Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С 21-22.

УДК 532.6:546.22

О ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков
Тверской государственной университет,
170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, nsdobnyakov@mail.ru

Метод Монте-Карло применен для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. На основе метода термодинамической теории возмущений получена размерная зависимость эффективной удельной полной поверхностной энергии нанокластеров золота.

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе.

Практическая значимость исследования фазовых превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, связана

с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в наноэлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала [1-3]. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [4-5]. Как и другие металлические потенциалы он является многочастичным и зависит от локальной плотности.

Одним из важных свойств нанокристаллического состояния вещества является зависимость температуры плавления от размера частиц. В рамках термодинамического метода такую зависимость обычно связывают с условием максимума термодинамического потенциала системы, находящейся в метастабильном состоянии. Следствием этого, является известная формула Томсона, описывающая понижение температуры плавления наночастиц ΔT по сравнению с массивными образцами [6]:

$$\Delta T = T_{m0} - T_m = \frac{2\sigma}{\Delta H \rho_s R}, \quad (1)$$

где T_{m0} - температура плавления массивного образца, T - температура плавления наночастицы радиуса R , ΔH - макроскопическая теплота плавления на единицу массы, ρ_s - плотность твердой (кристаллической) фазы. Однако, применение к наночастицам базовых понятий макроскопической термодинамики, в частности, таких понятий как температура плавления, температура кристаллизации, фазовый переход в современной литературе не раз подвергалось сомнению и критике, поэтому требует дополнительного изучения и обоснования.

Отметим также, что формула (1) лишь качественно описывает, имеющиеся экспериментальные данные о размерной зависимости температуры плавления [7,8] и не позволяет объяснить, экспериментально наблюдаемую нелинейность размерной зависимости $T(R^{-1})$. Позднее в ряде работ [9-11] были получены соотношения для равновесной

температуры плавления $T_{melt}(R)$ твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ (скин-слой).

Ранее нами был развит подход к исследованию размерной зависимости температуры плавления, основанный на применении энергетического варианта термодинамики необратимых процессов и позволяющий выявить некоторые дополнительные факторы, определяющий нелинейность размерной зависимости $T(R^{-1})$ [12,13]. Если для размерной зависимости температуры плавления наночастиц существует достаточно большое количество аналитических выражений, что, безусловно, связано с наличием достаточно количества экспериментального материала, то для размерной зависимости температуры кристаллизации $T_c(R)$ нам известно лишь одно аналитическое приближение вида [14]:

$$T_c(R) = T_m(R) \left(1 - \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\rho_s \Delta H \delta} \right). \quad (2)$$

При этом в формуле (2), необоснованно на наш взгляд, используются макроскопические значения $\sigma_s, \sigma_l, \Delta H$, а не соответствующие размерные зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз $\sigma_s(R), \sigma_l(R)$ и теплоты плавления на единицу массы $\Delta H(R)$. Отметим, что к настоящему времени практически отсутствуют работы по изучению размерной зависимости температуры кристаллизации наночастиц. По-видимому, одно из первых экспериментальных исследований размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации для наночастиц свинца было описано в работе [15].

В данной работе для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [4], был применен метод Монте-Карло. На основе метода термодинамической теории возмущений [16] получена размерная зависимость эффективной удельной полной поверхностной энергии нанокластеров золота.

Для построения атомистической модели наночастиц золота диаметра D был использован следующий алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки 0.41 нм и углом между ребрами 90° ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D .

Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц. Отметим, что реально наблюдаемые наночастицы золота так же обладают огранкой [17]. Значение полной потенциальной энергии

наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A U_i, \quad (3)$$

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^A \vartheta \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1))},$$

где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j . Для атомов золота параметры потенциала $\vartheta, P, D_{Au}, \zeta, Q$ взяты из работ [4].

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров золота, содержащих от 43 до 249 атомов. Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [18], построенная на основе алгоритма Метрополиса [19].

Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i -го атома золота, из некоторого «старого» положения \mathbf{O} в «новое» \mathbf{N} определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_b T)\}, \quad (4)$$

где ΔU – разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L=10$). Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 10^5 МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления и 10^6 МК – макрошагов при кристаллизации после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы (2).

Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица - пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $c_v = dU/dT$ [20]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой

температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера.

Рассмотрим особенности поведения моделируемой системы вблизи фазового перехода твердое тело – жидкость. На рис. 1 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров различного размера, полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом $\Delta T \sim 7\text{K}$. Как видно из рис. 1 при определенной температуре, увеличивающейся с ростом числа частиц в кластере, происходит скачок (излом) внутренней энергии соответствующий фазовому переходу (твердое тело \rightarrow жидкость). Чтобы излишне не загромождать рисунок интервалы ошибок для значений энергии не приводятся. По выполненным оценкам значение относительной ошибки составляют не более 1-2%. Полученные нами данные по температуре плавления наночастиц золота по порядку величины согласуются как с экспериментальными данными [21], так и данными, полученными на основе молекулярно-динамических расчетов [20] (см. Таблицу). Стоит заметить, что экспериментальные значения для нанокластеров золота в исследуемом диапазоне размеров ниже получаемых при моделировании.

Таблица. Экспериментальные данные [21] и результатами молекулярно-динамических расчетов [20] температуры плавления нанокластеров золота в зависимости от их размера R_c (здесь под радиусом кластера понимается радиус инерции)

N	$R_c, \text{нм}$	$T_m^{\text{exp}}, \text{K}$	$T_m^{\text{MD}}, \text{K}$
55	0,61	-	538
177	0,89	525	767
249	1,01	619	-

Одной из задач проведено исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело \rightarrow жидкость и жидкость \rightarrow твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре. Однако, в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины $\Delta T = T_m - T_c$. На рис. 2 представлен гистерезис плавления – кристаллизации на примере нанокластера золота различного размера.

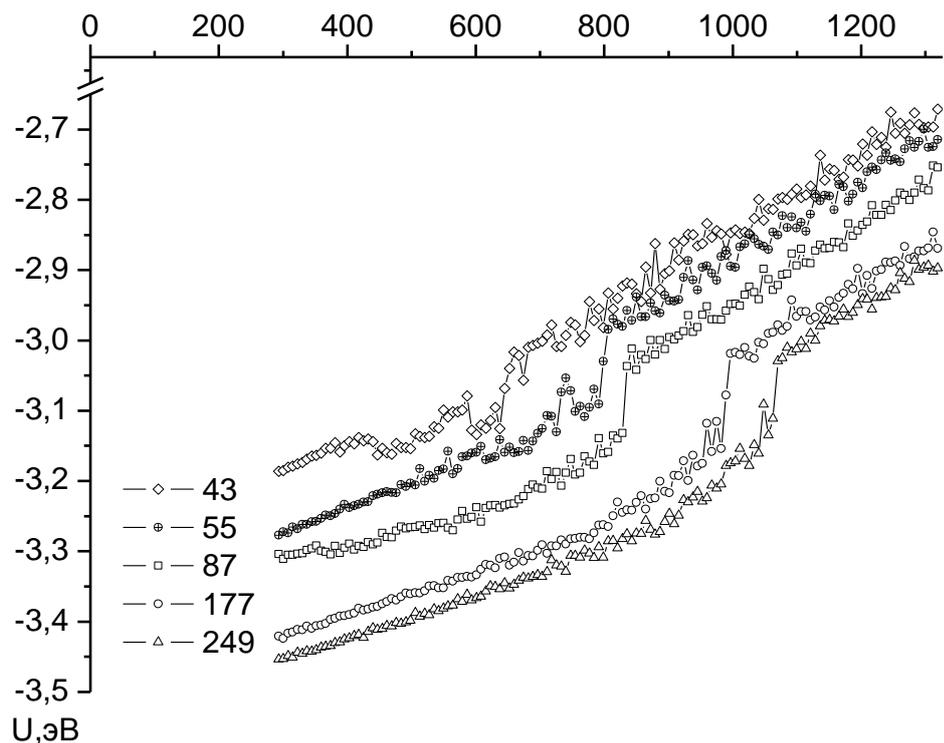


Рис. 1. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота содержащих 43, 55, 87, 177 и 249 атомов

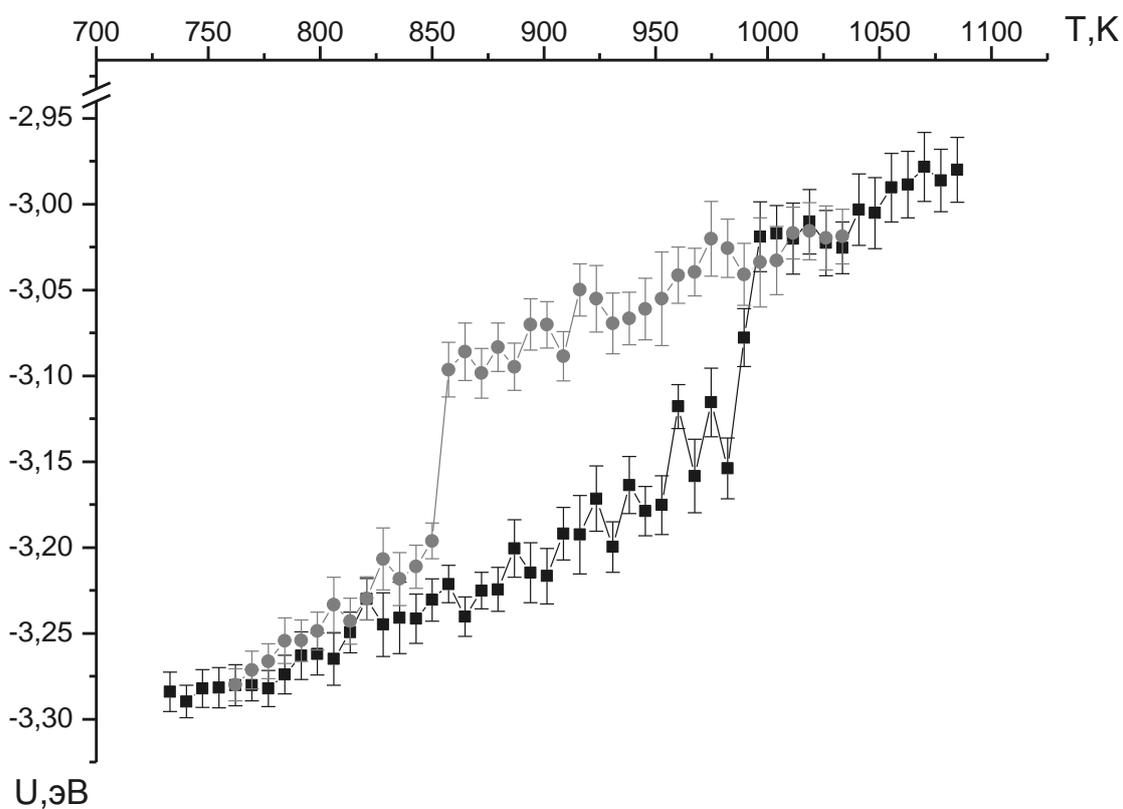


Рис.2. Гистерезис плавления - кристаллизации нанокластера золота с $N = 177$. Верхняя кривая соответствует процессу кристаллизации, нижняя – плавлению. Для каждого значения внутренней энергии нами приведен интервал погрешности вычислений

Анализируя рис. 2 можно сделать вывод о том, что при охлаждении нанокластеров температура, при которой происходит скачок внутренней энергии, несколько ниже, чем соответствующая температура, полученная в процессе нагревания нанокластера. Этот результат также согласуется данными из работы [15,22].

На рис. 3 представлены размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации нанокластеров золота от величины $\sqrt[3]{N}$, которая пропорциональна радиусу кластера R_c . Видно, что размерная зависимость температуры кристаллизации гораздо менее выражена, чем соответствующая размерная зависимость для температуры плавления, что хорошо согласуется с результатами работы [8].

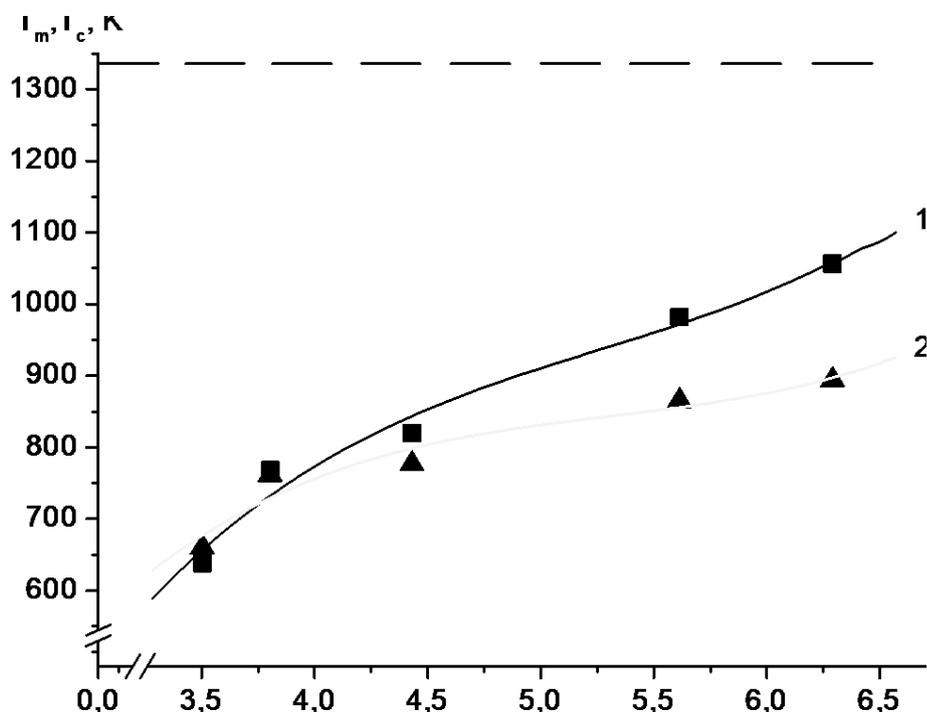


Рис. 3. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров золота. Сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления золота

Необходимо также отметить, что соответствующие размерные зависимости имеют точку пересечения в области размеров порядка 0,7 нм, что по порядку величины согласуется как с нашими предыдущими оценками [23], так теоретическими [8] и экспериментальными данными [24]. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в термодинамическом пределе должна сократиться скачком.

Для исследования внутренней структуры кластера, а также для определения характера перехода нами были рассчитаны парные

корреляционные функции (ПКФ) до и после точки плавления кластеров. Анализ ПКФ дает возможность провести оценку первого координационного числа Z_1 и радиуса первой координационной сферы (см. рис. 4), что позволяет сделать выводы об особенностях фазового состояния системы.

Как видно из рис. 4 до плавления система обладала высокой степенью упорядочения, что характеризуется серией узких, ярко выраженных пиков, положения которых отвечает характерным расстояниям гранецентрированной кристаллической решетки. На больших расстояниях $r > 15 \text{ \AA}$, $g(r)$ плавно переходит в ноль, в силу ограниченных размеров кластера. Радиус первой координационной сферы равен примерно $3,8 \text{ \AA}$, что дает среднее число ближайших соседей в системе $\sim 9,1$ (для сравнения первое координационное число для гранецентрированной решетки макроскопического кристалла равно 12). Учитывая, что у наночастиц имеется относительно большое число атомов расположенных на поверхности, полученное значение для Z_1 является вполне адекватным для случая гранецентрированной решетки.

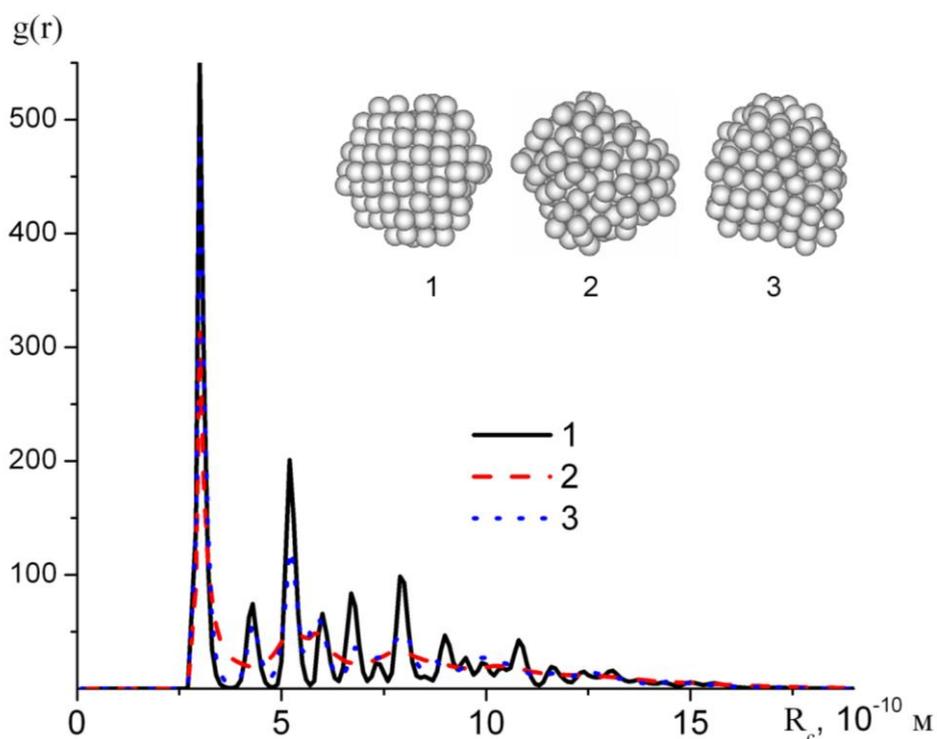


Рис. 4. Корреляционные радиальные функции для кластера золота, состоящего из 177 атомов (до плавления $T = 674 \text{ K}$ – кривая 1, после плавления $T = 1085 \text{ K}$ – кривая 2, после кристаллизации $T = 762 \text{ K}$ – кривая 3). Приведены также мгновенные конфигурации кластеров соответствующие данным температурам

После плавления (кривая 2 на рис. 4), в корреляционной функции сохраняется положение только первого пика. Остальные пики при этом расплываются и $g(r)$ демонстрирует поведение характерное для жидкого состояния, когда наблюдается серия быстро затухающих максимумов, что отвечает ближнему порядку. При этом радиус инерции кластера увеличивается, вследствие роста свободного объема, а первое координационное число уменьшается и составляет $\sim 8,3$. Переход системы в расплавленное состояние хорошо виден на мгновенном снимке 2 рис. 4.

После кристаллизации, в системе восстанавливается дальний порядок, что видно по совпадению первых семи пиков кривых 1 и 3. Это так же следует из оценки Z_1 , для которого получается значение $\sim 9,3$. Таким образом, можно заключить, что атомы снова упорядочиваются в узлах гранцентрированной решетки. При этом профиль $g(r)$ восстанавливается не полностью, т.к. после кристаллизации кластер приобретает иную форму, чем в исходном состоянии (см. мгновенные снимки системы 1 и 3 на рис. 4).

В заключении еще раз отметим, что исследование гистерезиса плавления и кристаллизации металлических наночастиц актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Это обусловлено широкими перспективами их применения в различных областях нанотехнологий от медицины до энергетики. Поскольку оптимальное функционирование наномасштабных устройств, в первую очередь, определяется температурной стабильностью образующих их наноразмерных функциональных элементов, является важным уметь прогнозировать влияние размерных эффектов на их термодинамические характеристики.

Данная работа содержит количественные предсказания температур плавления и кристаллизации свободных наночастиц золота (т.е. частицах, не находящихся в той или иной конденсированной матрице), а так же макроскопическое значение для поверхностного натяжения. Моделирование структурных характеристик наночастиц было выполнено на основе метода Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта.

Мы полагаем, что в наночастицах, расположенных на твердых подложках, а так же входящих в состав наноматериалов, могут наблюдаться закономерности как аналогичные рассчитанным в данной работе, так и специфические особенности фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

Библиографический список

1. *Cleri, F.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – N 1. – P. 22-33.
2. *Guevara, J.* Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – N. 15. – P. 11509-11516.
3. *Chamati, H.* Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – №. 46. – P. 8399-8407.
4. *Gupta, R.P.* Lattice relaxation at a metal surface // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – N. 12. – P. 6265-6270.
5. *Wilson, N.T.* A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
6. *Thomson, W.* On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of. Liquid / W. Thomson // *Phyl. Mag.* – 1871. – V. 42. – P. 448-452.
7. *Гусев, А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
8. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
9. *Hanszen, K.-J.* Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kleiner kugelchen / K.-J. Hanszen // *Ztschr. Phys. Bd.* – 1960. – V. 157. – № 5. – P. 523-553.
10. *Wronski, C.R.M.* The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.M. Wronski // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 18. – № 12. – P. 1731-1737.
11. *Coombes, C.J.* The melting of small particles of lead and indium / C.J. Coombes // *J. Phys. F: Metal. Phys.* – 1972. – V. 2. – № 3. – P. 441-449.
12. *Самсонов, В.М.* Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // *ЖФХ.* – 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1203-1207.
13. *Samsonov, V.M.* Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // *CEJP.* – 2004. – V. 2. – №1. – P. 90-103.
14. *Валов, П.М.* Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41. – №2. – С. 310-318.
15. *Sondergard, E.* Measurement of the wetting angle of nanoparticles using surface melting / E. Sondergard et al. // *Surface Science.* – 1997. – V. 388. – Issue 1-3. – P. L1115- L1120.
16. *Сдобняков, Н.Ю.* Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология.* – 2003. – Т.46. – Вып. 5. – С. 90-94.
17. *Wang, Y.* Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles. / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 394. – №. 4-6. – P. 257-261.
18. *Жеренкова, Л.В.* Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота. / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал.* – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
19. *Metropolis, N.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis et al. // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087.

20. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – N 3. – P. 2102-2106.
21. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.-P. Borel // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – N. 6. – P. 2287-2298.
22. Nam, H.-S. Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism / H.-S. Nam et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – № 27. – P. 275502-1-275502-4.
23. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – №3. – С. 530-536.
24. Kofman, R. Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman et al. // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.

УДК 544.344.015.2:532.64+544.344.015.22

**МАЛЫЕ КАПЛИ ПРИ НУКЛЕАЦИИ
НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОЙ ПОДЛОЖКЕ:
ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ**

Д. В. Татьянаенко, А. К. Щекин

*Кафедра статистической физики, физический факультет
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1,
dtat@mail.ru*

Свойства малой сидячей капли, образующейся при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке, рассмотрены в рамках модели термодинамического потенциала системы как функционала профиля неравномерной по толщине жидкой пленки при локальном учете расклинивающего давления. Результаты сравниваются с выводами, полученными на основе рассмотрения обобщенного уравнения Юнга. Показано, что для согласования этих результатов необходимо учитывать не только линейное натяжение, но и его зависимость от размера капли, а также эффект адсорбции конденсата на поверхности подложки.

Введение

Конденсация пересыщенных паров на частично смачиваемых поверхностях широко встречается в природе и технических приложениях. «Запотевание» стекла вследствие образования конденсата является характерным примером, с которым мы сталкиваемся в быту. Твердые частицы, инициирующие образование атмосферных аэрозолей, также нередко лишь частично смачиваются водой. Конденсация пара на таких частицах происходит через зарождение и рост сидячих капель, образующих краевой угол с поверхностью частицы (см. рис. 1).

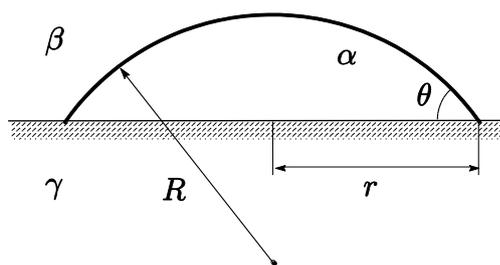


Рис. 1. Сидячая капля на частично смачиваемой подложке. α – жидкость, β – пар, γ – твердая подложка. R – радиус кривизны поверхности капли, r – радиус кривизны линии трехфазного контакта, θ – краевой угол

В рамках классического термодинамического рассмотрения краевой угол θ находится из уравнения Юнга

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\beta}, \quad (1)$$

где σ обозначает термодинамическое поверхностное натяжение (также называемое поверхностной энергией), имеющее смысл работы образования новой межфазной поверхности (на единицу площади). Греческим верхним индексом будем обозначать фазы, двойным греческим верхним индексом – межфазные поверхности, к которым отнесены соответствующие величины (обозначение фаз см. на рис. 1). Радиус кривизны R поверхности $\alpha\beta$ капли определяется уравнением Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma^{\alpha\beta}/R, \quad (2)$$

где p обозначает давление в соответствующей фазе. Уравнения (1) и (2), таким образом, задают геометрические параметры капли как критического (неустойчивого) равновесного зародыша жидкой фазы. При классическом рассмотрении отсутствуют равновесные устойчивые зародыши, и термодинамика гетерогенной [1] и гомогенной нуклеации оказывается в целом подобной. Критическая капля на подложке при этом содержит меньше молекул, чем в случае гомогенной нуклеации при том же значении пересыщения (тем меньше, чем меньше краевой угол).

Более поздние подходы включали в рассмотрение также линейное натяжение линии трехфазного контакта [2] и его влияние на величину краевого угла [3–5] через обобщенное уравнение Юнга [6,7]

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\beta} - \kappa/r, \quad (3)$$

где κ – термодинамическое линейное натяжение (также называемое линейной энергией), имеющее смысл работы образования единицы длины линии трехфазного контакта. В этих подходах все поверхностные и линейные натяжения предполагаются постоянными, не зависящими от состояния или размера капли. Замена уравнения (1) на уравнение (3) качественно меняет картину термодинамики нуклеации: появляется максимум химического потенциала молекул конденсата в капле, а значит, и пороговое пересыщение пара, выше которого исчезает активационный

барьер нуклеации, а ниже – в равновесии с паром сосуществуют устойчивые и неустойчивые капли [3–5].

Уравнение (3) приводит к линейной зависимости $\cos \theta$ от $1/r$, которая подтверждается экспериментально вплоть до субмикронных размеров капель и лежит в основе ряда методов измерения линейного натяжения [8]. Однако при пересыщениях пара вблизи порогового равновесные зародыши новой фазы настолько малы, что применение уравнения (3) может оказаться неоправданным. В экспериментах по измерению профилей сидячих капель *n*-алканов с помощью микроскопа атомных сил обнаруживается отклонение зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ от линейной уже для капель высотой около 50 нм [9]. Хотя эти результаты и допускают различные интерпретации, они однозначно указывают на необходимость учета более тонких эффектов при рассмотрении наноразмерных сидячих капель.

В настоящей работе исследуются свойства критической сидячей капли при нуклеации однокомпонентного пересыщенного пара на плоской твердой недеформируемой подложке, частично смачиваемой конденсатом. Для описания свойств капли используется гибридный термодинамический потенциал¹, рассматриваемый как функционал профиля капли. Перекрытие внутри капли поверхностных слоев от границ с паром и подложкой учтено введением локального межповерхностного потенциала, выражаемого через изотерму расклинивающего давления [12,13] и имеющего смысл разности работ смачивания единицы поверхности бесконечно толстым слоем жидкости и пленкой заданной толщины. Для типичных изотерм расклинивающего давления рассматривается зависимость формы и геометрических параметров критического зародыша от значения химического потенциала молекул конденсата, задаваемого пересыщением пара. Результаты сравниваются с выводами термодинамического подхода на основе обобщенного уравнения Юнга (3).

1. Описание сидячих капель на основе обобщенного уравнения Юнга

Рассмотрим систему из однокомпонентной сидячей капли на частично смачиваемой плоской недеформируемой нерастворимой подложке в контакте с паром, состоящим из того же компонента. Гибридный термодинамический потенциал [10,11] такой системы имеет вид

$$\tilde{\Omega} = -p^\alpha V^\alpha - p^\beta V^\beta + \tilde{\omega}^\gamma V^\gamma + \sigma^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma} A^{\alpha\gamma} + \sigma^{\beta\gamma} A^{\beta\gamma} + \kappa L, \quad (4)$$

¹ Потенциал, обладающий свойствами большого термодинамического потенциала по отношению к подвижному компоненту (у нас присутствует только во флюидных фазах), и свободной энергии по отношению к неподвижному компоненту подложки [10,11].

где $\tilde{\omega}^\gamma$ – плотность большого термодинамического потенциала в твердой фазе γ , A – площадь разделяющей межфазной поверхности, L – длина линии трехфазного контакта. Разделяющие поверхности $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ здесь предполагаются совпадающими с граничной поверхностью твердого тела (в данном случае также совпадающими с эквимолекулярными по неподвижному компоненту твердого тела). Считая линейное натяжение κ не зависящим от геометрических параметров капли и варьируя форму капли, получаем [7] в качестве условий равновесия уравнение Лапласа (2) и обобщенное уравнение Юнга (3).

Вторым предположением, обычно используемым молчаливо, является независимость линейного и всех поверхностных натяжений от значения химического потенциала молекул подвижного компонента флюидов. Тогда, комбинируя уравнения (1) и (3), получают уравнение

$$\cos \theta_0 - \cos \theta = \kappa / (\sigma^{\alpha\beta} r). \quad (5)$$

При использовании соотношения $r = R \sin \theta$ и уравнения Лапласа (2) уравнение (5) записывается в виде

$$\frac{\kappa(p^\alpha - p^\beta)}{2(\sigma^{\alpha\beta})^2} = (\cos \theta_0 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (6)$$

С помощью соотношений Гиббса – Дюгема для фаз α и β разность $p^\alpha - p^\beta$ можно связать с отклонением химического потенциала μ молекул конденсата при равновесии критического зародыша с паром от значения μ_0 при равновесии фаз α и β с плоской границей раздела при давлении p_0 . Считая жидкость несжимаемой и существенно более плотной, чем пар, при $p^\beta - p_0 \ll p^\alpha - p_0$ получаем тогда

$$p^\alpha - p^\beta = n^\alpha \Delta\mu, \quad (7)$$

где n^α – плотность числа молекул в жидкой фазе, $\Delta\mu \equiv \mu - \mu_0$. Комбинируя (6) и (7), находим

$$\Delta\mu = \frac{2(\sigma^{\alpha\beta})^2}{n^\alpha \kappa} (\cos \theta_0 - \cos \theta) \sin \theta. \quad (8)$$

Число молекул в капле также можно выразить через краевой угол:

$$v = \frac{\pi n^\alpha}{3} \left(\frac{\kappa}{\sigma^{\alpha\beta}} \right)^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{(\cos \theta_0 - \cos \theta)^3 \sin^3 \theta}. \quad (9)$$

Формулы (8) и (9), таким образом, задают параметрически зависимость химического потенциала молекул конденсата от числа молекул в капле. При равновесии капли и пара величина $\Delta\mu$ связана с пересыщением пара $\zeta \equiv (n^\beta - n_0^\beta) / n_0^\beta$ как $\Delta\mu = k_B T \ln(1 + \zeta)$, где T – температура системы, k_B – постоянная Больцмана.

При отрицательном линейном натяжении краевой угол меняется от θ_0 (для больших капель) до 0 (для капель нулевого размера). При этом зависимость $\nu(\theta)$ монотонна, а зависимость $\mu(\nu)$ однозначна и, как и $\mu(\theta)$, имеет один максимум μ_{th} на интервале $[0, \theta_0]$ (см. рис. 2а). При $\mu < \mu_{th}$ потенциал $\tilde{\Omega}$ имеет два значения: меньшее значение $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_e$ соответствует устойчивому зародышу, а большее, $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}_c$, – неустойчивому (критическому) зародышу [3–5]. При $\mu < \mu_{th}$ возможно флуктуационное образование закритических капель из устойчивых, для чего необходимо совершить работу $W = \tilde{\Omega}_c - \tilde{\Omega}_e$. Зависимость интенсивности I зарождения капель жидкой фазы от пересыщения пара определяется в основном активационным фактором $\exp(-W(\zeta)/k_B T)$, чрезвычайно чувствительным к значению пересыщения ζ . С ростом пересыщения пара величина W падает, что сопровождается ростом I ; при достижении значения $\zeta_{th} = \exp(\Delta\mu_{th}/k_B T) - 1$ работа W становится равной нулю. При $\zeta \geq \zeta_{th}$ зарождение капель новой фазы происходит уже безбарьерным образом.

Заметим, что описанное поведение довольно типично для гетерогенной нуклеации на центрах конденсации, на каждом из которых может происходить образование одного зародыша новой фазы. В рассматриваемой же задаче образование каждого зародыша (сидячей капли) может происходить в произвольном месте подложки, как это происходит в объеме пара при гомогенной нуклеации.

Случай положительного линейного натяжения несколько сложнее. Краевой угол меняется от θ_0 (для больших капель) до π (для капель малого, но ненулевого размера). Зависимость $\mu(\nu)$ не является однозначной, но имеет максимум (см. рис. 2б). Интерпретация этого результата и возможность существования устойчивого зародыша при положительном линейном натяжении обсуждались в [14–16]. По-видимому, в этом случае уже необходимо рассматривать двумерное описание капель, при котором термодинамические величины есть функции двух геометрических переменных (например, краевого угла и радиуса кривизны поверхности капли). Тогда критический зародыш является седловой точкой функции работы образования капли из пара [16].

Вблизи порогового значения пересыщения равновесные капли характеризуются контактной линией большой кривизны, когда влияние слагаемого $\kappa / (\sigma^{\alpha\beta} r)$ в уравнении (5) весьма существенно. Сама капля при этом также мала по высоте. Возникает естественный вопрос о применимости приближения постоянства поверхностных и линейного натяжений для столь малых капель. Для ответа на этот вопрос необходимо перейти на более детальный уровень описания системы.

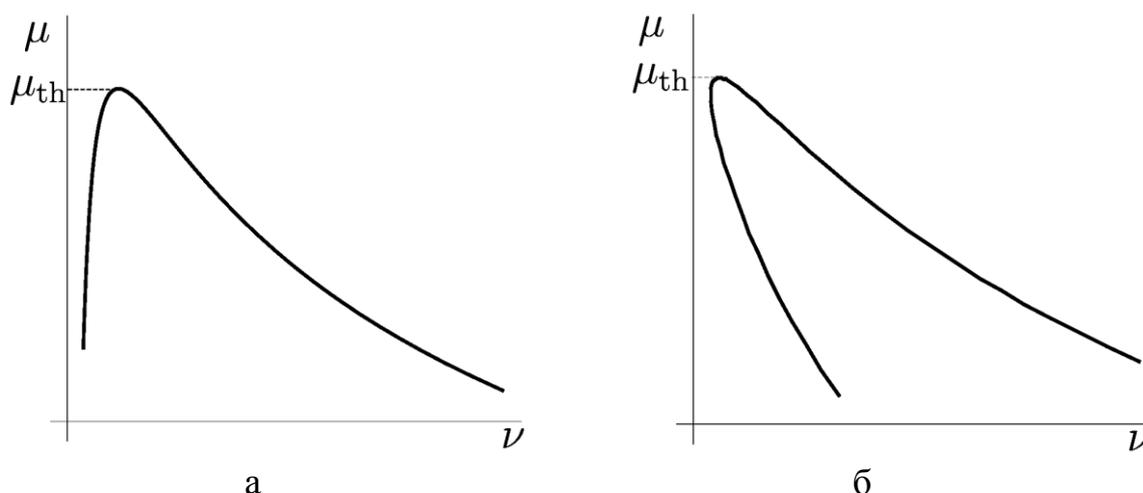


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости химического потенциала μ молекул конденсата в сидячей капле от числа молекул ν в ней (а) при отрицательном линейном натяжении, (б) при положительном линейном натяжении. Максимум μ_{th} соответствует пороговому значению химического потенциала молекул пара, выше которого зародышеобразование происходит без преодоления активационного барьера

2. Модельный функционал профиля сидячей капли

Одним из самых простых подходов к более детальному описанию системы является рассмотрение сидячей капли как жидкой пленки постоянной плотности и переменной толщины с локально изменяющимся расклинивающим давлением [12,13]. В рамках такого подхода гибридный потенциал системы записывается как функционал профиля толщины жидкой пленки, а равновесный профиль ищется как экстремаль этого функционала. Ограничиваясь осесимметричными профилями $l(x)$, где x – радиальная координата, запишем этот функционал в цилиндрических координатах

$$\tilde{\Omega}[l(x); T, \mu] = \tilde{\omega}^\gamma V^\gamma - p^\beta (V - V^\gamma) + 2\pi \int_0^{x_{\max}} x dx \left[\sigma^{\alpha\gamma} + \sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + l_x^2} + U(l(x)) - n^\alpha l(x) \Delta\mu \right]. \quad (10)$$

Здесь V – полный объем системы, через U обозначен межповерхностный потенциал, связанный с изотермой расклинивающего давления $\Pi(h)$ как

$$U(l) = \int_l^\infty \Pi(h) dh. \quad (11)$$

Интегрирование в (10) реально проводится по всей поверхности подложки, (формально по кругу некоего большого радиуса x_{\max} , который затем следует устремить к бесконечности).

Типичные формы потенциалов U и соответствующих изотерм расклинивающего давления Π для систем с частичным смачиванием показаны на рис. 3. Характерным является наличие отрицательного по

значению минимума потенциала U в области малых толщин, соответствующего наличию смачивающей или адсорбционной пленки на равновесной поверхности твердого тела.

Уравнение Эйлера – Лагранжа для функционала (10) имеет вид

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = \frac{d\tilde{U}}{dl} - \tilde{\mu}, \quad (12)$$

где для краткости использованы обозначения $\tilde{U} \equiv U / \sigma^{\alpha\beta}$, $\tilde{\mu} \equiv n^\alpha \Delta\mu / \sigma^{\alpha\beta}$. В левой части уравнения стоит локальная средняя кривизна поверхности капли, в правой части – взятое с противоположным знаком локальное значение расклинивающего давления, деленное на $\sigma^{\alpha\beta}$, и константа, изначально равная $(p^\beta - p^\alpha) / \sigma^{\alpha\beta}$, а затем выраженная через $\Delta\mu$ с помощью соотношения (7). В отсутствие расклинивающего давления (или на больших толщинах пленки, где им можно пренебречь) уравнение (12) переходит в уравнение Лапласа (2).

Профили устойчивых и критических капель являются решениями уравнения (12) с граничными условиями $l_x = 0$ при $x = 0$ и $l_x \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$. В силу нелинейности уравнения и сложности потенциала U эта задача, как правило, может быть решена лишь численно. Для соответствия результатов таких вычислений и результатов на основе обобщенного уравнения Юнга (3), требовалось бы, чтобы для достаточно малых $\tilde{\mu}$ существовало два нетривиальных решения задачи (по крайней мере в случае отрицательного линейного натяжения): один из профилей соответствовал бы устойчивому равновесному зародышу, а другой — критическому.

Линейное натяжение в рамках рассматриваемой модели может быть найдено из условия равенства модельного гибридного потенциала (10) и термодинамического выражения (4) для него при заданных значениях температуры и химических потенциалов (в нашем случае, при заданных значениях T , μ и $\tilde{\omega}'$), а также заданном правиле соответствия между профилем $l(x)$ и макроскопическим профилем капли (и, соответственно, параметрами R , r и θ). Как будет видно ниже, задание такого правила не всегда является очевидным и однозначным, что в первую очередь связано с вопросом, откуда следует отсчитывать краевой угол. Радиус R , напротив, однозначно должен определяться из уравнения Лапласа (2), т. е. по построению должен быть равен радиусу поверхности натяжения свободной капли в тех же условиях (а вовсе не радиусу кривизны профиля $l(x)$ в верхней точке, что может казаться естественным).

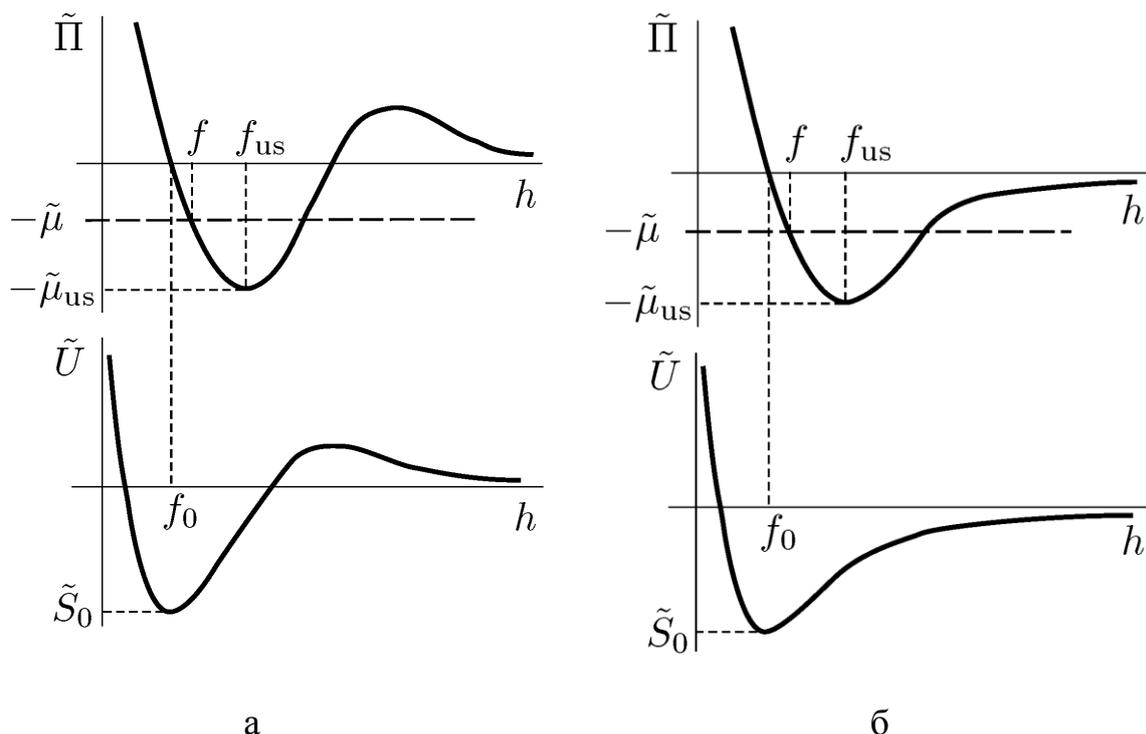


Рис. 3. Изотерма расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h) \equiv \Pi(h) / \sigma^{\alpha\beta}$ и соответствующий ей межповерхностный потенциал $\tilde{U}(h) \equiv U(h) / \sigma^{\alpha\beta}$, изображенные схематически, для системы с частичным смачиванием. Случай (а) приводит при повышении температуры к фазовому переходу смачивания I рода, случай (б) — к непрерывному фазовому переходу смачивания. Значение потенциала U в минимуме f_0 равно равновесному коэффициенту растекания: $U(f_0) = S_0 = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} (\cos \theta_0 - 1)$

В наименьшей степени вопросы о соответствии профилей возникают при рассмотрении задачи о вычислении линейного натяжения прямой контактной линии, соответствующей пределу $\mu \rightarrow \mu_0$. В этом случае вместо сферической сидячей капли рассматривается жидкий «клин», и в уравнении (12), а также в выражениях для функционалов можно перейти к использованию локальной толщины пленки в качестве независимой переменной. Это позволяет найти первый интеграл уравнения (12), получить из него выражение для предельного значения краевого угла

$$\cos \theta_0 = 1 + \tilde{S}_0, \quad \tilde{S}_0 \equiv \tilde{U}(f_0), \quad (13)$$

а также, подставив выражения для производной l_x в функционал (11), найти аналитическое выражение для линейного натяжения [17]

$$\kappa = \sigma^{\alpha\beta} \int_{f_0}^{\infty} dl \left[\sqrt{(\tilde{U} - \tilde{S}_0)(2 - \tilde{U}(l) + \tilde{S}_0)} - \sqrt{-\tilde{S}_0(2 + \tilde{S}_0)} \right]. \quad (14)$$

С использованием этого выражения и некоторых дополнительных соображений нами ранее было получено условие применимости подхода к теории нуклеации на основе уравнения (3) в случае отрицательного линейного натяжения [18]. Для простой модельной изотермы

расклинивающего давления вида, как на рис. 3б, было показано, что для малых краевых углов выполнение этого условия не улучшается и не ухудшается с уменьшением предельного краевого угла θ_0 . Оценки с помощью этой простой модельной изотермы расклинивающего давления показали, что высота критической капли в предпороговой области значений пересыщений пара уже столь мала, что линейное натяжение нельзя считать постоянным и равным его значению для прямой контактной линии. Наличие такого ограничения видно уже непосредственно из формулы (14). Из-за быстрого убывания $U(h)$ бесконечный верхний предел интегрирования на практике можно заменить на некоторый конечный — высоту переходной зоны мениска. Но если высота критической капли ниже этого конечного значения, то использование формулы (14) становится необоснованным. Тем более оно необоснованно для меньших капель, какими являются предполагаемые устойчивые зародыши при тех же пересыщениях пара. Более строго подтвердить оценки можно лишь найдя решения уравнения (12) при вышеуказанных граничных условиях, а также вычислив для них линейное натяжение.

Численное изучение профилей решения краевой задачи уравнения (12) для различных модельных потенциалов вида, изображенного на рис. 3, показало во всех случаях качественно одинаковую картину. Существует тривиальное решение в виде пленки постоянной толщины f , которая может быть найдена из уравнения (12) при нулевой левой части:

$$d\tilde{U}/dl(f) = \tilde{\mu}, \quad \text{т.е.} \quad \tilde{\Pi}(f) = -\tilde{\mu}. \quad (15)$$

Необходимо выбрать корень, для которого $d\Pi/dh < 0$ — именно такая пленка является устойчивой по отношению к малым изменениям толщины [128], в т. ч. локальным, глобально являясь метастабильной в пересыщенном паре. Распад этого метастабильного состояния в объемную жидкую фазу происходит через нуклеацию сидячих капель. Профиль критического зародыша дается другим, нетривиальным, решением этой же краевой задачи, которое, как показало численное исследование, является единственным. Решение это представляет собой «холм» или мениск, сидящий на «подстилающей» пленке толщины f . Высота этого холма зависит от $\tilde{\mu}$: она расходится как $\tilde{\mu}^{-1}$ при его уменьшении, уменьшается с ростом $\tilde{\mu}$, стремясь к толщине подстилающей пленки при стремлении $\tilde{\mu}$ к некоторому значению $\tilde{\mu}_{us}$, соответствующему минимуму изотермы расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h)$. Толщина пленки f при этом растёт от значения f_0 при $\tilde{\mu} = 0$ до некоторого f_{us} при $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (см. рис. 3, 4). Значение $\tilde{\mu}_{us}$ лежит на так называемой *верхней поверхностной спинодали* — пределе существования метастабильной тонкой пленки в пересыщенном

паре [19,20]. При больших значениях химического потенциала не существует даже метастабильного состояния поверхности подложки, и образование новой фазы на поверхности подложки происходит безбарьерным образом (спинодальный распад).

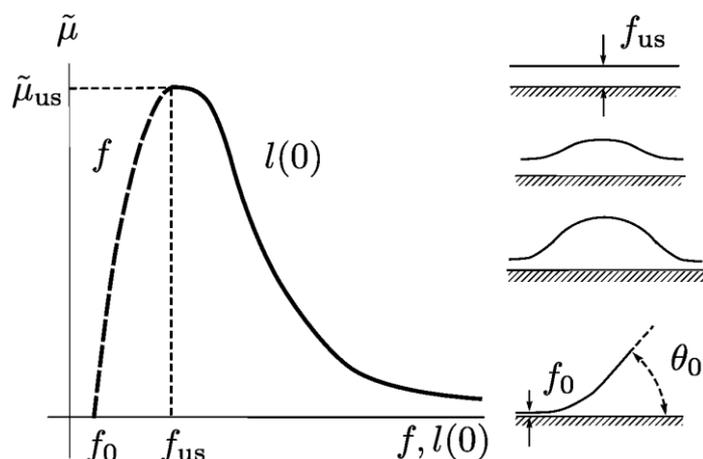


Рис. 4. Слева: толщина f «подстилающей» пленки (пунктир) и «высота» профиля $l(0)$ критического зародыша (сплошная линия) как функции $\tilde{\mu}$. Справа: схематическое изображение профилей, соответствующих критическим зародышам, при различных значениях химического потенциала от $\tilde{\mu} = 0$ (внизу) до $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (вверху)

Таким образом, картина качественно похожа на ту, что дается термодинамической теорией [3–5] на основе уравнения (3), но существенно отличается в деталях: 1) описанный эффект безбарьерного зародышеобразования имеет место всегда при $\tilde{\mu} > \tilde{\mu}_{us}$ вне всякой связи со знаком линейного натяжения; 2) каждому значению химического потенциала $0 < \tilde{\mu} < \tilde{\mu}_{us}$ соответствует только один зародыш в виде сидячей капли, и этот зародыш критический; 3) уменьшение работы образования критического зародыша при повышении химического потенциала происходит за счет уменьшения размера критического зародыша и его гибридного потенциала, в то время как значение гибридного потенциала устойчивого (метастабильного) состояния поверхности также уменьшается из-за наличия «подстилающей» пленки, дающей вклад $U(f) - n^\alpha f \Delta\mu$ на единицу поверхности. Последнее макроскопически должно описываться как уменьшение величины $\sigma^{\beta\gamma}$ за счет эффекта адсорбции. Этот вопрос мы обсудим ниже.

3. Зависимость от кривизны контактной линии и эффект адсорбции

Источником столь большой разницы в результатах термодинамики нуклеации, изложенной в разделах 1 и 2, служат использованные в

разделе 1 приближения независимости линейного натяжения от кривизны линии трехфазного контакта, а также поверхностных и линейного натяжения от значения химического потенциала. Предполагая κ зависящим от r , получаем [21,22] минимизацией гибридного потенциала (4) в качестве условий равновесия уравнение Лапласа (2) и более общую форму обобщенного уравнения Юнга

$$\sigma^{\alpha\gamma} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma} - \kappa/r - \partial\kappa/\partial r, \quad (16)$$

где частная производная $\partial\kappa/\partial r$ берется при постоянстве температуры и химического потенциала. Помечая значения, относящиеся к точке сосуществования фаз α и β при значении μ_0 химического потенциала молекул конденсата, нижним индексом «0», перепишем уравнение (5) более строго как

$$\sigma_0^{\alpha\beta} \cos \theta_0 - \sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = (\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}) + \kappa/r + \partial\kappa/\partial r. \quad (17)$$

В силу того, что радиус кривизны R равновесных капель при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$ остается на несколько порядков превышающим длину Толмена, зависимостью $\sigma^{\alpha\beta}$ от химического потенциала можно пренебречь. Что касается стоящей в правой части уравнения (16) разности $(\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma})$, она может быть выражена в рамках рассмотренной модели как:

$$(\sigma_0^{\beta\gamma} - \sigma_0^{\alpha\gamma}) - (\sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}) = \sigma^{\alpha\beta} [\tilde{S}_0 - \tilde{U}(f) + \tilde{\mu}f], \quad (18)$$

и ее вычисление дает значение того же порядка величины, что и κ/r ! Отдельными исследователями высказывается даже мнение, что одного лишь этого эффекта достаточно для объяснения наблюдаемой зависимости (даже нелинейной) $\cos \theta$ от $1/r$ [23]. Нелинейность здесь происходит как из нелинейности $\tilde{U}(f)$, так и из зависимости толщины «подстилающей» пленки f от химического потенциала $\tilde{\mu}$. Влияние первоначальной адсорбционной или смачивающей пленки на нуклеацию отмечалось и ранее [24]. Как видим, эффекты поверхностной адсорбции и линейного натяжения в системах, подобных рассматриваемой, тесно связаны между собой, и их разделение искусственно.

Что касается зависимости линейного натяжения κ от размера капли, то у нее есть два источника: 1) зависимость κ от радиуса кривизны r контактной линии и 2) зависимость κ от химического потенциала μ , с которым связан размер критического зародыша (т. е. эффект линейной адсорбции) [22]. Наличие слагаемого $\partial\kappa/\partial r$ в уравнениях (16) и (17) связано с первым источником, но ввиду слагаемого κ/r оба источника ведут к нелинейности зависимости $\cos \theta$ от $1/r$ (наряду с эффектом поверхностной адсорбции). В пределе больших капель слагаемое $\partial\kappa/\partial r$ может быть второго порядка малости по $1/r$ [22]. Однако это едва ли верно для

критических капель в предпороговой области (т.е. при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$), столь малых, что для них существенна нелинейность зависимости $\cos \theta$ от $1/r$.

Для нахождения зависимости κ от размера капли в рамках модели необходимо определить правило, по которому вычисленному профилю $l(x)$ сопоставляется краевой угол θ . Как уже обсуждалось выше, радиус кривизны поверхности капли R должен быть найден из уравнения Лапласа (2). Представляется обоснованным и разумным строить «макроскопический» сферический профиль сравнения $m(x)$ от верхней точки вычисленного профиля $l(x)$. Вопрос состоит в том, до пересечения с какой поверхностью его строить. С одной стороны, кажется естественным продолжать его до поверхности подложки, отсчитывая краевой угол как угол пересечения $m(x)$ с этой поверхностью. Но у такой схемы есть очевидный недостаток: даже на поверхностной спинодали формально будет существовать некоторая сидячая капля ненулевого размера высотой f_{us} . По построению линейное натяжение такой капли будет как раз таким, что работа образования этой «капли» из метастабильной пленки будет равняться нулю². Однако, такое построение выглядит чрезмерно искусственным. Нам представляется гораздо более естественным рассматривать в качестве нижней границы «макроскопической» капли верхнюю поверхность «подстилающей» пленки, так, чтобы высота капли равнялась $l(0) - f$. При таком описании критическая капля исчезает при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{us}$: ее высота стремится к нулю, хотя радиус кривизны R поверхности капли остается конечным.

В рамках метода Гиббса такое построение требует сдвига разделяющих поверхностей $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ – твердого тела и флюидов. Потребность в таком возникает весьма редко, а сложность термодинамики твердого тела приводит к тому, что до сих пор не существует единого подхода к рассмотрению избытков термодинамических потенциалов в системах с твердым телом для произвольного положения разделяющей поверхности. Представляется перспективным использование введенного недавно большого термодинамического потенциала твердого тела [25], поверхностный избыток которого для плоской подложки не зависит от положения разделяющей поверхности и равен термодинамическому поверхностному натяжению σ . Однако, трехфазные системы требуют еще отдельного рассмотрения, в том числе для непосредственного сопоставления результатов термодинамической теории и моделей.

² По той же схеме можно при $\tilde{\mu} < \tilde{\mu}_{us}$ формально построить и некую «устойчивую каплю», так что описание нуклеации станет похожим на полученное в разделе 1.

Работа выполнена при поддержке программой «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект РНП.2.1.1.4430). Д.В. Татьяненко благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 09-03-01005-а).

Библиографический список

1. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы. / М. Фольмер. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 208 с. — Перевод изд. *Kinetik der Phasenbildung* / Max Volmer — Dresden: T. Steinkopf, 1939. — xii, 220 p.
2. Gretz, R. D. The Line-tension Effect in Heterogeneous Nucleation / R. D. Gretz // *Surf. Sci.* — 1966. — Vol. 5. — No. 2. — P. 239–251.
3. Navascués, G. Line tension effects in heterogeneous nucleation theory / G. Navascués, P. Tarazona // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 75. — No. 5. — P. 2241–2246.
4. Navascués, G. Theoretical analysis of heterogeneous nucleation data: Effects of line tension / G. Navascués, L. Mederos // *Surf. Technol.* — 1982. — Vol. 17. — No. 1. — P. 79–84.
5. Scheludko, A. D. Condensation of Vapors on Spherical Nuclei and the Line Tension Effect / Alexei D. Scheludko // *J. Colloid Interface Sci.* — 1985. — Vol. 104. — No. 2. — P. 471–476.
6. Веселовский, В. С. Прилипание пузырьков к твердым поверхностям / В. С. Веселовский, В. Н. Перцов // *ЖФХ.* — 1936. — Т. 8. — № 2. — С. 245.
7. Щербаков, Л. М. О влиянии энергии периметра смачивания на краевые условия / Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев // Исследования в области поверхностных сил: сборник докладов на Второй конференции по поверхностным силам / под ред. Б. В. Дерягина. — М.: Наука, 1964. — С. 26–28.
8. Amirfazli, A. Status of the three-phase line tension / A. Amirfazli, A.W. Neumann // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2004. — Vol. 110. — No. 3. — P. 121–141.
9. Checco, A. Nonlinear Dependence of the Contact Angle of Nanodroplets on Contact Line Curvature / A. Checco, P. Guenoun, J. Dailant // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — No. 18. — P. 186101-1–186101-4.
10. Rusanov, A. I. On the thermodynamics of deformable solid surfaces / A. I. Rusanov // *J. Colloid Interface Sci.* — 1978. — Vol. 63. — No. 2. — P. 330–345.
11. Русанов, А. И. Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов. — СПб: Наука, 2006. — 221 с.
12. Дерягин, Б. В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей / Б. В. Дерягин // *Коллоид. журн.* — 1955. — Т. 17. — № 3. — С. 207–214.
13. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер — М.: Наука, 1985. — 398 с.
14. Noninski, V. C. Stable drop at positive line tension / V. C. Noninski // *Colloids Surf.* — 1989. — Vol. 42. — No. 1. — P. 205–207.
15. Noninski, V. C. Small stable drops and crystals in supersaturated homogeneous and heterogeneous systems at positive specific linear free energy / V. C. Noninski // *Colloid Interface Sci.* — 1991. — Vol. 143. — No. 2. — P. 374–381.
16. Toshev, B. V. On the thermodynamic stability of small droplets at positive line tension / B. V. Toshev, M. Z. Avramov // *Colloids Surf. A.* — 1993. — Vol. 75. — P. 33–37.
17. Dobbs, H. T. Line tension at wetting: interface displacement model beyond the gradient-squared approximation / H. T. Dobbs, J. O. Indekeu // *Physica A.* — 1993. — Vol. 201. — No. 4. — P. 457–481.

18. *Татьяненко, Д. В.* Нуклеация на частично смачиваемых аэрозольных ядрах с отрицательным линейным натяжением. / Д. В. Татьянаенко, А. К. Щекин // Сборник ст. «Естественные и антропогенные аэрозоли» под ред. Л.С.Ивлева. – СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2000. – С. 28–36.
19. *Sluckin, T. J.* Nucleation by supersaturated partially wetting films / T. J. Sluckin / J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – No. 21. – P. 4089–4091.
20. *Nakanishi, H.* Surface spinodals and extended wetting in fluids and polymer solutions / H. Nakanishi, P. Pincus // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – No. 2. – P. 997–1003.
21. *Русанов, А. И.* К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению / А. И. Русанов // Коллоид. журн. – 1977. – Т. 39. – № 4. – С. 704–710.
22. *Rusanov, A. I.* The line tension and the generalized Young equation: the choice of dividing surface // A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko // Colloids Surf. A. – 2004. – Vol. 250. – No. 1–3. – P. 263–268.
23. *Ward, C. A.* Effect of Contact Line Curvature on Solid-Fluid Surface Tensions Without Line Tension / C. A. Ward and Jiyu Wu // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – No. 25. – P. 256103-1–256103-4.
24. *Chakarov, V.* The Effect of Initial Humidity on Water Condensation on Hexadecane / V. Chakarov, A. Scheludko, M. Zembala // J. Colloid Interface Sci. – 1983. – Vol. 92. – No. 1. – P. 35–42.
25. *Rusanov, A. I.* Grand potential in thermodynamics of solid bodies and surfaces / A. I. Rusanov, A. K. Shchekin, D. V. Tatyanyenko // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 131. – No. 16. – P. 161104-1–161104-4.

УДК 546.442

**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

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
askbsu@yandex.ru, Ludmilochka529@mail.ru*

В рамках электронно-статистической теории проведены расчеты межфазной энергии на границах грань кристалла полиморфной фазы ПА металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями. Межфазную энергию вычисляли с учетом осцилляционной, поляризационной, дисперсионной поправок и температурного вклада.

В литературе практически отсутствуют теоретические и экспериментальные данные для межфазной энергии (МЭ) ПА металлов на границе с органическими жидкостями [1-4]. Теоретически МЭ ПА металлов на границе с собственным расплавом рассчитывали разными методами [5-8]. Результаты расчетов противоречивы и отличаются на один – два порядка. Экспериментальные исследования МЭ на границе

металлический кристалл – собственный расплав проводились разными методами [9, 10]. Погрешность измерений составляла не менее 50%.

Рассмотрим модель металла, в которой ход электронной плотности и потенциала на границе металлический кристалл – диэлектрическая жидкость выбираются как в работе [11]. Физическая поверхность раздела проводится касательно поверхностным ионам таким образом, чтобы все положительные ионы твердого металла целиком относились к внутренней области металла занятой решеткой.

Оценка МЭ на границе металл – органическая жидкость проводилась, используя гиббсово определение свободной ПЭ относительно гиббсовой поверхности раздела ε_{Γ} металл – жидкость по формуле [8]:

$$\sigma_{12}(hkl) = \sigma_{0i}(hkl) + \frac{n_s(hkl)}{N_A/S^{(m)}} \sigma_{0e} + \sigma_{\rho} + \sigma_g + \sigma_{ocц} + \Delta\sigma_T, \quad (1)$$

где σ_{0i} и σ_{0e} – внутренний и внешний вклады в МЭ на границе металл – диэлектрическая жидкость рассчитываются по формулам, полученным в [12] для границы металл – вакуум с учетом зависимости от макроскопической диэлектрической проницаемости жидкости ε , $n_s(hkl)$ – число частиц приходящихся на 1см^2 , $S^{(m)} = fN_A^{1/3} (A/D)^{2/3}$. Здесь f зависит от координационного числа: $f = 1,09$ для плотных упаковок (12 соседей) и $f = 1,12$ для случая 8 соседей, N_A – число Авогадро, D и A – плотность и атомная масса металла.

Температурный вклад в МЭ находится в виде [12]

$$\Delta\sigma_T = -0.9kTn_s \sum_{\kappa=0}^{\infty} (1 - \varepsilon_{\kappa}/b)^{-6}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура. При этом следует иметь в виду, что для ОЦК структуры имеем для координаты k – го слоя

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\kappa}(100) &= \frac{a\kappa}{2s} + \varepsilon_r + \varepsilon_{\Gamma} \\ \varepsilon_{\kappa}(110) &= \frac{a\kappa}{2s} \sqrt{2} + \varepsilon_r + \varepsilon_{\Gamma}, \\ \varepsilon_{\kappa}(111) &= \frac{a\kappa}{2s} \frac{1}{\sqrt{3}} + \varepsilon_r + \varepsilon_{\Gamma} \end{aligned} \quad (3)$$

где a – постоянная решетки, $k = 0, 1, 2, \dots$, $\varepsilon_r = -r/s$.

Межфазная энергия металлов на границе грань кристалла – собственный расплав выражается через внутренний и внешний вклады в σ_{12} на границе кристалл – вакуум:

$$\sigma_{12}(hkl) \cong \frac{1 - \chi_p(0)}{1 - \chi_{p\infty}(0)} \cdot \left[\sigma_{0i}(hkl) + \Delta\sigma_{ocч} + \Delta\sigma_g + \Delta\sigma_T \right] + \frac{3}{2} \frac{bs}{n-1} \frac{\chi_p(0)(1+p)^{2/3} - 1}{(1 + \varepsilon_{\Gamma}/b)^{n-1}} (\sigma_{0e} + \Delta\sigma_T^{0e}) \quad (4)$$

где $n = 6 \frac{1 - \chi_p(0)}{\chi_p(0) - (1 + P)^{-2/3}}$, $\chi_p(0) = \left(\frac{3}{5}\right) \frac{1+p}{p} \left[1 - \frac{1}{(1+p)^{5/3}} \right]$, $b = 2(125/3)^{1/4}$, s – линейный параметр, приводящий уравнение Томаса – Ферми к безразмерному виду.

Температурный внешний вклад в $\sigma_{12}(hkl)$ расплава [6]:

$$\Delta\sigma_T^{0e} = (3/2)kTn_{0e} \quad (5)$$

Здесь n_{0e} – число частиц на 1 см^2 поверхности расплава.

Дисперсионная, поляризационная и осцилляционная поправки имеют вид [2, 3]

$$\sigma_g = 372(z/\tau)^{1/2} (1 - (r + x_{\Gamma})/R)^{-2} (D/A)^{7/6}, \quad (6)$$

$$\sigma_p = \frac{2V^2 \chi^2(\varepsilon)}{3\pi s b \lambda^9} \left(1 + \frac{(R-r)}{\lambda b s} \right)^{-9} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (7)$$

$$\sigma_{ocч} = 35,6(zD/A)^{5/6}, \quad (8)$$

где z – валентность атома, $\tau = m^*/m$ (m – масса свободного электрона, m^* – эффективная масса электрона), x_{Γ} – координата поверхности раздела Гиббса, λ – вариационный параметр, минимизирующий ПЭ металла при учете обменной поправки, r – радиус иона, R – радиус s сферы.

По формулам (1), (2) и (4)-(8) рассчитаны значения МЭ граней кристаллов ПА металлов на границе с собственным расплавом при температуре плавления и с пятью неполярными органическими жидкостями при температуре 293K с учетом дисперсионной, поляризационной и осцилляционной поправок, а также температурного вклада (см. Таблицу).

Как видно из таблицы:

1. Наличие диэлектрической жидкости приводит к значительному снижению МЭ по сравнению с ПЭ этих металлов в вакууме;
2. С увеличением диэлектрической проницаемости или атомного номера элемента значение МЭ на рассмотренных границах уменьшается;
3. Межфазная энергия на границе кристалл фазы предплавления – собственный расплав составляет примерно 3-5% от величины ПЭ на границе кристалл – вакуум;

4. Впервые получены значения межфазных энергии граней кристаллов IIА металлов с ГПУ структурой;

5. МЭ на границе грань кристалла фазы предплавления IIА металлов – собственный расплав (органическая жидкость) соотносятся как $\sigma_{12}(111) < \sigma_{12}(100) < \sigma_{12}(110)$ для ОЦК структуры и $\sigma_{12}(11\bar{2}1) < \sigma_{12}(10\bar{1}0) < \sigma_{12}(11\bar{2}0) < \sigma_{12}(0001)$ для ГПУ структуры;

6. МЭ металлов на границе грань кристалла – собственный расплав обусловлена скачком плотности металла при плавлении;

7. Рассчитанные нами значения σ_{12} для металлов с ОЦК структурой на границе с собственным расплавом по формулам (1), (2) и (4)-(8) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в работе [10]. Величины МЭ грани (110) численно согласуются с данными, полученными электронно – статистическими методами [7, 8] для случая границы поликристалл – собственный расплав.

Таблица. Межфазная энергия $\sigma_{12}(hkl)$ граней кристаллов некоторых щелочноземельных металлов на границе с собственным расплавом и органическими жидкостями с диэлектрической проницаемостью ϵ

Металл	Грань	$\sigma_{12}(hkl), \text{мДж} / \text{м}^2$						
		собственный расплав	декан $\epsilon = 1,956$	нонан $\epsilon = 1,974$	м-ксилол $\epsilon = 2,368$	толуол $\epsilon = 2,378$	о-ксилол $\epsilon = 2,510$	
Ba ОЦК	100	21,40	134,43	133,09	87,97	86,82	74,02	
	110	9,10	169,48	166,14	110,63	109,13	92,60	
	111	30,85	110,01	108,41	73,75	72,86	63,12	
Mg ГПУ	0001	210,79	1548,08	1543,22	1437,92	1434,98	1401,30	
	10 $\bar{1}0$	133,72	1026,53	1021,09	926,17	923,62	894,59	
	11 $\bar{2}0$	143,36	1318,22	1311,96	1193,04	1189,88	1154,62	
	11 $\bar{2}1$	71,25	211,52	209,06	159,07	157,45	142,05	
Be	ГПУ	0001	-	2344,39	2362,35	2582,83	2589,66	2660,10
		10 $\bar{1}0$	-	1686,06	1692,00	1751,66	1753,76	1774,32
		11 $\bar{2}0$	-	1660,35	1669,00	1765,71	1768,88	1802,00
		11 $\bar{2}1$	-	840,52	843,86	868,47	869,37	878,50
	ОЦК	100	123,45	-	-	-	-	-

Библиографический список

1. Задумкин, С.Н. Межфазная поверхностная энергия металлов на границе с диэлектрическими жидкостями / С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев // Физико-химическая механика материалов. – 1965. – № 2. – С.139-141.
2. Шебзухова, И.Г. Межфазная энергия граней кристаллов IA металлов на границе с гексаном и бензолом / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // Труды I международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». – Ростов- н/Д.: ИПО ПИ ЮФУ. – 2008. – С. 326-329.

3. *Шебзухова, И.Г.* Межфазная энергия на границе металлический кристалл – органическая жидкость / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // XX Симпозиум: Современная химическая физика. – М.: МГУ. – 2008. – С. 406-407.
4. *Шебзухова, И.Г.* Межфазная энергия граней бария на границе с органическими жидкостями / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков // Материалы V Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию», – М.: МИРЭА. – 2008. – С. 103-105.
5. *Щербаков, Л.М.* Термодинамика микрогетерогенных систем / Щербаков, Л.М. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: Изд-во АН УССР. – 1963. – С. 38-47
6. *Таова, Т.М.* Уравнение равновесия фаз малых размеров и некоторые его приложения / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов // Труды I Международного симпозиума «Плавление и кристаллизация металлов и оксидов» МСМО-2007. – Ростов-н/Д: ИПО ПИ ЮФУ. – 2007. – С. 164-169.
7. *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. – № 1. – С. 24-32.
8. *Шебзухова, И.Г.* Межфазная энергия на границе грань кристалла полиморфной фазы – собственный расплав / И.Г.Шебзухова, Л.П. Арефьева // Труды I международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». – Ростов-н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. – 2008. – С. 340–343.
9. *Дохов, М.П.* О поверхностной энергии на границах раздела твердая фаза – собственный расплав / М.П. Дохов, С.Н. Задумкин // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова думка, – 1972. – С. 13-20.
10. *Холломон, Д.Н.* Образование зародышей при фазовых превращениях / Д.Н. Холломон, Л. Тарнбалл // Успехи физики металлов. – Ч.1. – М.: ГНТИ Черной и цветной металлургии. – 1956. – С. 304-367.
11. *Гомбаш, П.* Статистическая теория атома и ее применения / П. Гомбаш. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1951 – 398 с.
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.

СОДЕРЖАНИЕ

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО	3
<i>Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О.</i>	
Магнитные масла триботехнического назначения	5
<i>Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Чепкасов И.В.</i>	
Анализ эволюции нанокластеров Си при кратковременном термическом воздействии	10
<i>Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я.</i>	
Некоторые особенности формирования структуры малых кластеров золота	16
<i>Гринев И.В., Зубков В.В., Самсонов В.М.</i>	
Применение метода функционала плотности к исследованию структурных характеристик конденсированных пленок	22
<i>Гринюк В.Н., Созаев В.А., Харитиди А.В.</i>	
Процессы десорбции молекул в микроканальных структурах и проблема долговечности катодов фотоэлектронных приборов	28
<i>Зыков Т.Ю., Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С.</i>	
Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии	34
<i>Измайлов В.В., Новоселова М.В.</i>	
Исследование механического разрушения поверхностных пленок на электроконтактных материалах	42
<i>Карамурзов Б.С., Коротков П.К., Созаев В.А.</i>	
О размерной зависимости температуры контактного плавления металлических систем	48
<i>Карпенко С.В.</i>	
О знаке поверхностной энергии ионных кристаллов при высоких давлениях	53
<i>Кидяров Б.И.</i>	
Механизм и кинетика постадийного образования зародышей кристаллов из жидкой фазы	58
<i>Кумыков В.К.</i>	
О технологиях нанесения металлического покрытия на керамическую подложку	64
<i>Кумыков В.К.</i>	
К решению задачи Стефана для процесса металлизации керамики	70
<i>Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г., Ермаков А.Е., Медведева И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Щеголева Н.Н., Платонов В.В., Осипов В.В.</i>	
Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора частицами наноразмерного магнетита	74
<i>Магомедов М.Н.</i>	
О зависимости поверхностной энергии и теплоемкости нанокристалла от температуры	80
<i>Новоселов А.Р.</i>	
Линейное натяжение ребер и его влияние на характеристики наночастиц	87
<i>Петрик Г.Г.</i>	
О некоторых возможностях простой молекулярной модели на термодинамическом уровне	90

<i>Родионова Р.В., Балашов В.А.</i> Нанодисперсные системы и их устойчивость	96
<i>Самсонов В.М., Деменков Д.Э.</i> О границах применимости термодинамики к наночастицам	100
<i>Соколов Д.Н., Комаров П.В., Сдобняков Н.Ю.</i> О плавлении и кристаллизации нанокластеров золота	106
<i>Татьяненко Д.В., Щекин А.К.</i> Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция	116
<i>Шебзухова И.Г., Апеков А.М., Арефьева Л.П.</i> Межфазная энергия на границе контакта полиморфных фаз щелочноземельных металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями	129

Научное издание

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 1

Печатается с оригиналов авторов

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 24.11.2009. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 8,5. Тираж 100 экз. Заказ № 516.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.