

01;11

Межфазная энергия металлических наночастиц на границе с диэлектрической средой при наличии вакуумного зазора

© В.А. Созаев, Д.В. Яганов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

E-mail: sozaev@kbsu.ru

НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик

E-mail: gemi_cast@rambler.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2003 г.

В „желе“ приближении оценивается межфазная энергия наночастиц щелочных металлов на границе с диэлектрической средой с учетом вакуумного зазора между наночастицей и средой.

При создании новых нанокристаллических материалов с использованием металлических наночастиц [1] весьма сложно обеспечить идеальный контакт наночастицы с окружающей диэлектрической средой. В связи с этим представляет интерес оценить влияние вакуумных нанозазоров на межфазную энергию (а следовательно, и адгезию) металлических наночастиц на границе с диэлектрической средой.

Пусть между металлической наночастицей радиусом R_0 и диэлектрической средой с диэлектрической проницаемостью ϵ существует вакуумный нанозазор толщиной H .

Функцию $n_+(r)$, характеризующую ступенчатое распределение плотности положительного заряда на межфазной границе, представим в виде

$$n_+(r) = \begin{cases} n_0, & 0 < r < R_0; \\ 0, & R_0 < r, \end{cases} \quad (1)$$

где R_0 — радиус наночастицы; r — координата, направленная вдоль радиуса; n_0 — плотность положительного заряда.

Функцию $n_-(r)$, характеризующую распределение электронной плотности, зададим в виде

$$n_-(r) = n_0 \begin{cases} 1 - e^{-\beta R_G} \operatorname{ch}(\beta r), & r < R_G; \\ \operatorname{sh}(\beta R_G) e^{-\beta r}, & R_G < r, \end{cases} \quad (2)$$

где β — вариационный параметр, минимизирующий межфазную энергию и зависящий от диэлектрической проницаемости среды и величины межфазного заряда; R_G — координата гиббсовой границы раздела, которая находится из условия сохранения заряда в системе

$$4\pi q_s (R_0 + H)^2 + \frac{4\pi}{3} n_0 R_0^3 = \frac{4\pi}{3} n_0 R_G^3 + \frac{8\pi n_0 R_G}{\beta^2}, \quad (3)$$

где q_s — поверхностная плотность заряда на границе зазор — диэлектрическая среда.

Функцию $\varphi(r)$, характеризующую распределение электростатического потенциала на межфазной границе, находим из уравнения Пуассона, которое записывается в сферических координатах:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \frac{-4\pi [n_-(r) - n_+(r)]}{\varepsilon \theta (r - R_0 - H) + \theta (R_0 + H - r)} \quad (4)$$

с учетом граничных условий и условий непрерывности φ и φ' на межфазных границах при $R_G < R_0$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_1(r) + C_1, & 0 < r < R_G, \\ \varphi_2(r) + \frac{4\pi n_0}{3} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{R_0^3}{r} \right) + 4\pi q_s (R_0 + H)^2 \frac{1}{r} + C_2, & R_G < r < R_0, \\ \varphi_2(r) + 4\pi q_s (R_0 + H)^2 \frac{1}{r} + C_3, & R_0 < r < R_0 + H, \\ \varphi_2(r), & R_0 + H < r < \infty, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$C_3 = -\varphi_2(R_0 + H)(1 - 1/\varepsilon) - 4\pi q_s (R_0 + H),$$

$$C_2 = C_3 - 2\pi n_0 R_0^2,$$

$$C_1 = -\varphi_2(R_0 + H)(1 - 1/\varepsilon) - 4\pi q_s (R_0 + H) - 2\pi n_0 (R_0^2 - R_G^2) + 4\pi n_0 / \beta^2;$$

при $R_0 < R_G < R_0 + H$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_1(r) + C_1, & 0 < r < R_0, \\ \varphi_1(r) - \frac{4\pi n_0}{3} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{R_0^3}{r} \right) + C_2, & R_0 < r < R_G, \\ \varphi_2(r) + 4\pi q_s (R_0 + H)^2 \frac{1}{r} + C_3, & R_G < r < R_0 + H, \\ \varphi_2(r), & R_0 + H < r < \infty, \end{cases} \quad (6)$$

где

$$C_3 = -\varphi_2(R_0 + H)(1 - 1/\varepsilon) - 4\pi q_s (R_0 + H),$$

$$C_2 = 2\pi n_0 R_G^2 + 4\pi n_0 / \beta^2 + C_3,$$

$$C_1 = -\varphi_2(R_0 + H)(1 - 1/\varepsilon) - 4\pi q_s (R_0 + H) - 2\pi n_0 (R_0^2 - R_G^2) + 4\pi n_0 / \beta^2;$$

при $R_G > R_0 + H$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_1(r) + C_1, & 0 < r < R_0, \\ \varphi_1(r) - \frac{4\pi n_0}{3} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{R_0^3}{r} \right) + C_2, & R_0 < r < R_0 + H, \\ \varphi_1(r) - \frac{4\pi n_0}{3\varepsilon} \left(\frac{r^2}{2} + \frac{R_0^3}{r} \right) - 4\pi q_s (R_0 + H)^2 \frac{1}{\varepsilon r} + C_3, & R_0 + H < r < R_G, \\ \varphi_2(r), & R_G < r < \infty, \end{cases} \quad (7)$$

где

$$C_3 = 2\pi n_0 R_G^2 / \varepsilon + 4\pi n_0 / \varepsilon \beta^2,$$

$$C_2 = -\varphi_1(R_0 + H)(1 - 1/\varepsilon) - 4\pi q_s (R_0 + H) / \varepsilon$$

$$+ \frac{4\pi n_0}{3} \left(\frac{(R_0 + H)^2}{2} + \frac{R_0^3}{R_0 + H} \right) (1 - 1/\varepsilon) + C_3,$$

$$C_1 = C_2 - 2\pi n_0 R_0^2.$$

В формулах (5)–(7) $\varphi_1(r)$, $\varphi_2(r)$ означают:

$$\begin{aligned} \varphi_1(r) &= \frac{4\pi n_0 e^{-\beta R_G}}{\beta^2} \left[\operatorname{ch}(\beta r) - \frac{2\operatorname{sh}(\beta r)}{\beta r} \right]; \\ \varphi_2(r) &= -\frac{4\pi n_0 \operatorname{sh}(\beta R_G)}{\beta^2} \left[1 + \frac{2}{\beta r} \right] e^{-\beta r}. \end{aligned} \quad (8)$$

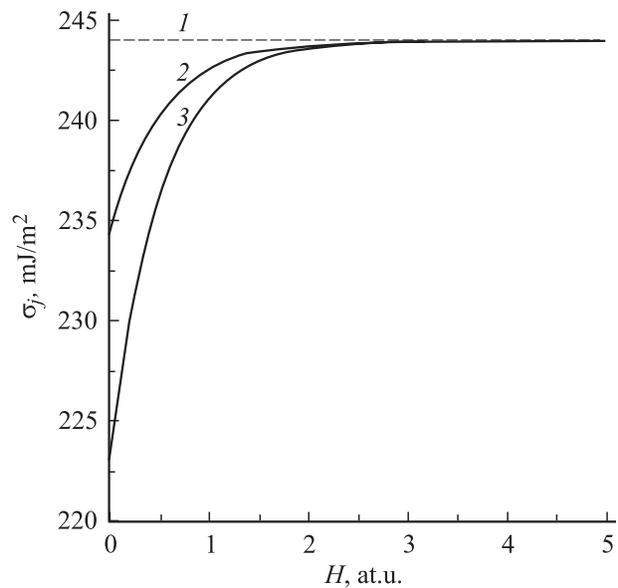
Межфазную энергию в приближении однородного фона определим по формуле [2]:

$$\begin{aligned} \sigma_j = \frac{1}{R_0^2} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty \varphi(r) [n_-(r) - n_+(r)] r^2 dr \right. \\ + 0.3(3\pi^2)^{2/3} \int_0^\infty [n_-^{5/3}(r) - n_+^{5/3}(r)] r^2 dr \\ - 0.75(3/\pi)^{1/3} \int_0^\infty [n_-^{4/3}(r) - n_+^{4/3}(r)] r^2 dr \\ - 0.056 \int_0^\infty \left[\frac{n_-^{4/3}(r)}{0.079 + n_-^{1/3}(r)} - \frac{n_+^{4/3}(r)}{0.079 + n_+^{1/3}(r)} \right] r^2 dr \\ \left. + \frac{1}{72} \int_0^\infty \frac{|\nabla n_-(r)|^2}{n_-(r)} r^2 dr + C_{xc}(r_S) \int_0^\infty \frac{|\nabla n_-(r)|^2}{n_-^{4/3}(r)} r^2 dr \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где $C_{xc}(r_S) = (2.702 - 0.174r_S) \cdot 10^{-3}$, $r_S = (\frac{4}{3}\pi n_-)^{-1/3}$.

Формула (9) учитывает вклады в межфазную энергию собственной электростатической энергии взаимодействия электронного газа с зарядом „желе“, кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа с учетом поправки на неоднородность поля, взятой в приближении Вейцеккера–Киржница, обменно-корреляционного вклада в приближении локальной плотности с учетом поправки на нелокальность к обменно-корреляционному взаимодействию, взятой в приближении Гелдарта–Резолта.

Вычисления проведены для наночастицы натрия, содержащей 20 атомов. Процедура вычислений включала минимизацию межфазной энергии путем варьирования параметра β с шагом 0.001 (обратное значение параметра β характеризует длину „хвоста“ электронного распределения на межфазной границе). Точность вычислений координат R_G 10^{-5} , межфазной энергии 10^{-3} . Результаты вычислений представлены в таблице и рисунке (толщина зазора, размер нано-



Зависимость межфазной энергии σ_j наночастицы натрия от толщины зазора H на границе с диэлектрической средой: 1 — $\epsilon = 1$; 2 — $\epsilon = 2$; 3 — $\epsilon = 81$.

Значения вариационного параметра β , координаты Гиббса R_G и межфазной энергии σ_j , наночастицы натрия ($R_0 = 10.8193$ а.е.) в зависимости от толщины зазора H и диэлектрической проницаемости среды

H , а.е.	$\epsilon = 2$			$\epsilon = 81$		
	β , а.е. ⁻¹	R_G , а.е. ⁻¹	σ , мДж/м ²	β , а.е. ⁻¹	R_G , а.е. ⁻¹	σ , мДж/м ²
0	0.960	10.6188	234.3	0.885	10.5834	222.7
0.1	0.968	10.6219	236.0	0.903	10.5926	226.6
0.5	0.990	10.6308	240.3	0.956	10.6170	236.3
1	1.006	10.6367	242.6	0.991	10.6310	241.2
2	1.017	10.6406	243.8	1.014	10.6396	243.6
3	1.019	10.6414	243.9	1.019	10.6412	243.9
4	1.020	10.6416	244.0	1.020	10.6415	244.0
5	1.020	10.6416	244.0	1.020	10.6416	244.0

частицы представлены в атомных единицах длины или боровских радиусах $1 \text{ atom.un.} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Из рисунка видно, что с увеличением толщины зазора значения межфазной энергии увеличиваются, а энергия адгезии соответственно уменьшается, стремясь к линии, параллельной оси абсцисс, соответствующей межфазной энергии на границе наночастица–вакуум, а с увеличением диэлектрической проницаемости значения межфазной энергии наночастицы натрия уменьшаются.

Учет заряда q_s в оценках σ_j показывает, что при наличии положительного заряда межфазная энергия уменьшается, а при $q_s > 0$ увеличивается. Значения вариационного параметра и координата гиббсовой границы раздела от величины знака меняются аналогичным образом.

Выводы

1. С увеличением толщины зазора значения межфазной энергии увеличиваются, приближаясь к значениям межфазной энергии наночастица–вакуум, а с увеличением диэлектрической проницаемости значения межфазной энергии наночастицы натрия уменьшаются.

2. Существенные изменения межфазной энергии наблюдаются при толщинах зазора $H < 3 \text{ at.u.}$ Это означает, что при таких значениях H высокоадгезионные контакты будут формироваться.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03-02-96010).

Список литературы

- [1] Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
- [2] Кашежев А.З., Мамбетов А.Х., Созаев В.А., Яганов Д.В. // Поверхность. 2001. № 12. С. 53–59.