

О. С. Е р к о в и ч, С. В. П ы р л и н

ЭЛЕКТРОННЫЙ ВКЛАД В ИЗБЫТОЧНУЮ ЭНЕРГИЮ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Рассмотрено изменение энергии сферических наночастиц металлов по сравнению с объемным образцом. В расчетах использован метод функционала электронной плотности в рамках моделей однородного ионного фона и бесструктурного псевдопотенциала. Получено приближенное соотношение для оценки его составляющей, связанной с релаксацией электронного газа вблизи поверхности, в широком диапазоне размеров частиц. Представленные данные свидетельствуют о заметном повышении электронного вклада при радиусе частиц менее 10 нм по сравнению с массивом металла.

Ключевые слова: наночастица, металл, избыточная энергия, электронная плотность, функционал плотности.

Активное взаимодействие ультрадисперсных частиц металлов нанометрового диапазона размеров с различными окислителями и возможность создания на их поверхности стабилизирующей пленки, разрушающейся при нагреве, делает такие частицы перспективными компонентами топливных смесей. Однако расчет выхода энергии при горении топлив на их основе требует знания энергии, запасенной в отдельных наночастицах.

Как показывают экспериментальные данные [1, 2], наночастицы обладают избыточной энергией по сравнению с массивом металла. Заметную роль в этом может играть релаксация электронного газа вблизи поверхности образца, так как в наносистемах приповерхностные слои занимают значительную часть объема. Тогда избыток энергии, заключенной в наночастице, по сравнению с энергией, которой обладает то же количество вещества в объемном образце, можно охарактеризовать разностью энергий этих двух систем, отнесенной к площади поверхности, которую для макроскопических образцов принято называть поверхностной энергией.

Свойства малых кластеров металлов служат объектом экспериментального и теоретического рассмотрения большого числа работ, содержательный обзор которых можно найти в [3, 4]. Однако методы, дающие превосходные результаты для систем с небольшим числом одинаковых атомов и невысокими плотностями электронного газа, оказываются малоприменимыми для частиц алюминия и сплавов на его основе размером от единиц до сотен нанометров, благодаря своим характеристикам представляющих наибольший практический интерес.

Для описания размерных зависимостей свойств частиц указанного диапазона размеров обычно используют термодинамические соотношения, возможность применения которых к ультрадисперсным системам вызывает сомнения [5]. К тому же подобный подход не позволяет учесть влияние электронного газа на свойства металлических объектов.

Рассмотреть последний фактор и избежать трудностей, связанных с большим числом атомов в системе, можно, заменив ионный остов однородным положительным фоном и используя бесструктурный псевдопотенциал при описании электрон-ионного взаимодействия. В этом случае вариационные методы позволяют оценить энергетические характеристики наночастицы в рамках теории функционала электронной плотности.

Метод функционала электронной плотности при расчете поверхностной энергии объемных металлов. Поверхностная энергия объемного образца в рамках метода функционала электронной плотности представляется в виде суммы

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_T[n] + \sigma_{XC}[n] + \sigma_{ES}[n, \rho] + \sigma_{PS}[n] + \sigma_{к.р}, \quad (1)$$

где $n(\vec{r})$ — функция плотности электронного газа; $\rho(\vec{r})$ характеризует распределение положительного заряда ионного остова, \vec{r} — радиус-вектор. Первые два слагаемых в формуле (1) отражают вклад в поверхностную энергию соответственно кинетической и обменно-корреляционной энергии электронов, обусловленный отклонением профиля электронной плотности на границе от ее значения n_0 в бесконечном объеме; $\sigma_{ES}[n, \rho]$ представляет собой отнесенную к единице поверхности электростатическую энергию двойного слоя нескомпенсированных зарядов, возникающего на границе металл–вакуум; $\sigma_{PS}[n]$ служит для коррекции предыдущего слагаемого, описывая взаимодействие электронного газа с дискретными ионами при помощи псевдопотенциала. Последнее слагаемое в (1) — классическая энергия раскалывания $\sigma_{к.р}$, т.е. энергия, которой обладали атомы образца в объеме металла вследствие взаимодействия с атомами окружения, удаленными при выделении образца.

Используя распространенное приближение локальной плотности, кинетический и обменно-корреляционный вклады можно представить в следующем виде:

$$\sigma_T[n] = \frac{1}{S} \int_V [\varepsilon_T[n(\vec{r})]n(\vec{r}) - \varepsilon_T[n_0]n_0] dV;$$

$$\sigma_{XC}[n] = \frac{1}{S} \int_V [\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]n(\vec{r}) - \varepsilon_{XC}[n_0]n_0] dV.$$

Интегрирование проводится по всему объему V , занятому системой; S — площадь поверхности, образующейся при отделении образца от объема металла. Плотности кинетической (ε_T) и обменно-корреляционной (ε_{XC}) энергий выражаются приближенными формулами, хорошо зарекомендовавшими себя при исследовании химического потенциала и работы выхода металлических кластеров [6] (для удобства записи используется атомная система единиц):

$$\begin{aligned}\varepsilon_T[n(\vec{r})] &= C_T[n(\vec{r})]^{2/3}; & C_T &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}; \\ \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] &= C_X[n(\vec{r})]^{1/3} + C_C[n(\vec{r})]^{1/6}; \\ C_X &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}; & C_C &= -0,0635 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/6}.\end{aligned}$$

Для более корректной оценки кинетической энергии к первому члену в соотношении (1) добавляется поправка на неоднородность электронного газа, которая может быть записана в виде

$$\sigma_T^{(2)}[n] = \frac{\lambda}{S} \int_V \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} dV; \quad \lambda = \frac{1}{72}.$$

Третье слагаемое в (1) описывает энергию электростатического взаимодействия системы электронов и положительного заряда с плотностью $\rho(\vec{r})$ и представляется в виде

$$\sigma_{ES}[n, \rho] = \frac{1}{2S} \int_V [\rho(\vec{r}) - n(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) dV,$$

где потенциал, создаваемый системой, может быть найден из решения уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = 4\pi(\rho(\vec{r}) - n(\vec{r})).$$

Слагаемое $\sigma_{PS}[n]$ учитывает поправку к энергии электрон-ионного взаимодействия вследствие дискретности ионного остова:

$$\sigma_{PS}[n] = \frac{1}{S} \int_V [n(\vec{r}) - n_0] \delta v(\vec{r}) dV,$$

где $\delta v(\vec{r})$ — разница между псевдопотенциалом, моделирующим взаимодействие электрона с реальным ионом, и кулоновским потенциалом положительного фона с модельной плотностью $\rho(\vec{r})$.

В реальной системе электроны стремятся занять такое состояние, в котором поверхностная энергия будет минимальной. Основанный на

этом принципе метод расчета состоит в решении задачи отыскании минимума функционала (1) на множестве пробных функций электронной плотности $n(\vec{r}, \{\alpha_i\}_{i=1}^m)$, где α_i — вариационные параметры.

Для поверхности полубесконечного металла, следуя работе [7], использована пробная функция в виде

$$n(x) = n_0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta x} \right) \theta(-x) + \frac{1}{2} e^{-\beta x} \theta(x) \right],$$

где $\theta(z)$ — функция Хевисайда

$$\theta(z) = \begin{cases} 0, & z \leq 0; \\ 1, & z > 0. \end{cases}$$

Ось Ox направлена в вакуум по нормали к поверхности; за начало отсчета принимается плоскость раздела металл–вакуум; β — вариационный параметр. Ионный остов заменяется однородным положительным фоном с плотностью распределения заряда $\rho(\vec{r}) = n_0 \theta(-x)$.

Для σ_{PS} использовано приближение бесструктурного псевдопотенциала, введенное в работе [8],

$$\sigma_{PS}[n] = \langle \delta v \rangle_{WS} \int_{-\infty}^{\infty} [n(x) - n_0] \Theta(x) dx,$$

где

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = -n_0 \frac{d}{dn_0} [\varepsilon_T[n_0] + \varepsilon_{XC}[n_0]].$$

С использованием приведенных соотношений первые четыре составляющие поверхностной энергии выражаются аналитически как

$$\sigma_{\text{вар}} = \frac{\pi n_0^2}{\beta^3} - \frac{0,2387CTn_0^{\frac{5}{3}} + 0,1723CXn_0^{\frac{4}{3}} + 0,1047CTn_0^{\frac{7}{6}}}{\beta} + \lambda \beta n_0 \ln 2. \quad (2)$$

Значение вариационного параметра β , обеспечивающего минимум функции (2), находится из условия равенства нулю первой производной $\sigma_{\text{вар}}$:

$$\beta_{\min} = \sqrt{\frac{-b_1 + \sqrt{b_1^2 + 12b_2b_3}}{2b_2}}, \quad (3)$$

где

$$b_1 = 0,2387CTn_0^{\frac{5}{3}} + 0,1723CXn_0^{\frac{4}{3}} + 0,1047CTn_0^{\frac{7}{6}};$$

$$b_2 = \lambda n_0 \ln 2; \quad b_3 = \pi n_0^2.$$

Вклад $\sigma_{\text{к.р}}$ зависит лишь от структуры кристаллической решетки и не зависит от итогового состояния облака электронного газа, поэтому

приводится лишь для сравнения. Для его оценки можно воспользоваться приближенным выражением из работы [9]

$$\sigma_{к.р} = cZn_0, \quad (4)$$

где Z — заряд ионов, а параметр c определяется типом кристаллической решетки и кристаллографической плоскостью, вдоль которой проходит поверхность.

В целях сравнения провели расчет поверхностной энергии для пяти металлов с различными значениями n_0 (табл. 1). Для металлов с кубической кристаллической решеткой вклад $\sigma_{к.р}$ рассчитывали для плоскости (111); данные о $\sigma_{к.р}$ для гексагональной кристаллической решетки магния отсутствуют, экспериментальные значения $\sigma_{эксп}$ взяты из работы [10].

Таблица 1

Поверхностная энергия объемного металла

Металл	Z	$n_0, 10^{-3} \text{ а.е.}^{-3}$	a_{\min}	$\sigma_{\text{вар}}, \text{ эрг/см}^2$	$\sigma_{к.р}, \text{ эрг/см}^2$	$\sigma_{\Sigma}, \text{ эрг/см}^2$	$\sigma_{\text{эксп}}, \text{ эрг/см}^2$
К (ОЦК)	1	1,95	1,37	65	97	162	150
Li (ОЦК)	1	6,92	1,66	243	345	588	530
Mg (ГПУ)	2	12,80	1,83	442	—	442	790
Pb (ГЦК)	4	19,40	1,96	646	393	1039	610
Al (ГЦК)	3	26,90	2,06	853	408	1261	1200

Как видно из приведенных данных, формулы (2) и (4) дают результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом. При этом для металлов с высокими значениями плотности электронов, например для алюминия, электронный вклад в поверхностную энергию оказывается преобладающим.

Поверхностная энергия сферических наночастиц металлов в рамках метода функционала электронной плотности. Необходимо отметить, что применимость термина “поверхностная энергия” к наносистемам вызывает обоснованные сомнения, так как сама поверхность таких систем однозначно не определена. Однако в настоящей работе этот термин будет использоваться для продолжения аналогии с предыдущим рассмотрением полубесконечного образца. При этом под поверхностью частицы понимается сферическая поверхность, ограничивающая положительный фон ионного остова.

Электронный вклад в поверхностную энергию сферических частиц радиуса R может быть рассмотрен аналогично. Пробная функция для

вариационного расчета выбиралась в виде

$$n(\vec{r}) = \begin{cases} n_0 A(a) \left(1 - e^{-a} \operatorname{ch}\left(a \frac{r}{R}\right)\right), & r \leq R; \\ n_0 A(a) \operatorname{sh}(a) e^{-a \frac{r}{R}}, & r > R, \end{cases}$$

где a — вариационный параметр. Величина r представляет собой расстояние от центра частицы; нормировочная постоянная $A(a)$ определяется требованием электронейтральности частицы:

$$A(a) = \frac{a^2}{a^2 + 6}.$$

Зависящие от $n(\vec{r})$ составляющие поверхностной энергии сферической частицы $\sigma(R)$ могут быть аппроксимированы выражениями

$$\sigma_T[n] = C_T R (n_0 A(a))^{\frac{5}{3}} \left(\frac{1}{3} - \frac{0,572}{a} + \frac{1,822}{a^2} - \frac{1,495}{a^3} \right) - \frac{1}{3} C_T n_0^{\frac{5}{3}} R + \\ + n_0 A(a) \frac{\lambda}{R} \left(0,693a + 0,836 + \frac{1,074}{a} \right); \quad (5)$$

$$\sigma_{XC}[n] = \sigma_X[n] + \sigma_C[n];$$

$$\sigma_X[n] = C_X R (n_0 A(a))^{\frac{4}{3}} \left(\frac{1}{3} - \frac{0,339}{a} + \frac{1,75}{a^2} - \frac{0,984}{a^3} \right) - \frac{1}{3} C_X n_0^{\frac{4}{3}} R;$$

$$\sigma_C[n] = C_C R (n_0 A(a))^{\frac{7}{6}} \left(\frac{1}{3} - \frac{0,188}{a} + \frac{1,808}{a^2} - \frac{0,599}{a^3} \right) - \frac{1}{3} C_C n_0^{\frac{7}{6}} R; \quad (6)$$

$$\sigma_{ES}[n, \rho] = 2\pi n_0^2 \left(\frac{R}{a} \right)^3 \left(\frac{1}{2} + \frac{3,55}{a} - \frac{7}{a^2} + \frac{24}{a^3} - \frac{24}{a^4} \right); \quad (7)$$

$$\sigma_{PS}[n] = \frac{1}{12} \left(\frac{R}{a} \right) \left(4C_T n_0^{\frac{5}{3}} + 2C_X n_0^{\frac{4}{3}} + C_C n_0^{\frac{7}{6}} \right) \left(\frac{a^2 + 2a + 2}{a^2 + 2} \right); \quad (8)$$

$$\sigma(R) = \sigma_T[n] + \sigma_{XC}[n] + \sigma_{ES}[n] + \sigma_{PS}[n]. \quad (9)$$

В пределе больших R приходим к выражению для поверхностной энергии

$$\sigma(R) = \pi n_0^2 \left(\frac{R}{a} \right)^3 - \\ - \left(0,2387 C_T n_0^{\frac{5}{3}} + 0,1723 C_X n_0^{\frac{4}{3}} + 0,1047 C_C n_0^{\frac{7}{6}} \right) \left(\frac{R}{a} \right) + \\ + 0,693 \lambda n_0 \left(\frac{a}{R} \right), \quad (10)$$

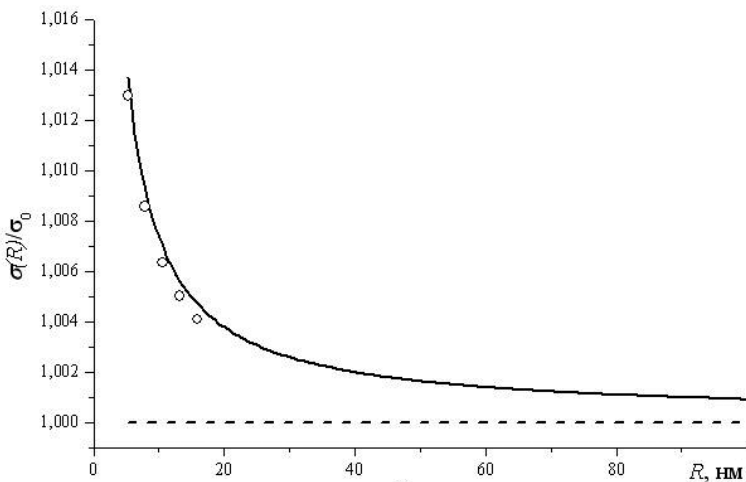


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии сферической частицы алюминия от радиуса

совпадающему с (2), если вместо β в него подставить $\frac{a}{R}$ и учесть, что $\ln 2 \approx 0,693$.

На рис. 1 приведен график размерной зависимости поверхностной энергии сферической частицы алюминия, нормированной на значение для полубесконечного объема металла. Сплошная линия показывает значения, рассчитанные по аналитическим формулам (5)–(9), кружками помечен результат численного интегрирования, штриховые линии соответствуют значению поверхностной энергии для полубесконечно-го образца с плоской поверхностью раздела металл–вакуум.

Абсолютные значения оценок поверхностной энергии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Поверхностная энергия металлических частиц при различных значениях радиуса

$R, \text{ нм}$	$\sigma(R), \text{ эрг/см}^2$				
	K	Li	Mg	Pb	Al
1	71	261	473	691	913
5	67	247	449	656	866
10	66	245	445	651	860
50	66	244	443	647	855
100	65	243	442	647	854
∞	65	243	442	646	853

Результаты расчетов показывают, что составляющая поверхностной энергии, связанная с релаксацией электронного облака, растет с

уменьшением радиуса частицы и становится заметной при $R \sim 10$ нм. Повышение поверхностной энергии наиболее заметно у алюминия, обладающего самой большой плотностью электронного газа из приведенных в табл. 2 металлов. Полученные оценки согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о появления избыточной энергии частиц при диаметре $\sim 0,01$ мкм [2].

Так как единственным параметром модели, характеризующим сам металл, является электронная плотность в объемном металле, аналогичным образом могут быть рассчитаны и характеристики сложных по составу частиц. Естественно, для более точных предсказаний предварительно должна быть рассчитана плотность распределения электронов в объеме сплава, однако в настоящей работе будем полагать ее линейной функцией объемной доли элементов. Так, для бинарного сплава алюминия и бора имеем

$$n_0^{\text{AlB}} = (1 - \eta)n_0^{\text{Al}} + \eta n_0^{\text{B}},$$

где η — объемная доля бора в сплаве, а n_0^{Al} , n_0^{B} и n_0^{AlB} — значения электронной плотности в объемных алюминии, боре и их сплаве. Расчетные значения поверхностной энергии частицы сплава при различных значениях η приведены в табл. 3.

Таблица 3

Поверхностная энергия сферической частицы сплава AlB

R , нм	$\sigma(R)$, эрг/см ²					
	$\eta = 0,0$	$\eta = 0,2$	$\eta = 0,4$	$\eta = 0,6$	$\eta = 0,8$	$\eta = 1,0$
1	913	1224	1468	1652	1679	1852
5	866	1159	1388	1558	1672	1733
10	860	1151	1378	1546	1659	1719
50	855	1144	1370	1537	1648	1708
100	854	1143	1369	1536	1647	1706
Плоская	853	1142	1368	1534	1645	1704

Размерная зависимость поверхностной энергии частицы сплава при различных значениях η представлена на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что добавка 20 % бора к алюминию приводит к ощутимому возрастанию поверхностной энергии частиц. При дальнейшем повышении концентрации бора в сплаве эффект от каждой последующей добавки уменьшается вследствие сложного характера зависимости поверхностной энергии от электронной плотности вещества.

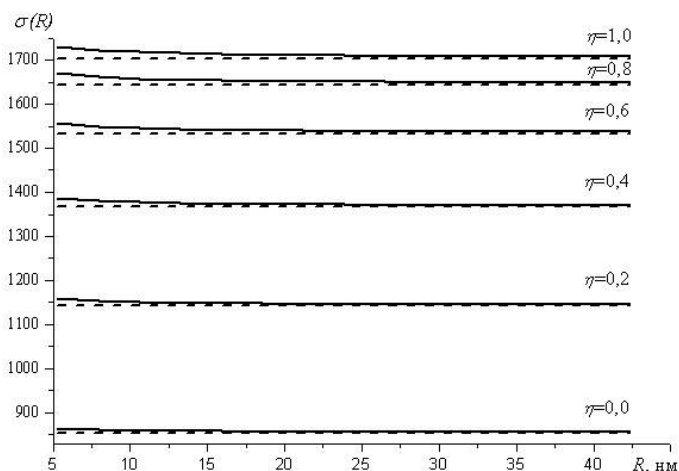


Рис. 2. Поверхностная энергия сферической частицы сплава AlB при различных значениях объемной доли бора

Выводы. В рамках метода функционала электронной плотности с использованием модели однородного фона и бесструктурного псевдопотенциала получены приближенные соотношения, позволяющие оценить вклад в поверхностную энергию ультрадисперсных частиц металлов и сплавов, связанный с релаксацией профиля электронного газа, для широкого диапазона размеров. Показано, что для металлов с большим значением электронной плотности этот вклад оказывается доминирующим и увеличивается при уменьшении радиуса частицы. Повышение поверхностной энергии ультрадисперсных частиц становится заметным при значении их радиуса менее 10 нм, что согласуется с экспериментальными данными проявления избыточной энергии частиц при диаметре $\sim 0,01$ мкм. В пределе больших радиусов частиц выведенные соотношения переходят в соответствующее выражение для поверхностной энергии объемного металла, хорошо согласующееся с экспериментальными данными.

Для уточнения расчетов можно учесть релаксацию приповерхностных атомных слоев и образование метастабильных состояний при уменьшении размера частиц, используя вместо однородного положительного фона более сложную зависимость для функции плотности заряда ионного остова. Отметим, что в полученных соотношениях не учтено изменение классической энергии раскалывания при переходе от плоской поверхности к сферической.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А., Попенко Е. М., Бычин Н. В. Горение аэрогелей смесей сверхтонких порошков алюминия и бора // ФГВ. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 61–64.

2. И л ь и н А. П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
3. D e H e e r W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65, no. 3. – P. 611.
4. B r a c k M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65, no. 3. – P. 677.
5. С а м с о н о в В. М., М у р а в ь е в С. Д., Б а з у л е в А. Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц // ЖФХ. – 2000. – Т. 74, № 11. – С. 1971–1976.
6. M a n a e s A., M e m b r a d o M., S a n u d o J., P a c h e s o A. F., B l a b a s L. C. Semiclassical variational study of size effects in neutral and charged jellium droplets // Z. Phys. D. – 1991. – No. 19. – P. 55–58.
7. S m i t h J. R. Self-consistent many-electron theory of electron work function and surface potential characteristics for selected metals // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 181, no. 2. – P. 522–529.
8. P e r d e w J. P., T r a n H. Q., S m i t h E. D. Stabilized jellium: structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals // Phys. Rev. – 1990. – Vol. 42, no. 18. – P. 11627–11636.
9. L a n g N. D., K o h n W. Theory of metal surfaces: charge density and surface energy // Phys Rev. – 1970. – Vol. 1, no. 12. – P. 4555–4568.
10. U t r e r a s - D i a z C. A., S h o r e H. B. Pseudojellium model for surface properties of simple metals // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53, no. 24. – P. 2335–2338.

Статья поступила в редакцию 2.10.2008

Ольга Станиславовна Еркович родилась в 1962 г., окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1984 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ по нерелятивистской квантовой механике.

O.S. Erkovich (b. 1962) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1984. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 50 publications in the field of nonrelativistic quantum mechanics.

Сергей Владимирович Пырлин родился в 1986 г. Бакалавр техники и технологии, магистрант кафедры физики МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор трех научных работы по молекулярной физике.

S.V. Pyrlin (b. 1986) — Holder of Bachelor’ degree in engineering and technology, undergraduate for Master’s degree at “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 3 publications in the field of molecular physics.