

УДК 532.6:541.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ
НАНОКАПЕЛЬ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ШОММЕРСА**

© 2009 Н.Ю. Сдобняков*, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов

*Тверской государственной университет**Статья поступила 28 января 2009 г.*

На основе термодинамической теории возмущений были проведены расчеты поверхностного натяжения для наночастиц алюминия различного радиуса. Размерная зависимость, полученная с использованием потенциала Шоммерса, была сопоставлена с результатами, отвечающими другим эффективным парным потенциалам. Установлено, что асимптотическое значение поверхностного натяжения, отвечающее большим размерам наночастиц и полученное с использованием потенциала Шоммерса, несколько лучше согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущений, наночастицы металлов, потенциалы межмолекулярного взаимодействия: Шоммерса, Морса, Шиффа, размерная зависимость поверхностного натяжения, стабильность.

Как известно [1], эффективные парные потенциалы адекватно описывают в том или ином приближении системы, характеризующиеся плотной упаковкой атомов. Для описания структуры более "рыхлых" материалов, например полупроводников (германий, кремний), необходимо использовать коллективные потенциалы, учитывающие пространственную ориентацию химических связей. Вместе с тем даже структура и свойства металлов с плотной упаковкой, в частности, переходных металлов, не описываются в полной мере парными потенциалами. В [2] отмечается, что использование парных потенциалов приводит к неверным значениям некоторых упругих постоянных металлов, а также величин энергии образования дефектов и энергии когезии.

Однако в ряде случаев, в частности, когда термодинамические и иные характеристики объемных фаз металлов и малых частиц описываются в континуальном приближении, применение эффективного потенциала межатомного взаимодействия вполне возможно, и такие подходы также находят дальнейшее развитие. В качестве примера можно отметить парный потенциал для алюминия, предложенный Шоммерсом [3—6]. Этот потенциал разработан на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепцией эффективного парного потенциала для повышения точности и расширения области применимости, в том числе для применения к поверхностям и наноструктурам. При таком подходе для описания прямого взаимодействия между ионами используется потенциал, который получается добавлением к кулоновскому члену Z^*e^2/r дополнительного слагаемого, отвечающего взаимодействию ван-дер-ваальсова типа:

$$f(r) = -\frac{\alpha_1}{r^6} - 2Z^* \frac{\alpha_2}{r^4}. \quad (1)$$

Здесь e — величина элементарного заряда; r — межатомное расстояние; Z^* — эффективная валентность металла, при этом отклонение Z^* от валентности Z для большинства жидких металлов составляет не более 10% [7]; α_1 , α_2 — постоянные. Функция (1) описывает диполь-дипольное

* E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

и монополь-дипольное взаимодействия, появляющиеся из-за конечной протяженности ионных остовов. При выводе псевдопотенциала аналогичное выражение $h(r)$ добавляется к потенциалу голого иона $w(r)$, чтобы учесть монополь-мультипольные взаимодействия между электроном проводимости и ионным остовом [3]. В выражении $h(r) = -\alpha_2/r^4 + \dots$ первый член описывает монополь-дипольное взаимодействие. В дальнейшем для учета форм-фактора экранированного иона статическая диэлектрическая функция Хартри была заменена Шоммерсом более подробным выражением. Вклад ионных остовов можно с хорошим приближением считать не зависящим от температуры, в то же время дальнедействующая часть псевдопотенциала сильно зависит от расположения электронов, которое чувствительно к изменениям температуры, т.е. потенциал взаимодействия для металлов в общем случае должен зависеть от температуры. Поэтому описание с использованием потенциала Шоммерса для алюминия проводится с учетом зависимости от плотности материала, или постоянных решетки, которые зависят от температуры [4].

Парный потенциал Шоммерса для алюминия при температуре 1000 К показан на рис. 1. Он сравнивается с соответствующим потенциалом Морса, для которого глубина потенциальной ямы ϵ_c найдена по температуре плавления T_m ($\epsilon_c = kT_m$), а также потенциалом Морса, подогнанным под потенциал Шоммерса. Различие между потенциалами ясно видно: помимо иной глубины и положения минимума, потенциал Морса не содержит крупномасштабных осцилляций, обусловленных ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических кристаллах. По этой причине остается под вопросом возможность использования феноменологических потенциалов Морса, Леннарда-Джонса и Букингема для описания взаимодействия в металлах.

Благодаря дополнительной подгонке свободных параметров потенциала Шоммерса под многочисленные экспериментальные данные, последний с хорошей точностью описывает основные свойства алюминия в широкой области температур [4, 5] — температуру плавления, коэффициент диффузии в жидкой фазе, структуру твердого и жидкого состояний, фононную плотность состояний, среднеквадратичные смещения на поверхности, предплавление и др.

Цель данной работы — сопоставление результатов расчетов удельной свободной поверхностной энергии на основе термодинамической теории возмущений (ТТВ) для наночастицы алюминия с использованием потенциала Шоммерса и других эффективных парных потенциалов. В соответствии с методом ТТВ, развитым в наших предыдущих работах [8, 9], избыточная свободная энергия Ψ малого объекта равна половине средней энергии возмущения, отвечающей выделению малого объекта из соответствующей массивной фазы и найденной по невозмущенному распределению Гиббса:

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_1 - n_g)^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r), \quad (2)$$

где $\Phi(r)$ — парный потенциал; V_2 — объем, граничащий со сферической областью объемом V_1 и выбранный с учетом радиуса действия потенциала в массивной фазе; $g_0(r)$ — радиальная функция распределения (РФР) невозмущенной массивной фазы; n_1 и n_g — плотности числа ионов в жидкой и парогазовой средах соответственно. При этом избыточная свободная энергия малого объекта Ψ и эффективная удельная свободная поверхностная энергия $\sigma(R)$ связаны соотношением $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$, R — его радиус. Нами рассматривалась эквимолекулярная разделяющая поверхность, когда $\sigma(R)$ совпадает с поверхностным натяжением, определяемым по работе образования малого объекта в расчете на единицу площади разделяющей поверхности.

Одним из преимуществ рассматриваемого нами метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. Следует однако отметить, что эффективные парные потенциалы, предложенные различными авторами для металлических расплавов, получены для массивной фазы и только для нее адекватно учитывают вклады электрон-ионного, ион-ионного и электрон-электронного взаимодействий. Таким образом, непосредственное применение этих потенциалов к очень малым объектам не является вполне корректным. Однако алгоритм, основывающийся на ТТВ, предполагает, что при нахождении энергии возмущений используется невозмущенная функция распределения (радиальная

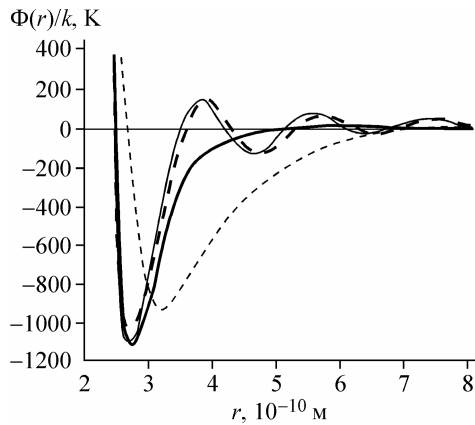


Рис. 1. Сравнение парных потенциалов Шоммерса и Морса для алюминия. Потенциал Шоммерса построен при температурах 300 К (сплошная темная кривая) и 1000 К (пунктирная светлая кривая). Потенциала Морса, подогнанный под потенциал Шоммерса (сплошная светлая кривая), потенциал Морса с глубиной потенциальной ямы ϵ_c (пунктирная темная кривая). Температура плавления алюминия 933 К, k — постоянная Больцмана

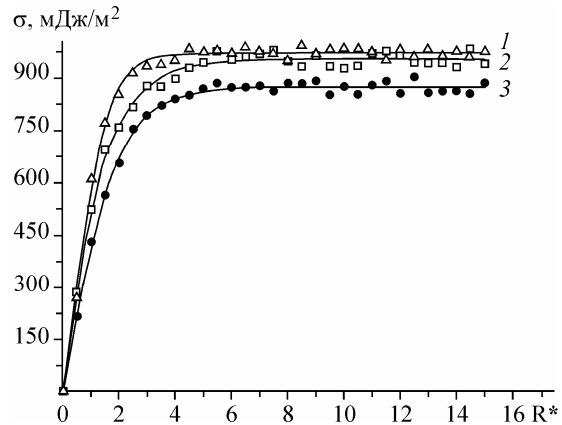


Рис. 2. Зависимость удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия от приведенного радиуса капли $R^* = R/a$ с использованием различных эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия при температуре 1000 К. 1 — потенциал Морса с исправленным значением глубины потенциальной ямы, 2 — потенциал Морса, подогнанный под потенциал Шоммерса, 3 — потенциал Шоммерса. Параметры данных потенциалов представлены в табл. 1

функция). Поскольку РФР непосредственно связана с парным потенциалом, из требования невозмущенности функции распределения в качестве следствия вытекает требование невозмущенности парного потенциала, т.е. потенциала, найденного для массивной фазы расплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были проведены сравнительные расчеты размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия при температуре 1000 К с использованием потенциалов Шоммерса [3], Морса [6] и Шиффа [10] (рис. 2) на основе термодинамической теории возмущений [7, 8]:

$$\Phi_{\text{Morse}} = \epsilon \{ \exp[2\alpha(r - r_m)] - 2 \exp[\alpha(r - r_m)] \}, \tag{3}$$

$$\Phi_{\text{Schiff}} = \epsilon \{ [\cos(8,97r)/r^3] (0,66 + 4,22/r^2 - 2,61/r^4) + [\sin(8,97r)/r^4] (-0,54 + 0,67/r^2) + 1,49/r^{12} \}. \tag{4}$$

Здесь α — постоянная Морса; r_m — расстояние, отвечающее минимуму потенциала межмолекулярного взаимодействия.

При расчетах была использована радиальная функция распределения, полученная на основе следующего соотношения, апробированного нами в работах [8, 9]:

$$g(r) / g_{\text{LD}}(r) = \exp[-(\Phi(r) - \Phi_{\text{LD}}(r)) / kT],$$

где $g_{\text{LD}}(r)$ — радиальная функция леннард-джонсовского флюида рассчитывалась согласно работе Маттеоли и Мансоори [11].

В нашей работе полученные размерные зависимости поверхностного натяжения наночапель алюминия сопоставлялись с формулой Толмена [12]

$$\sigma / \sigma_\infty = \frac{1}{1 + 2\delta / R}, \tag{5}$$

($\delta > 0$ — толменовская длина) и линейной зависимостью

$$\sigma = KR, \tag{6}$$

Т а б л и ц а 1

Параметры эффективных парных потенциалов для алюминия

Потенциал	$\epsilon, 10^{-21}, \text{Дж}$	$a, \text{Å}$	$\alpha, \text{Å}^{-1}$	$r_m, \text{Å}$
Шоммерса	14,09	2,48	—	—
Морса *	14,50	2,48	2,50	2,75
Морса **	12,88	2,55	1,03	3,23
Шиффа	16,53	2,56	—	—

* Параметры потенциала Морса, подогнанного под потенциал Шоммерса.

** Параметры потенциала Морса, для которого значение глубины потенциальной ямы исправлено в соответствии с температурой плавления, остальные параметры взяты из работы [14].

предложенной ранее А.И. Русановым [13] для малых R . Здесь K — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры, давления и состава жидкой фазы. Результаты проведенных нами расчетов удельной свободной поверхностной энергии показывают, что характер зависимости слабо связан с формой потенциала межмолекулярного взаимодействия, и в достаточно хорошем приближении справедлива аппроксимация вида

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases} \quad (7)$$

т.е. при радиусах $R < R_c$ (R_c — характерное (критическое) значение радиуса) поверхностное натяжение описывается линейной формулой Русанова, а при $R > R_c$ практически совпадает с предельным значением σ_∞ , отвечающим плоской макроскопической границе раздела. В табл. 2 представлены результаты расчетов макроскопического значения поверхностного натяжения σ_∞ , параметра Толмена δ и коэффициента пропорциональности K в формуле Русанова для нанокapель алюминия при температуре 1000 К с использованием различных потенциалов. Отметим, что результаты расчетов с использованием потенциала Шоммерса находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [15—19]. В частности, в работе [17] для измерения поверхностного натяжения использовался метод покоящейся (лежащей) капли, при этом заявленная точность измерения достигала 0,5 %. При этом, как отмечается в [18], ошибка при использовании метода покоящейся (лежащей) капли может достигать и 5 %. В [16, 18] описан усовершенствованный метод экспериментального определения поверхностного натяжения металлов, получивший название метода "большой капли". В зависимости от размеров используемых металлических каплей точность эксперимента оценивается авторами на уровне 0,5—2 %.

Особый интерес с точки зрения апробирования метода ТТВ представляют достаточно реалистичные расчетные значения σ_∞ для алюминия как с использованием традиционного эффективного парного потенциала Морса (3), не содержащего крупномасштабных осцилляций, обусловленных ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических расплавах, так и потенциала Шоммерса, полученного на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепции эффективного парного потенциала, а также потенциала Шиффа (4). Заметим, что нами ранее [20] была произведена оценка второго приближения метода ТТВ. В частности, для нанокapель алюминия было показано, что учет второго приближения ТТВ прибавляет к значениям удельной свободной поверхностной энергии менее чем 5 %. Таким образом, данная величина может рассматриваться как верхняя граница погрешности наших расчетов.

Т а б л и ц а 2

Результаты расчетов σ_∞ , δ , и K для алюминия

Потенциал	$\sigma_\infty, \text{мДж/м}^2$	$K, 10^{10}, \text{мДж/м}^3$	$\delta, \text{Å}$
Шоммерса	874	88	0,69
Морса *	953	96	0,60
Морса *	972	95	0,51
Шиффа	964	94	0,40

Примечание. Экспериментальные значения для поверхностного натяжения $\sigma_\infty^{\text{exp}}$ при температуре 1000 К равны 885 [15], 856 [16—18] и 891 мДж/м² [19].

* См. сноски к табл. 1.

Т а б л и ц а 3

Сравнение расчетных значений параметра K с характерным значением K_{ch} для нанокapель алюминия

T, K	$\beta \cdot 10^{11}, \text{Па}^{-1} *$	$K, 10^{10}, \text{мДж/м}^3$	$K_{ch}, 10^{10}, \text{мДж/м}^3$
1000	2,25	88—96	444

* Оценочные значения изотермической сжимаемости рассчитаны по формуле: $\beta = C_p(C_v \rho u^2)^{-1}$, где C_p, C_v, ρ — молярные изобарные и изохорные теплоемкости, плотность вещества соответственно, взяты из работы [19]; u — скорость звука в расплаве алюминия [15].

стей; 2) в рамках ТТВ смоделировать аналитические выражения для радиальной функции распределения и потенциала парного взаимодействия с учетом экспериментальных данных по радиусам координационных сфер, глубине потенциальной ямы ϵ и параметра твердой сердцевины a (эффективный диаметр), а также амплитуды осцилляций.

Еще одним важным результатом является тот факт, что для размерной зависимости поверхностного натяжения для нанокapель алюминия справедливо приближение (7), а значит и условие устойчивости наночастиц, полученное нами в [8, 22]:

$$K < K_{ch} = (3/(12\nu - 2))\beta^{-1}, \quad (8)$$

где K_{ch} — характерное значение параметра K , отвечающее границе стабильности; $\nu = 2,67$ — безразмерная постоянная, оценка которой проведена в работе [22]; β — изотермическая сжимаемость массивной материнской фазы. В табл. 3 значения параметра K_{ch} сравниваются с теоретическими значениями параметра K для нанокapель алюминия. Как видно из табл. 3, для всех рассмотренных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для нанокapель алюминия $K < K_{ch}$, т.е. условие стабильности (8) выполняется.

Таким образом, при адекватном и согласованном выборе параметров все рассмотренные парные потенциалы удовлетворительно описывают асимптотическое поведение зависимости $\sigma(R)$. Вместе с тем, результаты, связанные с использованием потенциала Шоммерса, лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными для поверхностного натяжения алюминия. Это свидетельствует об адекватности полученных нами размерных зависимостей для поверхностного натяжения и сделанных выше выводов о стабильности металлических нанокapель.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00243-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tersoff J. // Phys. Rev. B. — 1988. — **37**. — P. 6991.
2. Cleri F., Rosato V. // Ibid. — 1993. — **48**. — P. 22.
3. Schommers W. // Zeitschrift Phys. B. — 1976. — **B24**. — S. 171.
4. Schommers W., Mayer C., Cobel H., Blanckenhagen P. // J. Vac. Sci. Technol. — 1995. — **A13**, N 3. — P. 1413.
5. Rieth M., Schommers W., Baskoutas S., Politis C. // Nachrichten — Forschungszentrum Karlsruhe. — 1999. — **31**, N 2-3. — P.137.
6. Pum M. Наноконструирование в науке и технике. — М.—Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2005. — С. 28 — 29.
7. Egelstaff P.A. An Introduction to the Liquid State (Second edition). — Oxford: Clarendon Press, 1994.
8. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — **239**. — P. 113.

Согласно обзору [21] существующие теоретические модели расчета как поверхностной энергии металлов, так и их поверхностного натяжения дают достаточно большой разброс для макроскопического значения σ_∞ . Таким образом, для получения реалистических значений поверхностного натяжения, а также других термодинамических характеристик, на наш взгляд, необходимо: 1) в рамках метода функционала электронной плотности и теории псевдопотенциала уточнить профиль электронной и ионной плотно-

9. Сдобняков Н.Ю., Сидорова Е.В. / В сб.: Механика и физика фрикционных контактов и граничных слоев / под ред. Н.Б. Демкина. – Тверь: ТГТУ, 2004. – С. 103 – 109.
10. Schiff D. // Phys. Rev. – 1969. – **186**, N 1. – P. 151.
11. Matteoli E., Mansoori G. // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**, N 11. – P.4672.
12. Tolman R.C. // Ibid. – 1949. – **17**, N 2. – P. 333.
13. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967.
14. Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф., Горлов Н.В. // Изв. СО РАН СССР. Сер. техн. наук. – 1986. – Вып. 3, № 16. – С. 101.
15. Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия, 1991. – С. 141, 335.
16. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд Н.В. // Журн. физ. химии. – 1969. – **43**, № 11. – С. 2758.
17. Еременко В.Н., Ниженко В.И., Найдич Ю.В. // Изв. АН СССР. Сер. Metallургия и топливо. – 1961, № 3. – С. 150.
18. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наукова думка, 1972. – С. 50, 100.
19. Brandes E.A., Brook G.D. Smithells Metals Reference book, 7th Edition. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 14-5, 14-7.
20. Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М. / В сб.: Механика и физика фрикционных контактов и граничных слоев / под ред. Н.Б. Демкина. – Тверь: ТГТУ, 2005. – С. 80 – 90.
21. Погосов В.В. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ М.: ИВТАН, 1989, № 5 (79). – С. 4.
22. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004, № 2. – С. 73.