На глубинах залегания ~250м эта зависимость сдвигается по оси Y, однако остается линейной. На достаточно большой глубине залегания пирита (~550м) линейность нарушается, а сама кривая смещается по оси Y опять вниз. Проведен анализ концентрации точечных дефектов различной природы в структуре пирита, добываемого на разной глубине. Рассчитана плотность вакансий для кубической структуры пирита, залегающего на разной глубине.

1. Gait R. I., Dumka D. Morphology of pyrite from the Nanisivik mine, Baffin Island, Northwest Territories. // The Canadian Mineralogist. - 1986. - V. 24, P. 685-688.
2. Дир У.А. Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М. : Мир. 1966. Т.5. 306 с.
3. Онуфриенко В.В. Фазовые соотношения сульфидов железа в метастабильном состоянии// Физика твердого тела. 1991. Т.33. № 7. С. 2213-2215.
4. Кузьмин Е.В., Онуфриенко В.В. Намагниченность нестехиометрических соединений типа пирротин с различной концентрацией вакансий в структуре//Физика твердого тела.1983. Т.25. № 8. С.2321-2326.
5. Онуфриенко В.В. Арсенопирит золотосодержащих руд: состав, позиции примесных атомов, распределение золота// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 3. С. 43-48
6. Arnold R.G. Equilibrium relation between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743°C// Econ.Geol. 1962. V.57. P.72-90.
7. Kullerud G., Yoder H.S. Pyrite stability relations in the Fe-S system// Econ.Geol. 1959. V. 54. P. 533-572.
8. Lynch G. Metamorphism of arsenopyrite - pyrite - sphalerite - pyrrhotite lenses. Western Cape Breton Island. Nova scoti // The Canadian Mineralogist - 1995. V. 33. P. 105-114
9. Fleet M.E. Structural aspects of the marcasite-pyrite transformation// The Canadian Mineralogist. 1970. V. 10. P. 225-231.
10. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., and Vershinin A.D. Thermal Expansion and Phase Transformations of Natural Pyrrhotite// Russian Journal of Inorganic Materialy. 2008. V.44. P. 506-511.
11. Pearson WB The crystal chemistry and physics of metal and alloys. Wiley, New York, 1972. 826 p
12. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides// Chem. Rev. 2007. V.107. P. 514-565.
13. Vaughan DJ, Craig JR Mineral chemistry of metal sulfides //Cambridge University Press, Cambridge. 1978. 493 p
14. Ward J.C. The structure and properties of some iron sulphides// Rev. Pure Appl. Chem. 1970 . V. 20 . P.175-206.

Юров В.М.¹, Портнов В.С.²

Анизотропия толщин поверхностного слоя и энергии связи поверхности щелочных элементов

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова

²Карагандинский технический университет
(Казахстан, Караганда)

doi: 10.18411/trnio-11-2021-78

Аннотация

В настоящей статье изучена эмпирическая модель определения толщины поверхностного слоя и анизотропии поверхностной энергии щелочных металлов. Проведено сравнение нашей модели, а именно, расчета анизотропии поверхностной энергии щелочных металлов с моделями, связанными с координационным плавлением кристаллов (одна модель), методом функций Грина (вторая модель) и методом теории функционала плотности (третья модель). Все три модели (вместе с нашей) дают примерно одинаковые результаты, но наша модель определяет анизотропию толщин поверхностного слоя, численное значение которой указывает на наноструктуру щелочных металлов, которое можно определять экспериментально.

Ключевые слова: толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия, щелочной металл, анизотропия.

Abstract

In this article, an empirical model for determining the thickness of the surface layer and the anisotropy of the surface energy of alkali metals is studied. Our model is compared, namely, the calculation of the surface energy anisotropy of alkali metals with models related to the coordination melting of crystals (one model), the Green's function method (the second model) and the method of

density functional theory (the third model). All three models (together with ours) give approximately the same results, but our model determines the anisotropy of the surface layer thicknesses, the numerical value of which indicates the nanostructure of alkali metals, which can be determined experimentally.

Keywords: thickness of the surface layer, surface energy, alkali metal, anisotropy.

Введение

Первая группа таблицы Менделеева Д.И. содержит щелочные металлы с электронной конфигурацией ns^1 : литий ${}^3\text{Li}$, натрий ${}^{11}\text{Na}$, калий ${}^{19}\text{K}$, рубидий ${}^{37}\text{Rb}$, цезий ${}^{55}\text{Cs}$, франций ${}^{87}\text{Fr}$ [1]. Последний элемент в природе редок и радиоактивен, поэтому мы его рассматривать не будем. Некоторые свойства щелочных металлов показаны в таблице 1.

Таблица 1

Физические свойства щелочных металлов [1]

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Заряд ядра Z	3	11	19	37	55
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$
Металлический радиус $r_{\text{мет}}$, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265
Ионный радиус $r_{\text{ион}}^*$, нм	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170
Энергия ионизации, кДж/моль: I_1 I_2	520,2 7298	495,8 4562	418,8 3052	403,0 2633	375,7 2234

Металлический радиус $r_{\text{мет}}$ увеличивается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$. Это связано со строением s - и p -элементов, а точнее их $3d$ - и $4d$ -подуровней, что приводит к уменьшению экранировки ядра, зато увеличивается эффективный заряд ядра.

В результате расчетов было показано, что ион Li^+ в воде содержит 26 молекул. Но в первой координационной сфере присутствуют лишь четыре из них, которые образуют сильную гидратную оболочку. Щелочные металлы в природе находятся только в виде соединений, а именно силикатов или алюмосиликатов. В свободном состоянии (полученные в вакууме) щелочные металлы (в ампулах) представляют собой серебристо-белого цвета кристаллы (Li , Na , K , Rb) или золотисто-желтого цвета кристаллы (Cs). На рисунке 1 показаны структуры кристаллов щелочных металлов.

Рисунок 1. Кристаллы щелочных металлов

Щелочным металлам посвящено большое количество работ и проведены многочисленные исследования (см., ссылки [1]).

В настоящей статье мы хотим продемонстрировать нашу модель, изложенной в работах [2-4], и описать анизотропию толщин поверхностного слоя, поверхностной энергии и энтропию поверхности кристаллов щелочных металлов.

Описание эмпирической модели

В работах [2-4] нами предлагается модель атомарно-гладкого кристалла (рисунок 2), состоящего из 4-х слоев.

R_0 - слой де Бройля; R_1 - слой $R(I)$; R_2 - слой $R(II)$; R_∞ - слой массивного образца
Рисунок 2. Схематическое изображение поверхностного слоя [2-4]

Первый слой, прилегающих к вакууму, имеет размер для металлов от 0,01 нм до 0,1 нм и называется слоем де Бройля - $R_0 = \lambda_{дБ} = \hbar/p$, где разыгрываются квантовые эффекты [5]. Второй слой $R(I)$ содержит все атомы поверхности и в этом слое протекают размерные коллективные процессы, которые осуществляются только в наноструктурах [6]. Третий слой $R(II)$ захватывает область (с размерными эффектами) $R(II) \approx 10R = R_\infty$, после которой начинается объемная фаза. Здесь размерные эффекты должны быть связаны с определенным критическим параметром: длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов/доменных стенок, диаметром петли Франка-Рида для скольжения дислокаций и т.п. [7].

В работах [2-4] нами предложена эмпирическая формула для расчета толщины поверхностного слоя:

$$R(I)_i = 0.17 \cdot 10^{-9} \cdot \nu(\hat{i}) = 0.17 \cdot \nu(\hat{i}), \quad (1)$$

где $\nu = M/\rho$, M – молярная (атомная) масса (кг/моль), ρ – плотность (кг/м³), которые можно найти в справочниках физических величин (например, в [8]).

В этих же работах для поверхностной энергии кристалла для разных его граней была получена формула:

$$\sigma(hkl) = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (2)$$

где T_m – температура плавления кристалла, а $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями (3): при $a = R(I)$, σ [9]:

$$\begin{aligned} \text{Pm}3\text{m}, Z=1, l_{100} &= 2a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3} \\ \text{Im}3\text{m}, Z=2, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = a/\sqrt{3} \\ \text{Fm}3\text{m}, Z=4, l_{100} &= a, l_{110} = a\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3} \\ \text{Fd}3\text{m}, Z=8, l_{100} &= a/2, l_{110} = a/\sqrt{2}, l_{111} = 2a/\sqrt{3} \end{aligned} \quad (3)$$

Результаты расчета и их обсуждение.

Воспользуемся соотношениями (1) – (3) и рассчитаем величины $R(I)$ и σ , представленные в таблице 2, а число слоев $n = R(I)/a$, где a – постоянная элементарной ячейки для решетки кристалла.

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия щелочных металлов

Металл	Структура	(hkl)	T_m, K	$R(I),$ нм	$\sigma_{(hkl)},$ Дж/м ²
Li	$Im\bar{3}m,$ $a = 0.3502 \text{ нм},$ $Z = 2, NaCl$	(100)	453.69	2.2 (6)	0.318
		(110)		3.1 (9)	0.445
		(111)		1.3 (4)	0.187
Na	$Im\bar{3}m,$ $a = 0.4282 \text{ нм},$ $Z = 2, NaCl$	(100)	370.96	4.0 (9)	0.260
		(110)		5.6 (13)	0.364
		(111)		2.4 (5)	0.153
K	$Im\bar{3}m,$ $a = 0.5247 \text{ нм},$ $Z = 2, NaCl$	(100)	336.8	7.8 (15)	0.236
		(110)		10.9 (21)	0.330
		(111)		4.6 (9)	0.139
Rb	$Im\bar{3}m,$ $a = 0.5710 \text{ нм},$ $Z = 2, NaCl$	(100)	312.2	9.5 (17)	0.219
		(110)		13.3 (23)	0.307
		(111)		5.6 (10)	0.129
Cs	$Im\bar{3}m,$ $a = 0.6141 \text{ нм},$ $Z = 2, NaCl$	(100)	301.75	12.1 (20)	0.211
		(110)		16.9 (28)	0.295
		(111)		7.1 (12)	0.124

Из таблицы 2 следует, что толщина поверхностного слоя $R(I)$ попадает в наноструктурную область с размерами от 2.2 нм (Li) до 12.1 нм (Cs) для кристаллической грани (100). Толщина поверхностного слоя $R(I)$ определяется атомным объемом (формула (1)) и показана на рисунке 3. Экспериментально их можно наблюдать на очень чистых монокристаллах при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла полного внутреннего отражения. Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких нанометров (например, для элементов кремния эта глубина 3,2 нм, а для золота 1,2 нм). В результате формируется, так называемая, исчезающая волна, которая распространяется параллельно поверхности. Поэтому дифракция таких волн дает информацию о структуре поверхностного слоя [10].

Рисунок 3. Периодическое изменение атомного объема элементов

Таблица 2 показывает анизотропию поверхностного слоя кубических кристаллов щелочных металлов, причем наибольшую толщину испытывает грань (110). Судя по рисунку 3, кристалл цезия имеет (Cs) самую большую толщину поверхностного слоя $R(I)$ в таблице Д.И. Менделеева (~ 17 нм для грани (110)). Это означает, что толщина слоя $R(II) \approx 10R = R_\infty \approx$

170 нм (где размерные эффекты ярко выражены), больше технологического размера 100 нм, предложенного Глейтором в качестве размера наноструктуры [11].

В таблице 3 представлены значения величин поверхностной энергии, вычисленные нами по формулам (2)-(3), и теоретические расчеты, произведенными другими авторами [12-14].

В работах [9, 12] величина поверхностной энергии щелочных металлов и ее анизотропия вычислялась с помощью модели, связанной с координационным плавлением кристаллов. В работе [13] величина поверхностной энергии щелочных металлов и ее анизотропия вычислялась методом функций Грина, а в работе [14] - методом теории функционала плотности.

Таблица 3

Поверхностная энергия щелочных металлов, рассчитанная по нескольким теоретическим моделям [12-14]

Металл	(hkl)	$\sigma_{(hkl)}$ Дж/м ²	$\sigma_{(hkl)}$ Дж/м ² [13]	$\sigma_{(hkl)}$ Дж/м ² [14]	$\sigma_{(hkl)}$ Дж/м ² [15]
Li	(100)	0.318	0.304	0.436	0.541
	(110)	0.445	0.430	0.458	0.585
	(111)	0.187	0.180	-	0.601
Na	(100)	0.260	0.189	0.236	0.258
	(110)	0.364	0.267	0.307	0.247
	(111)	0.153	0.109	-	0.302
K	(100)	0.236	0.124	0.229	0.148
	(110)	0.330	0.175	0.116	0.137
	(111)	0.139	0.072	0.112	0.165
Rb	(100)	0.219	0.101	0.107	0.126
	(110)	0.307	0.143	0.092	0.110
	(111)	0.129	0.059	0.089	0.135
Cs	(100)	0.211	0.085	0.092	0.114
	(110)	0.295	0.120	0.072	0.097
	(111)	0.124	0.049	0.070	0.119

Таблица 3 показывает, что все представленные модели имеют примерно равные (с погрешностью) величины поверхностной энергии и ее анизотропию. Преимуществом нашей модели состоит в том, что она позволяет вычислять толщину поверхностного слоя металлов, которую можно определять экспериментально.

Металлический натрий применяют в качестве восстановителя в металлургической промышленности, а также в медицине. Калий используют в органике для получения сплавов, а также для измерения дозовых зависимостей рентгеновского излучения. Рубидий и цезий широко используют в качестве фотоэлементов для электроники.

Закключение.

Толщина поверхностного слоя и поверхностная энергия щелочных металлов показывают сильную анизотропию. Их количественные определения, представленное в таблицах, могут оказать услугу специалистам, занимающихся их практическим использованием в тех или иных областях науки и промышленности.

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0780.

1. Ляшенко С.Е., Шаталов К.И., Кузнецов В.В. Химия s-элементов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 132 с.
2. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов 2018, Вып. 10. – С. 691-699.

3. Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. Вып. 11.. С. 389-397.
4. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Анизотропия поверхностной энергии и поверхностного слоя некоторых халькогенидов металлов // Тенденции развития науки и образования, 2021, № 70, Часть 1. – С. 151-161.
5. Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. 2015. №3(28). – С. 7-16.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
7. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. 2001. Т. 70 (4). – С. 307-329.
8. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
9. Бокарев В.П., Красников Г.Я. Анизотропия физико-химических свойств монокристаллических поверхностей // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, 2016, №4(164). – С. 25-30.
10. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. 2006. - 490 с.
11. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater., 2000, V. 48. - P. 1-29.
12. Бокарев В.П., Красников Г.Я., Горнев Е.С. Анизотропия поверхностных свойств кристаллов и ее роль в технологии микроэлектроники // Технологии и компоненты микро- и нанoeлектроники, 2019, №4. - С. 175-179.
13. Jian Wang, Shao-Qing Wang. Surface energy and work function of FCC and BCC crystals: Density functional study // Surface Science, 2014, V. 630. - P. 216–224.
14. Skriver H.L., Rosengaard N.M. Surface energy and work function of elemental metals // Physical Review B, 1992, V. 46. No. 11. - P. 7157–7168.