

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. Алеков, 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]

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

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

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

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:

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

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 1см^2 поверхности расплава.

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

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

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

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

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.