

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

© 2012 А. В. Матвеев

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55А, 644077 Омск, Россия

Поступила в редакцию 02.05.2012 г.

Аннотация. В рамках метода функционала плотности осуществлено моделирование поверхностной сегрегации бинарных сплавов щелочных металлов на основе натрия и переходных металлов на основе платины и палладия с различными ориентациями приповерхностных граней. Проведен самосогласованный расчет концентрации поверхностно-активных компонентов и смещения приповерхностных ионных плоскостей в бинарных сплавах. Исследовано влияние эффектов поверхностной сегрегации и решеточной релаксации на величину поверхностной энергии и работу выхода электронов с поверхности сплавов различных концентраций. Результаты моделирования сопоставлены с данными эксперимента.

Ключевые слова: функционал плотности, поверхностная сегрегация, поверхностная релаксация, металл, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

В многокомпонентных гетерогенных системах имеет место неравномерное распределение компонентов, т.е. в поверхностном слое между объемными фазами наблюдается преимущественное концентрирование отдельных компонентов [1—3]. Явление изменения состава, структуры и свойств поверхностных слоев атомов вещества в конденсированном состоянии получило название поверхностной сегрегации. Такое же явление известно как адсорбция из раствора или просто адсорбция. Однако, если для количественной характеристики поверхностной сегрегации используется, как правило, атомная концентрация, то для адсорбции — избыток числа частиц на единице поверхности.

Причина поверхностной сегрегации заключается в резком изменении атомной структуры в поверхности гетерогенной системы по сравнению с объемом. Вместе с тем у поверхностных атомов остается стремление к достижению минимума свободной энергии. Поэтому явление поверхностной сегрегации охватывает и ряд других явлений: поверхностные реконструкции, поверхностные релаксации, поверхностные фазы.

Это явление нашло широкое практическое применение в практике. Поверхностная сегрегация является одной из актуальных проблем физики, химии и механики поверхности. Она привлекает внимание специалистов из различных областей

науки и техники. Сегрегация компонентов на границе раздела фаз играет определяющую роль в процессах разрушения материалов в агрессивных средах, при фазовых переходах в многокомпонентных системах, формировании вторично-эмиссионных свойств материалов и т.д. Некоторые гетерогенные металлические сплавы используются в качестве катализаторов в химической промышленности [4].

Гетерогенный катализ с использованием в качестве катализаторов переходных металлов и сплавов на их основе находит широкое применение в химической промышленности [5—7]. Металлические сплавы в некоторых случаях обладают лучшей активностью и селективностью по сравнению с чистыми металлами. Эти свойства во многом определяются строением и химическим составом поверхности катализатора. Физико-химические свойства поверхности катализаторов сильно отличаются от их объемных свойств [1—3, 7—8]. Так, в поверхностном слое бинарных металлических сплавов имеют место следующие глобальные эффекты: сильная неоднородность электронного газа, нарушение трансляционной симметрии кристаллической решетки, решеточная релаксация (смещение приповерхностных ионных плоскостей) и вибрация атомов, поверхностная сегрегация (обогащение поверхности сплава, как правило, компонентом с более низкой поверхностной энергией).

Причем в некоторых случаях сочетание этих эффектов может приводить к чрезвычайно сильным изменениям поверхностных свойств катализаторов. Несмотря на огромное количество работ, посвященных этой проблематике [1—10], полное понимание механизмов перераспределения приповерхностных атомов и их влияния на каталитические свойства бинарных металлических сплавов все еще не достигнуто.

Изучение процессов сегрегации, как правило, проводится с привлечением современных экспериментальных методов [4, 10—11]. Наибольшее число работ по изучению сегрегации в равновесных условиях выполнено с использованием метода ЭОС (электронная оже-спектроскопия). Исследования проводятся как в направлении формирования общих закономерностей этого явления, так и использования уже имеющихся результатов при решении прикладных задач. Наиболее изучено явление поверхностной сегрегации в металлических системах в твердом состоянии, но во многих случаях нет уверенности в достижении равновесия между поверхностью и объемом, и сравнительно мало данных по концентрационной и температурной зависимостям [1]. Кроме того, экспериментальные данные по влиянию фазовых переходов на адсорбционные явления в многокомпонентных системах практически отсутствуют. В связи с этим возрастает роль теоретического исследования и моделирования поверхностной сегрегации в многокомпонентных гетерогенных системах.

В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности [12—13] разработана физико-математическая модель поверхностной

сегрегации. На основе данной модели проведен самосогласованный расчет концентрационной и температурной зависимостей поверхностной сегрегации бинарных сплавов с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности, а также определено влияние поверхностной сегрегации на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Получены и проанализированы концентрационные зависимости поверхностной энергии и работы выхода электронов металлических сплавов с учетом поверхностной сегрегации. Осуществлен учет градиентных поправок на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий [12].

Использованный в работе метод функционала плотности состоял в решении вариационной задачи о нахождении минимума свободной энергии неоднородной системы электронов, рассматриваемой на фоне заданного положительного заряда. В качестве пробных функций электронного распределения были выбраны решения линейаризованного уравнения Томаса — Ферми, а вариационными параметрами являлись обратная длина экранирования β , величины смещения приповерхностных ионных плоскостей δ_1 и δ_2 , изменение концентрации поверхностно-активной компоненты бинарного сплава k .

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металлический сплав, граничащий с вакуумом (рис. 1). Неупорядоченный сплав A_xB_{1-x} представляется средним периодическим псевдопотенциалом, формфактор которого имеет вид:

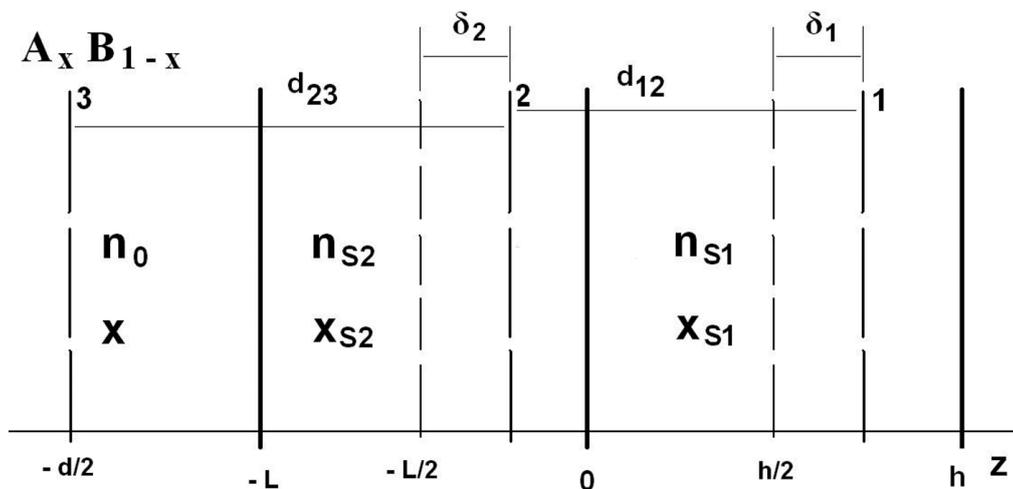


Рис. 1. Геометрическое представление распределения приповерхностных слоев. Металлический сплав A_xB_{1-x} с объемной электронной плотностью n_0 занимает область $z < -L$, адсорбционные слои со средней электронной плотностью n_{s1} — $0 < z < h$, n_{s2} — $-L < z < 0$, соответственно, вакуум — $z > h$

$$w(q) = xw_A(q) + (1-x)w_B(q),$$

где $w_i(q)$ — формфактор i -го компонента, $i = (A, B)$. Средний объем сферы Вигнера — Зейца псевдопотенциала $\langle \Omega \rangle$ задается в приближении Вегарда [14]:

$$\langle \Omega \rangle = x\Omega_A + (1-x)\Omega_B,$$

где Ω_i — объем сферы Вигнера — Зейца i -го компонента, $\langle \Omega \rangle^{-1} = n_0$ — средняя объемная электронная плотность сплава.

Распределение положительного заряда ионных остовов в направлении, перпендикулярном границе раздела (ось z , рис. 1), с учетом сегрегации задается трехступенчатой функцией:

$$n_+(z) = n_0\theta(-z-L) + n_{s1}\theta(z)\theta(h-z) + n_{s2}\theta(-z)\theta(L+z), \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция [12]. Средняя электронная плотность n_{si} в адсорбционных слоях толщиной h ($i = 1$) и L ($i = 2$) определяется выражениями:

$$n_{si} = \langle \Omega_{si} \rangle^{-1} = [x_{si}\Omega_A + (1-x_{si})\Omega_B]^{-1}, \quad (2)$$

где x_{si} — концентрация компонента А бинарного сплава A_xB_{1-x} в адсорбционном слое.

Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала $\varphi(z)$ и его первой производной $d\varphi/dz$ при $z = -L$, $z = 0$ и $z = h$, а также конечность потенциала при $z \rightarrow \pm\infty$, позволяет при связи $\varphi(z) = -4\pi n(z) / \beta^2$ (атомная система единиц) получить следующее выражение для плотности электронного распределения $n(z)$ в заданной системе:

$$n(z) = \begin{cases} n_0[1 - 0.5\exp(\beta(z+L))] + 0.5n_{s2}\exp(\beta z) \times [\exp(\beta L) - 1] + 0.5n_{s1}\exp(\beta z) \times [1 - \exp(-\beta h)], & z < -L; \\ 0.5n_0\exp(-\beta(z+L)) + n_{s2}[1 - 0.5\exp(\beta z) - 0.5\exp(-\beta(z+L))] + 0.5n_{s1}\exp(\beta z) \times [1 - \exp(-\beta h)], & -L < z < 0; \\ 0.5n_0\exp(-\beta(z+L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & z > h. \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_0\exp(-\beta(z+L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & 0 < z < h; \\ \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_0\exp(-\beta(z+L)) + 0.5n_{s2}\exp(-\beta z) \times [1 - \exp(-\beta L)] + 0.5n_{s1}\exp(-\beta z) \times [\exp(\beta h) - 1], & z > h. \end{cases}$$

В дальнейшем параметр β в выражении (3) считался вариационным. С физической точки зрения величина β^{-1} представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [12].

Определим полную поверхностную энергию бинарного сплава [9, 14] в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \sigma_0(\beta, \kappa) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) + \sigma_{ii}(\delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (4)$$

где σ_0 — вклад от электронной системы в рамках модели «желе», σ_{ii} — возникает от электростатического взаимодействия ионов между собой, σ_{ei} — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры δ_1 и δ_2 задают смещения первой и второй приповерхностных ионных плоскостей подложки соответственно. Вариационный параметр κ определяет равновесное изменение поверхностной концентрации компонента А бинарного сплава A_xB_{1-x} в первом адсорбционном слое $x_{s1} = x + \kappa$ и во втором адсорбционном слое $x_{s2} = x - \kappa$ (рис. 1). С химической точки зрения величина κ представляет собой долю атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава, которые обеспечивают поверхностную сегрегацию в нем. При этом перераспределение атомов в двух приповерхностных слоях бинарного сплава мы рассматриваем как частный случай заместительной адсорбции (см. наши работы по моделированию заместительной адсорбции [15—21]). Таким образом, уравнение баланса атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава в двух адсорбционных слоях имеет вид: $2x = x_{s1} + x_{s2}$.

Составляющая σ_0 поверхностной энергии бинарного сплава в выражении (4) представляет собой разность между свободной энергией системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией $n(z)$ (3) и положительным фоном $n_+(z)$ (1):

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{f[n(z)] - f[n_+(z)]\} dz, \quad (5)$$

где плотность свободной энергии электронного газа $f[n(z)] = w[n(z)] - Ts[T, n(z)]$ включает электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, плотность энтропии, а также градиентные поправки второго и четвертого порядков на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. Как следует из наших работ [12, 22—24], чтобы достичь лучшего согласия расчетных значений поверхностной энергии с экспериментальными величинами, для переходных и благородных металлов необходимо использовать градиентные поправки на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий вплоть до четвертого порядка включительно. В работах [12—13, 16] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов и сплавов в зависимости от вида приближений. В данной работе для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближения VS и SSTL (выражения для них и ссылки на оригинальные работы приведены, напр., в [12—13]). Лишь учет данных поправок (приближение VS использовалось нами для всех металлов, приближение SSTL — дополнительно для щелочных металлов) позволил получить в работах [9, 12] значения поверхностной энергии для различных металлов, хорошо согласующиеся с экспериментом.

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [12]. В соответствии с работой [25] поправка σ_{ei} вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z) - n_+(z)\} dz, \quad (6)$$

где $\delta V(z)$ — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в работах [12, 15—24], для σ_{ei} мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \sigma_{ei}(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (7)$$

где

$$\sigma_{ei}(\beta, \kappa) = \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_0 \exp(-\beta d_0 / 2)}{1 - \exp(-\beta d_0)} \operatorname{ch}(\beta r_0) \right\} \times$$

$$\begin{aligned} & \times (n_0^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L)(1 - \exp(-\beta h)) - \\ & - n_0 n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) + \frac{2\pi}{\beta^3} \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{\beta h \exp(-\beta h / 2)}{1 - \exp(-\beta h)} \operatorname{ch}(\beta r_{s1}) \right\} (1 - \exp(-\beta h)) \times \\ & \times (2n_{s1}^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L) - n_0 n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) + \\ & + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta L \exp(-\beta L / 2)}{1 - \exp(-\beta L)} \operatorname{ch}(\beta r_{s2}) \right\} \times \\ & \times (1 - \exp(-\beta L))(2n_{s2}^2 - n_{s1} n_{s2} \times \\ & \times (1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{s2}) \\ \Delta\sigma_{ei} = & \frac{2\pi h}{\beta^2} \exp(-\beta h / 2) \operatorname{ch}(\beta r_{s1})(1 - \exp(\beta \delta_1)) \times \\ & \times \left\{ 2n_{s1}^2 - n_0 n_{s1} \exp(-\beta L) - n_{s1} n_{s2}(1 - \exp(-\beta L)) \right\} + \\ & + \frac{2\pi L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) \operatorname{ch}(\beta r_{s2})(1 - \exp(\beta \delta_2)) \times \\ & \times \left\{ 2n_{s2}^2 - n_0 n_{s2} - n_{s1} n_{s2}(1 - \exp(-\beta h)) \right\} + \\ & + 2\pi (n_{s1}^2 h \delta_1^2 + n_{s2}^2 L \delta_2^2 \exp(-\beta h)) \end{aligned}$$

В выражении (7) параметры, относящиеся к бинарному сплаву, обозначены индексом «0», к приповерхностным слоям — « S_i » ($i = 1, 2$). Для сплава $A_x B_{1-x}$ межплоскостные расстояния:

$$d_0 = x d_A + (1-x) d_B, \quad d_{Si} = x_{Si} d_A + (1-x_{Si}) d_B,$$

радиусы обрезания псевдопотенциала:

$$r_0 = \left(\frac{x Z_A r_A^3 + (1-x) Z_B r_B^3}{x Z_A + (1-x) Z_B} \right)^{1/3},$$

$$r_{Si} = \left(\frac{x_{Si} Z_A r_A^3 + (1-x_{Si}) Z_B r_B^3}{x_{Si} Z_A + (1-x_{Si}) Z_B} \right)^{1/3},$$

где Z_A и Z_B — заряды ионов компонентов А и В бинарного сплава, соответственно.

С использованием метода, изложенного в работе [26], и методики, развитой в наших работах [12, 15—24], для σ_{ii} нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_0^2}{c_0^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_0}{\sqrt{3} c_0}\right) + 2\sqrt{3} \frac{Z_{S2}^2}{c_{S2}^3} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{4\pi(L - 2\delta_2)}{\sqrt{3} c_{S2}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3} c_{S2}}\right)) + \quad (8) \\ & + 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S2}}{(c_0 c_{S2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L - 2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S2}}{(c_0 c_{S2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L-2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \\
 &\times (1 - \exp(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{S2}})) - 2\sqrt{3} \frac{Z_{S1} Z_{S2}}{(c_{S1} c_{S2})^{3/2}} \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{h-2\delta_1}{c_{S1}} + \frac{L-2\delta_2}{c_{S2}}\right)\right) \times \\
 &\times (1 - \exp(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{S2}}))(1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{S1}})) - \\
 &\quad - 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{S1}}{(c_0 c_{S1})^{3/2}} \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0 + L/2}{c_0} + \frac{h-2\delta_1 + L/2}{c_{S1}}\right)\right) \times \\
 &\quad \times (1 - \exp(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{S1}}))
 \end{aligned}$$

где c — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности бинарного сплава: $c_0 = x c_A + (1-x) c_B$, $c_{S1} = x_{S1} c_A + (1-x_{S1}) c_B$.

В результате влияния тепловых эффектов в кристаллической решетке бинарных сплавов металлов происходят структурные изменения. Прежде всего, это касается параметров n , c , d , r , температурные изменения которых моделируются следующими соотношениями [27]:

$$\begin{aligned}
 n(T) &= n_{T=0} / (1 + \alpha(T)T)^3, \\
 c(T) &= c_{T=0} (1 + \alpha(T)T), \\
 d(T) &= d_{T=0} (1 + \alpha(T)T),
 \end{aligned} \tag{9}$$

где $\alpha(T)$ — тепловой коэффициент линейного расширения, задаваемый выражением:

$$\alpha(T) = \frac{2\sqrt{2}T^{0.25}}{(3\pi)^2 T_{пл}^{1.25}}, \tag{10}$$

$T_{пл}$ — температура плавления металла. Радиус обреза псевдопотенциала Ашкрофта $r(T)$ рассчитывается по нашей методике (см. напр. [12, 22]) с учетом выражений (9) и (10).

В результате полная поверхностная энергия бинарного сплава $\sigma(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$ как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (5)–(8), с плотностью электронного распределения $n(z)$ из (3) и с учетом соотношений из (9). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} , используемых при определении величины поверхностной энергии, находятся из условия ее

минимальности [12]. В итоге величины β_{min} , $\delta_{min}^{1,2}$, κ_{min} приобретают явную функциональную зависимость от параметров n , r , Z , d , c , характеризующих электронные свойства металлического сплава и его компонентов, симметрию поверхностной грани и адсорбционных слоев, а также неявную зависимость друг от друга.

Другой важной энергетической характеристикой бинарного сплава является работа выхода электронов с его поверхности. Работа выхода определяется как минимальная энергия необходимая для удаления электрона из объема твердого тела. Ее природа связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла. Величина работы выхода определяется разностью высоты потенциального барьера Φ_D и химического потенциала μ :

$$W(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \Phi_D - \mu. \tag{11}$$

Дипольный потенциальный барьер включает в себя следующие составляющие:

$$\Phi_D = \Phi_0(\beta) + \Phi_{ei}(\beta, \kappa) + \Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa),$$

где $\Phi_0(\beta)$ — дипольный потенциальный барьер на поверхности бинарного сплава в рамках модели «желе», $\Phi_{ei}(\beta, \kappa)$ — поправка на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки бинарного сплава переходных металлов. При вычислении поправки к дипольному потенциальному барьеру на электрон-ионное взаимодействие Φ_{ei} использовался псевдопотенциал Ашкрофта [12]. Методика расчета работы выхода электронов подробно изложена в наших работах [12, 18, 22, 23]. Выражения для составляющих дипольного потенциального барьера Φ_0 , Φ_{ei} и химического потенциала μ без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta = 0$) приведены в работах [12, 18].

Учет эффектов поверхностной релаксации атомов бинарного сплава приводит к дополнительной поправке к дипольному потенциальному барьеру $\Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$. Опуская громоздкие математические формулы для промежуточных расчетов, приведем лишь окончательное выражение:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{ei}^\delta &= 4\pi n_{S1} h \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} - \\
 &\quad - \frac{4\pi n_{S1} \exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\
 &\times \{ \beta h c h (\beta r_{S1}) - 2 \exp(-\beta \delta_1) s h (\beta h / 2) \} + 4\pi n_{S2} L \delta_2 \times
 \end{aligned}$$

$$\times \exp(-\beta h) \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} - \frac{4\pi n_{s2} \exp(-\beta h) \exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \{ \beta L c h (\beta r_{s2}) - 2 \exp(-\beta \delta_2) s h (\beta L / 2) \}$$

Значения параметров β , δ_1 , δ_2 и κ , от которых в соответствии с приведенными выше выражениями также зависит величина работы выхода (11), определялись из условия минимума полной поверхностной энергии бинарного сплава (4).

СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы и их бинарные сплавы обладают простой электронной структурой по сравнению с другими металлическими системами, и физико-математическое моделирование поверхностных явлений в этих системах обычно не вызывает значительных затруднений. Таким образом, сплавы из щелочных металлов выступают базисом для изучения основных механизмов поверхностной сегрегации [1, 9]. Кроме того, щелочные металлы и их сплавы (в основном на основе натрия) находят разнообразное применение в промышленности и технике [1]. Они используются в термо- и фотокатодах, в гетерогенном катализе, при создании химических источников тока, в качестве модификаторов при конструировании новых металлических сплавов и композиционных материалов, теплоносителей в атомных реакторах и т.д.

Однако щелочные металлы и сплавы на их основе являются химически активными, что осложняет экспериментальное исследование их поверхностных свойств. Поэтому существуют расхождения экспериментально найденных изотерм поверхностной энергии, энергии сегрегации и данных о работе выхода электронов как между собой, так и с теоретическими результатами моделирования [28]. По этой же причине в современной литературе пока еще недостаточно экспериментальных данных об энергетических характеристиках этих систем [3]. Поэтому моделирование и теоретическое описание бинарных сплавов из щелочных металлов имеет первостепенное значение в понимании сущности и механизмов их поверхностных явлений.

Расчеты концентрационной зависимости поверхностной сегрегации $x_s(x)$, параметров релаксации поверхности δ_1 , δ_2 , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности

были проведены на ПЭВМ по изложенной выше методике для бинарных сплавов щелочных металлов вида $A_x B_{1-x}$ на основе Na и представлены в табл. 1. В данных расчетах для обменно-корреляционной поправки на неоднородность электронной плотности в приповерхностной области использовалось приближение VS [12]. В табл. 1 мы также привели расчеты авторов других доступных нам теоретических работ [1, 14, 28—29] с целью сопоставления результатов. Вместо параметра β , используемого в нашей модели, приведено аналогичное ему среднеарифметическое значение $(\alpha + \beta)/2$ от параметров, используемых в работах [1, 14, 28—29]. Однако в отличие от этих работ в нашей модели осуществлен учет эффектов решеточной релаксации в приповерхностной области (параметры δ_1 , δ_2).

Сопоставление расчетных значений параметров x_{s1} и x показывает, что для всех исследованных нами бинарных сплавов щелочных металлов имеют место эффекты поверхностной сегрегации с накоплением в поверхностном слое атомов сплава большего радиуса ($1 - x_{s1} > x$). Таким образом, поверхностно-активными компонентами в бинарных сплавах щелочных металлов на основе Na всегда являются атомы сплава большего радиуса. Результаты расчетов параметра поверхностной сегрегации $x_{s1}(1 - x_{s1})$ и параметра падения электронной плотности β для всех приведенных в табл. 1 бинарных сплавов прекрасно согласуются с соответствующими расчетными значениями авторов работы [29].

Учет эффектов решеточной релаксации поверхности сплава показывает, что во всех рассмотренных нами бинарных сплавах наблюдается расширение приповерхностных межплоскостных расстояний ($\delta_1 > 0$, $\delta_2 > 0$) по сравнению с объемным значением d_0 . Учет этих эффектов одновременно обуславливает изменение значений параметра поверхностной сегрегации x_s в сторону увеличения концентрации поверхностно-активного компонента на поверхности сплава. Например, для сплава $Li_{0.5}Na_{0.5}(110)$ значения $1 - x_{s1} = 0.62$ (без учета поверхностной релаксации) и 0.67 (с учетом поверхностной релаксации). Кроме того, с увеличением радиуса поверхностно-активного компонента сплава наблюдается тенденция усиления эффекта поверхностной релаксации (увеличиваются значения параметров релаксации δ_1 и δ_2).

Анализ результатов расчета энергетических характеристик — поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности — показывает,

что с увеличением радиуса поверхностно-активного компонента сплава значения этих величин монотонно уменьшаются. Результаты расчета поверхностной энергии σ отлично согласуются со значениями, полученными в работе [29], для всех бинарных сплавов. Вычисленные нами значения работы выхода электронов оказались заметно ниже, чем в работе [29] (исключение составляет монокристал-

лическая поверхность (100) сплава $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$). Однако они лучше совпадают с экспериментальными значениями работы выхода электронов с поверхности бинарных сплавов щелочных металлов [30]. Например, для сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ (110) экспериментальное значение $W_{\text{эксп}} \approx 2.3$ эВ [30], вычисленное нами значение $W = 2.28$ эВ, в то время как в работе [29] было получено значение $W = 2.79$ эВ. Учет

Таблица 1. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов щелочных металлов эквиатомного состава на основе натрия

$X = 0.5$	$\beta, \text{Å}$	$\delta_1, \text{Å}$	$\delta_2, \text{Å}$	$1 - X_s$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\Phi, \text{эВ}$
Li-Na (110)	0.43 [29]			0.62 [29]	312 [29]	3.13 [29]
	0.43			0.62	302	3.11
	0.42	0.05	0.02	0.67	299	2.73
Li-Na (100)	0.37 [29]			0.77 [29]	536 [29]	2.96 [29]
	0.39			0.68	318	3.20
	0.37	0.03	0.03	0.70	316	3.18
Na-K (110)	0.38 [29]			0.63 [29]	179 [29]	2.79 [29]
	0.36			0.63	181	2.28
	0.36	0.06	0.03	0.68	180	1.91
Na-K (100)	0.34 [29]			0.65 [29]	234 [29]	2.62 [29]
	0.33			0.67	189	2.37
	0.32	0.03	0.03	0.69	188	2.34
Na-Rb (110)	0.34 [29]			0.64 [29]	150 [29]	2.66 [29]
	0.36			0.64	168	2.25
	0.35	0.07	0.03	0.68	167	1.90
Na-Rb (100)	0.32 [29]			0.65 [29]	182 [29]	2.45 [29]
	0.32			0.64	172	2.26
	0.31	0.04	0.04	0.65	170	2.20
Na-Cs (110)	0.34 [29]			0.65 [29]	137 [29]	2.64 [29]
	0.34			0.65	140	2.04
	0.34	0.08	0.04	0.69	139	1.68
Na-Cs (100)	0.29 [29]			0.65 [29]	159 [29]	2.40 [29]
	0.30			0.64	153	2.14
	0.29	0.04	0.04	0.65	152	2.06

эффектов решеточной релаксации поверхности не приводит к заметным изменениям в значениях поверхностной энергии, но существенно понижает значения работы выхода электронов.

Концентрационные зависимости поверхностной сегрегации, поверхностной энергии и работы выхода электронов рассмотрим подробно для сплава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$, поскольку в литературе имеется достаточно экспериментальных данных по данному сплаву.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости поверхностной сегрегации для сплавов состава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$, сплошная линия), так и с учетом этих эффектов (штриховая линия). Вогнутый характер графиков концентрационной зависимости свидетельствует о наличии эффекта поверхностной сегрегации в сплаве, причем поверхностно-активным компонентом являются атомы сплава большего радиуса (атомы К). Учет эффектов решеточной релаксации поверхности сплава приводит к усилению поверхностной сегрегации (штриховая линия имеет более вогнутый характер). Результаты наших расчетов подтверждаются экспериментальными данными о наличии эффекта поверхностной сегрегации в сплавах щелочных металлов на основе натрия [31].

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ как без учета эффектов решеточной релаксации поверхности ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$, сплошная линия), так и с учетом этих эффектов (штриховая

линия). Эти значения были получены с использованием приближения VS для обменно-корреляционной поправки к плотности неоднородного электронного газа [12]. Пунктирная линия соответствует расчетным значениям поверхностной энергии авторов работ [14, 29]. Как видно из рис. 3, получено прекрасное согласие наших расчетных значений с результатами расчетов поверхностной энергии другой теоретической работы [14]. Причем учет эффектов решеточной релаксации поверхности не приводит к заметным изменениям в значениях поверхностной энергии сплава. Нами также установлено незначительное отличие в значениях поверхностной энергии, полученных с учетом и без учета поверхностной сегрегации атомов в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Так при $x = 0.5$ (эквимолярный состав) с учетом поверхностной сегрегации ($x_{s1} = 0.37$) $\sigma = 181 \text{ мДж/м}^2$ и без учета поверхностной сегрегации ($x_{s1} = x$) $\sigma = 183 \text{ мДж/м}^2$.

На рис. 3 также приведены экспериментальные значения поверхностной энергии. Все наши расчетные значения в приближении VS, также как и значения, полученные в теоретических работах [14, 29], оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными. В связи с этим обстоятельством для достижения лучшего согласия расчетных значений с экспериментальными данными нами был проведен расчет концентрационной зависимости поверхностной энергии с использованием другого известного в литературе приближения SSTL для обменно-корреляционной поправ-

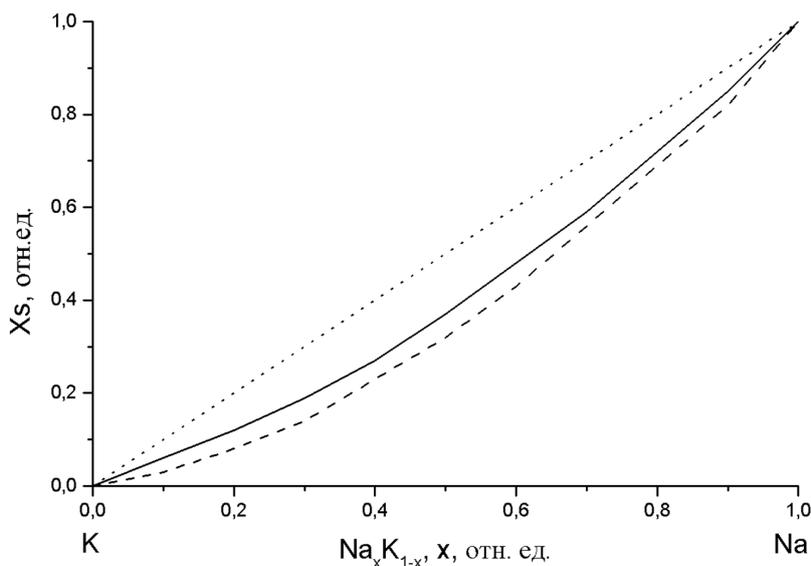


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностной сегрегации x_{s1} натрия на грани (110) в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Пунктирная прямая иллюстрирует отсутствие эффекта поверхностной сегрегации, сплошная линия — эффект поверхностной сегрегации без учета решеточной релаксации, штриховая линия — с учетом решеточной релаксации поверхности

ки к неоднородному электронному газу [12] (штрих-пунктирная линия). Как можно видеть из рис. 3, с использованием приближения SSTL расчетные значения поверхностной энергии хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Например, при $x = 0.5$ наше расчетное значение $\sigma = 140$ мДж/м² и экспериментальное значение $\sigma \approx 130$ мДж/м².

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с поверхности бинарного сплава $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$. Получено хорошее со-

гласие наших расчетных значений работы выхода электронов с использованием приближения VS для поправки к обменно-корреляционной энергии неоднородного электронного газа без учета решеточной релаксации ($\delta_1 = 0, \delta_2 = 0$) с экспериментальными значениями [30]. Расчеты с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности как с использованием приближения VS, так и SSTL, дают заниженные значения работы выхода электронов. Нами также установлено, что расчеты работы выхода электронов без учета эффекта поверхностной

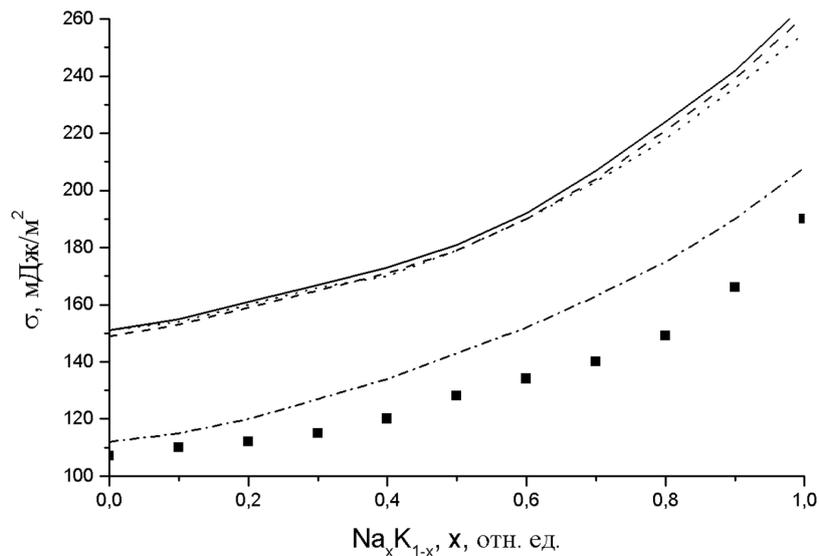


Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностной энергии σ в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ для грани (110). Квадратики соответствуют экспериментальным значениям [31], линии — расчетным значениям (пояснения даны в тексте)

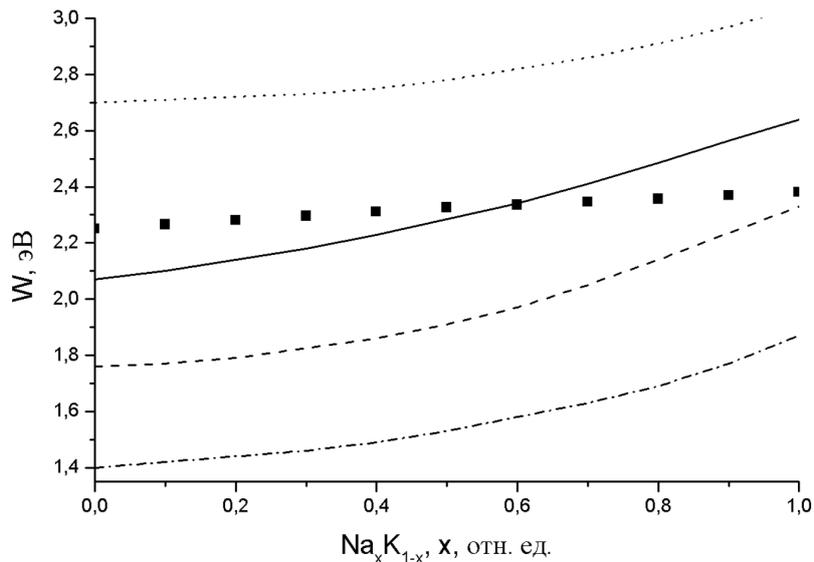


Рис. 4. Концентрационная зависимость работы выхода электронов W в сплавах $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ для грани (110). Квадратики соответствуют экспериментальным значениям [30]; сплошная и штриховая линии — расчетным значениям в приближении VS без учета и с учетом решеточной релаксации, соответственно; штрих-пунктирная линия — расчетным значениям в приближении SSTL с учетом решеточной релаксации; пунктирная линия — результаты расчета авторов работ [14, 29]

сегрегации ($x_{s1} = x$) дают еще более низкие значения работы выхода, например для $x = 0.5$ с использованием приближения VS мы получили $W = 1.67$ эВ (с учетом поверхностной сегрегации вычисленное значение $W = 1.91$ эВ). Аналогичная ситуация наблюдается и в приближении SSTL. Напротив, в теоретических работах [14, 29] получены завышенные значения работы выхода электронов по сравнению с экспериментальными результатами.

Сопоставляя результаты расчетов значений поверхностной энергии и работы выхода электронов (рис. 3 и 4) с экспериментальными данными [30—31], можно видеть, что наилучшее согласие теоретических кривых с экспериментальными значениями достигается: для поверхностной энергии — с использованием приближения SSTL, для работы выхода электронов — с использованием приближения VS.

СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Палладий, платина и их сплавы с переходными металлами в настоящее время находят широкое и разнообразное применение, и совершенно ясно, что их потенциал пока раскрыт не до конца. Даже поверхностный обзор современных исследований, связанных с платиновыми и палладиевыми сплавами [4—7, 32], выявил совершенно неожиданные области, в которых их можно использовать. Они применяются практически везде: в приборо- и машиностроении; в электро-, радио- и гальванотехнике; в медицинской технике, био- и фармацевтической технологиях; в химической, стекольной, автомобильной, электронной, пищевой промышленности. Кроме того, их используют в ювелирных сплавах и для протезирования зубов. Однако важнейшими областями применения платины, палладия и их сплавов с переходными металлами стали химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, где они применяются преимущественно в качестве катализаторов различных практически важных реакций [4, 7]. Стабильность и служебные свойства этих катализаторов оказались высокими (улучшенная активность, ярко выраженная селективность, коррозионностойкость, пластичность, прочность и жаропрочность). В то же время, каталитическая активность и селективность гетерогенных катализаторов во многом зависит от состояния и физико-химических свойств их поверхности. В настоящее время единой теории катализа, позволяющей предсказывать каталитическое поведение сплавов, пока не создано

[3, 5, 12, 32—33]. Использование зонной теории для объяснения каталитической активности металлов, а тем более сплавов, представляет значительные трудности. Таким образом, возрастает роль физико-математического моделирования процессов, происходящих на поверхности бинарных металлических сплавов, с целью понимания механизмов перераспределения атомов у поверхности и получения катализаторов с заданными свойствами.

Целью данной части работы стало физико-математическое моделирование структуры и состава поверхности бинарных сплавов переходных металлов, применяемых в химической промышленности в качестве катализаторов в реакциях окисления, изомеризации, циклизации, риформинга, гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов и их производных. Объект исследования: платиновые и палладиевые сплавы Pt_xNi_{1-x} , Pt_xFe_{1-x} , Pd_xCu_{1-x} , Pd_xAu_{1-x} .

Расчеты концентрационной и температурной зависимостей поверхностной сегрегации x_s , параметров релаксации δ_1 , δ_2 и структурных параметров поверхности d_{12} , d_{23} , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности были проведены на ПЭВМ по изложенной выше методике для бинарных сплавов переходных металлов вида A_xB_{1-x} на основе Pt и Pd. Значения исходных параметров n , r , Z , d , c , характеризующих электронные свойства переходных металлов, симметрию и ориентацию поверхностных граней, были вычислены нами с использованием справочных данных [34]. Некоторые из них приведены в наших работах [12, 22]. Так как платиновые сплавы (Pt_xNi_{1-x} , Pt_xFe_{1-x}) обладают схожими свойствами, результаты моделирования мы рассмотрим на примере сплава Pt_xNi_{1-x} . Аналогично для сплавов на основе палладия (Pd_xCu_{1-x} , Pd_xAu_{1-x}) результаты моделирования будем рассматривать на примере сплава Pd_xCu_{1-x} .

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} (111), рассчитанные нами при $T = 1200$ К для четырех модельных случаев (пояснения даны в подписи к рис. 5). Большинство каталитических реакций с этими сплавами в качестве катализатора протекает при температурах от 300 до 1500 К. Аналогично авторам работы [5] результаты моделирования мы приводим для $T = 1200$ К, с целью сопоставления наших расчетных данных с результатами других работ.

Как видно из рис. 5, в первом случае, без учета эффектов поверхностной релаксации и сегрегации,

поверхностная энергия имеет наибольшие значения (график лежит выше остальных). Из физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем хорошо известно [35], что материал с высоко-развитой поверхностью всегда стремится понизить свою поверхностную энергию различными способами, например, изменяя форму поверхности или с помощью адсорбции. Поверхность твердого тела, в том числе бинарного сплава металлов, может действовать несколько процессов: сжатие или расширение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке либо образование разнообразных дефектов на поверхности (поверхностная релаксация), изменение химического состава сплава на поверхности по сравнению с его объемным составом (поверхностная сегрегация), разрушение поверхностных химических связей и т.д. Как показывают наши модельные расчеты, учет эффектов поверхностной релаксации и сегрегации (см. рис. 5) действительно приводит к понижению значений поверхностной энергии бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} (111), что свидетельствует об энергетической выгодности этих процессов, и в действительности они могут происходить самопроизвольно.

Следует обратить внимание также и на следующее обстоятельство. Значения поверхностной энергии, вычисленные нами в третьем (с учетом только поверхностной релаксации) и четвертом (с учетом поверхностной релаксации и сегрегации) случаях, остаются близкими друг к другу (на рис. 5

штриховая и штрихпунктирная линии). В то же время, из эксперимента хорошо известно [5, 36], что в большинстве случаев самопроизвольная поверхностная сегрегация в бинарном сплаве приводит к обогащению поверхности компонентом сплава с меньшим значением поверхностной энергии (этот компонент получил название поверхностно-активный). Однако если поверхностная релаксация в данном сплаве также имеет место и параметр $|\delta_i| \gg 0$ ($i = 1$ и/или 2), то в силу близких значений поверхностной энергии в третьем и четвертом случаях определяющим процессом в понижении поверхностной энергии бинарного сплава может стать именно релаксация приповерхностных ионных плоскостей. В этом случае вполне возможно обогащение поверхности сплава компонентом с большей поверхностной энергией (этот компонент становится поверхностно-активным). Данное явление недавно уже было выявлено в ряде экспериментальных работ и при моделировании, например, методом Монте-Карло [5]. Таким образом, наши модельные расчеты поверхностной энергии согласуются с результатами экспериментальных и теоретических исследований поверхностной сегрегации в бинарных сплавах.

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} , рассчитанные нами при $T = 1200$ К для поверхностных граней (111), (100) и (110) ГЦК симметрии. Из эксперимента известно [34], что

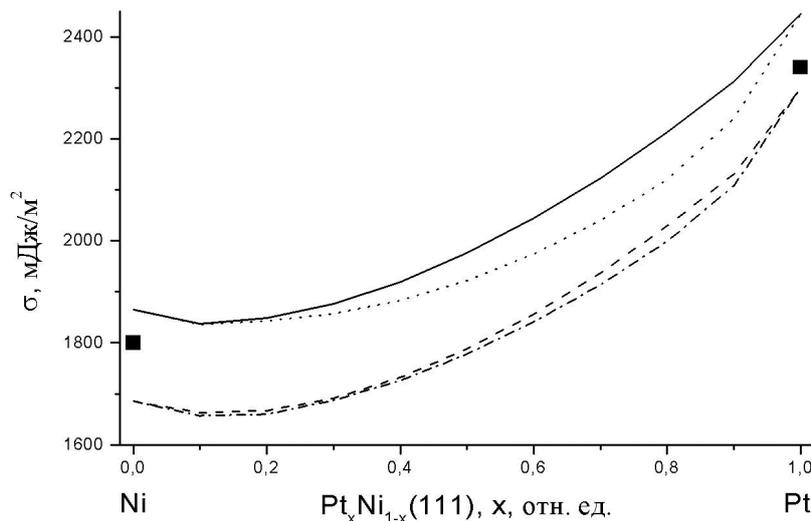


Рис. 5. Концентрационные зависимости поверхностной энергии σ для плотноупакованной грани (111) в сплавах состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Рассмотрены 4 случая: Сплошная кривая соответствует значениям σ , вычисленным без учета эффектов поверхностной сегрегации и релаксации, пунктирная линия — с учетом только эффекта поверхностной сегрегации, штриховая линия — с учетом только решеточной релаксации поверхности и штрихпунктирная линия — с учетом эффектов поверхностной сегрегации и релаксации. Квадратики соответствуют экспериментальным значениям σ [34]

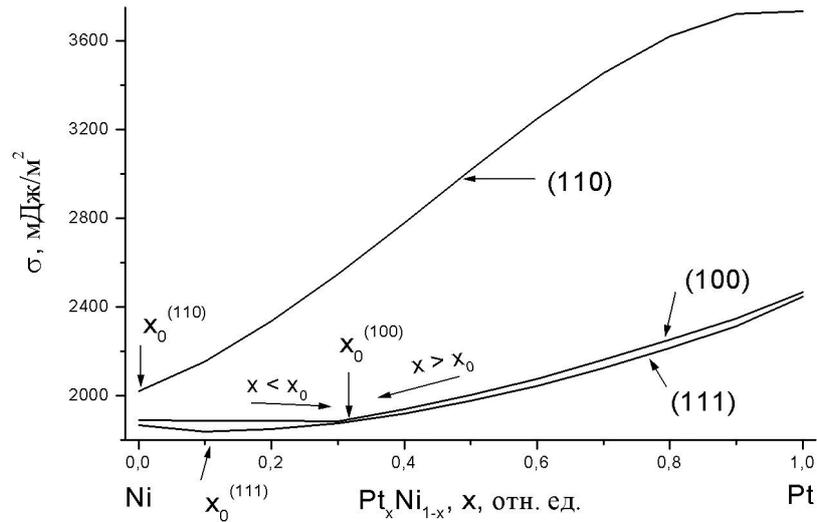


Рис. 6. Концентрационные зависимости поверхностной энергии σ для сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К с различными ориентациями поверхностных граней

наименьшее значение поверхностной энергии имеет наиболее плотноупакованная грань (111), в то время как самая рыхлая грань (110) обладает наибольшей энергией. Результаты нашего моделирования для всех концентраций x сплава Pt_xNi_{1-x} выявили соотношения $\sigma_{(111)} < \sigma_{(100)} < \sigma_{(110)}$, что находится в полном соответствии с экспериментальными выводами об ориентационной зависимости поверхностной энергии.

Анализ концентрационных зависимостей поверхностной энергии для каждой из рассмотренных граней сплава Pt_xNi_{1-x} позволяет говорить о принципиально схожем поведении $\sigma_{(111)}$ и $\sigma_{(100)}$ в отличие от поверхностной энергии для самой рыхлой грани (110). Так, поверхностные энергии граней (111) и (100) имеют точку минимума при $x_0 = 0.115$ и $x_0 = 0.350$ соответственно. В то время как $\sigma_{(110)}$ такой точки не имеет, точнее ее минимальное значение соответствует значению поверхностной энергии Ni(110). Наличие точек минимума поверхностной энергии бинарного сплава при $x = x_0$ позволяет говорить об энергетической выгоде существования поверхности сплава Pt_xNi_{1-x} с концентрацией поверхностно-активного компонента (ПАК) x_0 по сравнению со всеми другими возможными значениями x (принцип минимума свободной энергии [35]). Иными словами, на поверхности бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} будет происходить процесс сегрегации ПАК в направлении стремления x в приповерхностном слое к значению x_0 (на рис. 6 эти направления показаны горизонтальными стрелками). Таким образом, в сплаве Pt_xNi_{1-x} с концентрациями $x > x_0$ на поверхности будет иметь место уменьше-

ние значения x ($x \rightarrow x_0$), т.е. обогащение поверхности никелем (в данном случае ПАК будет Ni). Напротив, в сплаве с концентрациями $x < x_0$ на поверхности будет иметь место увеличение значения x ($x \rightarrow x_0$), т.е. обогащение поверхности платиной (в данном случае ПАК будет Pt). Для самой рыхлой грани (110) минимальное значение σ соответствует значению $x_0 = 0$ (металл Ni) и, в этом случае, ПАК всегда будет Ni, сегрегация которого в приповерхностном слое обеспечивает уменьшение значений x ($x \rightarrow x_0$).

С целью подтверждения наших выводов о направленности процессов поверхностной сегрегации в бинарном сплаве Pt_xNi_{1-x} мы провели расчеты концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации x_s для всех рассматриваемых граней. В качестве примера на рис. 7 приведены концентрационные зависимости поверхностной сегрегации в первом приповерхностном слое сплавов Pt_xNi_{1-x} (111), вычисленные при $T = 1200$ К с учетом и без учета эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей.

Из рис. 7 видно, что при всех значениях x (кроме $x = x_0$) в данном бинарном сплаве имеет место поверхностная сегрегация, причем при $x < x_0$ поверхность обогащается Pt ($x \rightarrow x_0$), при $x > x_0$ — Ni ($x \rightarrow x_0$). В сплаве с концентрацией $x = x_0$, как следует из результатов нашего моделирования, поверхностная концентрация x_{s1} равна объемной концентрации x . Поверхностная сегрегация в этом случае не наблюдается, а уравнение баланса атомов имеет вид: $x = x_{s1} = x_{s2} = x_0$, где x_0 — так называемая изоконцентрационная точка (см. напр. [37]).

Учет эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей приводит к существенному повышению значения изоконцентрационной точки ($x_0 = 0.115$ — без учета релаксации и $x_0 = 0.300$ — с учетом релаксации), что безусловно отражается на направленности процессов поверхностной сегрегации (см. рис. 7). Таким образом, эффекты поверхностной релаксации ионных плоскостей играют значительную роль в процессах поверхностной сегрегации в сплаве Pt_xNi_{1-x} (111). Мы также провели расчеты температурной зависимости изоконцентрационной точки x_0 для сплава Pt_xNi_{1-x} и выявили уменьшение значений x_0 с повышением температуры. Без учета эффектов поверхностной релаксации для грани (111): $x_0 = 0.149$ ($T = 0$), $x_0 = 0.136$ ($T = 600$ К), $x_0 = 0.124$ ($T = 1000$ К), $x_0 = 0.115$ ($T = 1200$ К) и для грани (100): $x_0 = 0.411$ ($T = 0$), $x_0 = 0.385$ ($T = 600$ К), $x_0 = 0.364$ ($T = 1000$ К), $x_0 = 0.350$ ($T = 1200$ К). Самая рыхлая грань (110) изоконцентрационной точки не имеет, о чем уже упоминалось выше.

Несомненно, что процессы поверхностной сегрегации также могут приводить к существенному изменению и такой энергетической характеристики бинарного сплава как работа выхода электронов с его поверхности. Сложность теоретического описания и сопоставления результатов расчета работы выхода с экспериментальными значениями по сравнению с подобной задачей для поверхностной энергии металлов и сплавов заключается в наблюдаемом в эксперименте малом относитель-

ном изменении величины работы выхода для всего ряда материалов, обладающих металлическими свойствами (подробнее см. в наших работах [12, 22—23]). До сих пор хорошего согласия расчетных и экспериментальных результатов для работы выхода электронов с различных монокристаллических поверхностей бинарных сплавов не было получено [1—3, 12, 34].

На рис. 8 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с монокристаллической грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} , рассчитанные нами при $T = 1200$ К с учетом эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей. Для чистых металлов Ni и Pt, являющихся компонентами данного бинарного сплава, в рамках нашей модели расчеты дают следующие значения работы выхода [22—23]: для Ni(111) $W = 5.08$ эВ, для Pt(111) $W = 4.65$ эВ, которые вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями (5.22 эВ для Ni и 5.32 эВ для Pt [34]). Для бинарного сплава Pt_xNi_{1-x} без учета эффектов поверхностной сегрегации ($\kappa = 0$) мы получили монотонное изменение работы выхода от параметра концентрации x . Эта зависимость близка к прямолинейной $W \approx 5.08 - 0.43x$, где x — концентрация платины в сплаве.

В работе Давыдова [38] по теоретическому исследованию концентрационных зависимостей работы выхода электронов с поверхности бинарных металлических сплавов было показано, что эти зависимости абсолютно для всех бинарных сплавов

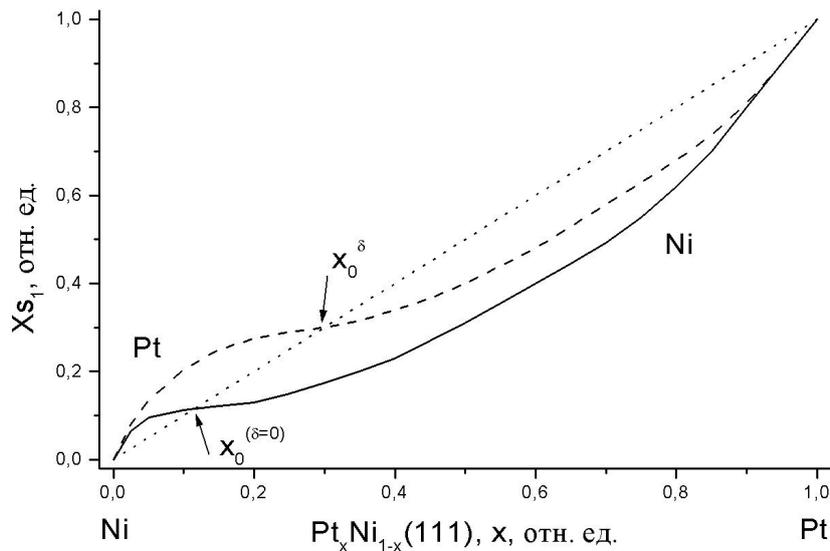


Рис. 7. Концентрационные зависимости поверхностной сегрегации x_{S1} для плотноупакованной грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Пунктирная линия соответствует отсутствию эффектов поверхностной сегрегации, сплошная линия — сегрегации без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_{1,2} = 0$), штриховая линия — сегрегации с учетом эффектов поверхностной релаксации

металлов имеют монотонный характер, а любые отклонения от него могут быть вызваны разнообразными физико-химическими превращениями (поверхностной сегрегацией, поверхностными фазовыми переходами, химическими реакциями и т. п.). Наши модельные расчеты работы выхода с учетом эффектов поверхностной сегрегации как раз и демонстрируют ее немонотонное поведение (см. рис. 8). Причем, при $x < x_0$, когда имеет место сегрегация Pt, значения W приближаются к работе выхода платины, а при $x > x_0$, когда имеет место сегрегация Ni, значения W приближаются к работе

выхода никеля. Таким образом, кривая W в этом случае имеет один локальный минимум и один локальный максимум, что безусловно обусловлено эффектами поверхностной сегрегации в сплаве Pt_xNi_{1-x} , а также сменой ПАК при $x = x_0$.

Также для сплавов на основе платины и палладия мы провели модельные расчеты температурных зависимостей энергетических и поверхностных характеристик. На рис. 9 в качестве примера, приведены температурные зависимости поверхностной сегрегации в первом приповерхностном слое сплава Pt-Ni(111) эквиатомного состава, вычислен-

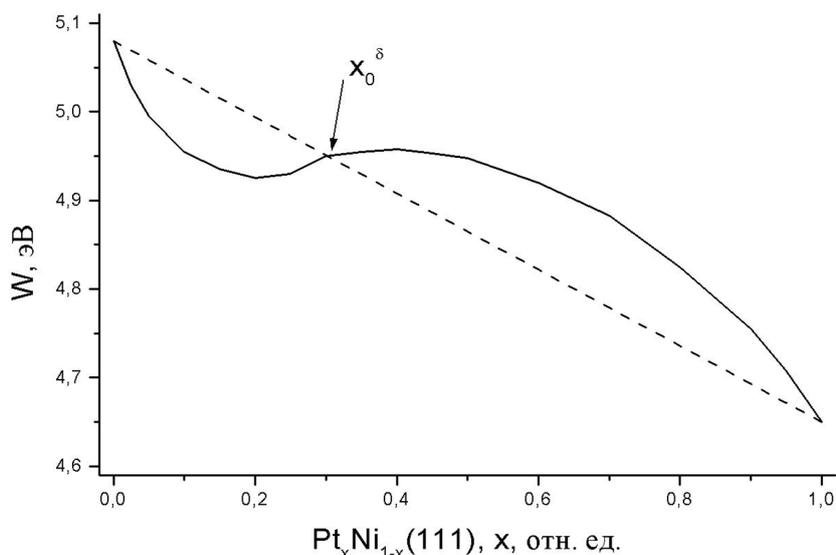


Рис. 8. Концентрационные зависимости работы выхода электронов W с плотноупакованной грани (111) сплавов состава Pt_xNi_{1-x} при $T = 1200$ К. Штриховая линия соответствует отсутствию эффектов поверхностной сегрегации ($\kappa = 0$), сплошная линия — с учетом поверхностной сегрегации

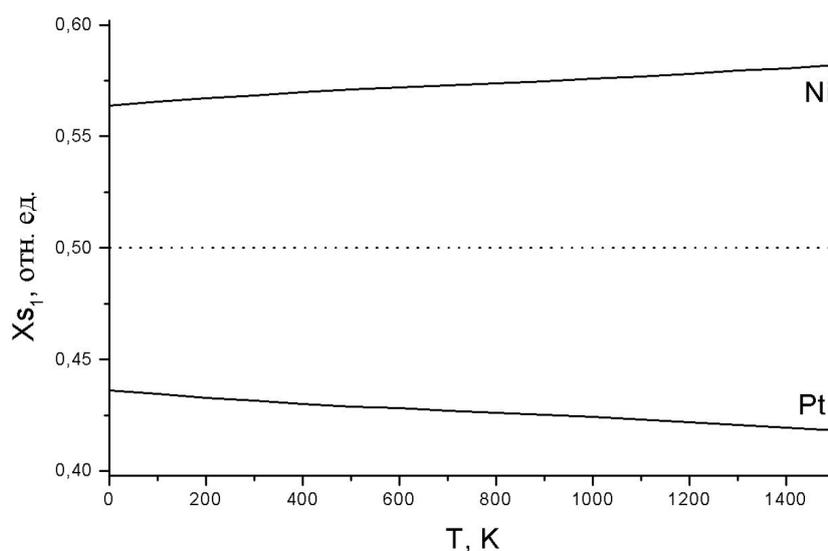


Рис. 9. Температурные зависимости поверхностной сегрегации x_{S1} для плотноупакованной грани (111) сплава Pt-Ni эквиатомного состава ($x = 0.5$). Пунктирная линия соответствует значению объемной концентрации сплава ($x_{S1} = x$), сплошные линии — концентрациям Ni и Pt в первом приповерхностном слое

Таблица 2. Результаты расчета температурных зависимостей некоторых характеристик бинарного сплава Pt-Ni(111) эквиатомного состава

T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$\delta_1, \text{Å}$ ($\delta_2 = 0$)	$\Delta d_{12}/d_0, \%$	$\delta_1, \text{Å}$	$\delta_2, \text{Å}$	$\Delta d_{12}/d_0, \%$	$\Delta d_{23}/d_0, \%$
0	1820	0.039	1.81	0.040	0.027	0.690	1.255
200	1817	0.039	1.80	0.040	0.027	0.689	1.254
400	1812	0.039	1.79	0.040	0.027	0.688	1.252
600	1806	0.039	1.78	0.040	0.027	0.687	1.250
800	1798	0.039	1.77	0.040	0.027	0.686	1.248
1000	1789	0.039	1.76	0.040	0.027	0.685	1.245
1200	1779	0.039	1.75	0.040	0.027	0.684	1.242
1400	1768	0.039	1.74	0.040	0.027	0.683	1.240

ные с учетом эффектов поверхностной релаксации. В данном случае (при $x = 0.5$) ПАК бинарного сплава является Ni, поскольку $x_{S1}(\text{Ni}) > x$. Тогда приповерхностная концентрация Pt при конкретной температуре однозначно задается уравнением баланса: $x_{S1}(\text{Pt}) = 1 - x_{S1}(\text{Ni}) < x$. Из рис. 9 видно, что с повышением температуры поверхностная сегрегация в сплаве Pt-Ni(111) монотонно увеличивается по закону, близкому к прямолинейному:

$$x_{S1}(\text{Ni}) \approx 10^{-5} T + 0.564.$$

Однако эта зависимость является очень слабой.

В табл. 2 приведены результаты расчета температурных зависимостей других характеристик бинарного сплава Pt-Ni эквиатомного состава. Проанализируем полученные результаты. Поверхностная энергия σ сплава с ростом температуры монотонно убывает, проявляя слабую зависимость от T . Аналогичную зависимость проявляют и параметры относительной поверхностной релаксации: $\Delta d_{12}/d_0 = (L/2 + h/2 + \delta_1 - d_0)/d_0$ — в случае учета смещения одной приповерхностной ионной плоскости и $\Delta d_{12}/d_0 = (L/2 - \delta_2 + h/2 + \delta_1 - d_0)/d_0$, $\Delta d_{23}/d_0 = (d_0/2 + L/2 + \delta_2 - d_0)/d_0$ — с учетом релаксации двух ионных плоскостей (см. рис. 1). В то же время, как мы упоминали выше, поверхностная сегрегация Ni в данном сплаве с повышением температуры увеличивается (см. рис. 9). Учитывая соотношение $\sigma(\text{Ni}) < \sigma(\text{Pt})$ (см. рис. 5), можно сделать вывод об увеличении роли эффектов поверхностной сегрегации с повышением температуры по сравнению с эффектами поверхностной релаксации ионных плоскостей, что проявляется в более

низких значениях полной поверхностной энергии сплава Pt-Ni. Однако для параметров δ_1 и δ_2 , задающих абсолютную релаксацию приповерхностных ионных плоскостей (см. рис. 1), результаты нашего моделирования дают примерно одинаковые значения 0.040 (0.039 при $\delta_2 = 0$) и 0.027 Å во всем рассмотренном интервале температур².

С целью сопоставления наших результатов с известными из литературы экспериментальными данными и другими теоретическими работами в табл. 3 мы приводим результаты модельных расчетов и экспериментальные значения поверхностных и энергетических характеристик для сплава Pt-Ni эквиатомного состава с различными ориентациями приповерхностных граней. В графе «Поверхностная релаксация» для относительных параметров $\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$ в случае $\delta \neq 0$ приведены расчетные значения как с учетом смещения одной приповерхностной ионной плоскости (т. е. $\delta_2 = 0$), так и с учетом смещения двух ионных плоскостей (эти значения даны в круглых скобках). Также в табл. 3 приведены результаты моделирования в рамках метода Монте-Карло (Monte Carlo), выполненные авторами теоретической работы [5].

Как следует из эксперимента, ПАК на монокристаллической грани (110) является Ni ($x_{S1} > 50\%$). Для этой грани наши расчеты согласуются с данными эксперимента в обоих случаях без уче-

² Ранее, в наших работах [19, 20] по активированной и заместительной адсорбции переходных металлов на металлических подложках было показано, что температурная зависимость параметра δ является чрезвычайно слабой.

Таблица 3. Результаты модельных расчетов поверхностных и энергетических характеристик сплава Pt-Ni эквиатомного состава при $T = 1200$ К и экспериментальные данные

Ориентация поверхности сплава		Поверхностная сегрегация x_S , % (Ni)	Поверхностная релаксация		Поверхностная энергия σ , мДж/м ²	Работа выхода W , эВ
			$\Delta d_{12}/d_0$, %	$\Delta d_{23}/d_0$, %		
(111)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 68, x_{S2} = 32$	0	1.0	1922	6.80
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 58, x_{S2} = 42$	1.8 (0.7)	0.4 (1.2)	1778	4.95
	МС [5]	$x_{S1} = 28, x_{S2} = 61$	-1	-0.8		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 12, x_{S2} = 91$	-2 ± 1	-2 ± 1	Pt: 2340 \pm 800	Pt: 5.32 [34]
(100)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 56, x_{S2} = 44$	0	0.3	1998	7.62
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 43, x_{S2} = 57$	4.7 (5.6)	-0.4 (-8.3)	1584	5.27
	МС [5]	$x_{S1} = 26, x_{S2} = 63$	2	-3.5		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 14, x_{S2} = 76$	4.6 ± 3	-9 ± 3	Ni: 1860 \pm 190	Ni: 5.22 [34]
(110)	$\delta = 0$	$x_{S1} = 65, x_{S2} = 35$	0	0.8	2927	8.68, 5.47 ($r_0 = 0.64$)
	$\delta \neq 0$	$x_{S1} = 68, x_{S2} = 32$	0.6 (-0.6)	0.9 (0.9)	2914	8.46, 5.32 ($r_0 = 0.64$)
	МС [5]	$x_{S1} = 92, x_{S2} = 30$	-14	8		
	Эксп. [39]	$x_{S1} = 100, x_{S2} = 5$	-19 ± 0.6	10 ± 1		

та ($\delta = 0$) и с учетом ($\delta \neq 0$) **поверхностной релаксации**. На монокристаллических гранях (111) и (100), как следует из эксперимента, ПАК является Pt (так как $x_{S1}(\text{Ni}) < 50\%$). **Согласие с экспериментальными данными** мы получили лишь для грани (100) в случае учета эффектов поверхностной релаксации ионных плоскостей. Для этой же грани наши модельные расчеты для относительной поверхностной релаксации $\Delta d_{12}/d_0$ дают значение 4.7 % (при $\delta_2 = 0$), которое прекрасно соответствует своему экспериментальному значению $4.6 \pm 3\%$. Тогда как при моделировании в рамках метода Монте-Карло (МС) в работе [5] было получено значение всего 2 %. Также для параметра $\Delta d_{23}/d_0$, с учетом смещения двух ионных плоскостей, мы получили значение -8.3% хорошо согласующееся с экспериментальным значением $-9 \pm 3\%$. Для других плоскостей вычисленная в нашей модели относительная поверхностная релаксация $\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$ не согласуется с экспериментальными значениями. Заметим, однако, что на значения параметров относительной поверхностной релаксации также влияет учет эффектов поверхностной

сегрегации атомов. Например, появление отличных от нуля значений относительной поверхностной релаксации $\Delta d_{23}/d_0$ при $\delta_2 = 0$ в нашей модели полностью обусловлено эффектами перераспределения приповерхностных атомов бинарного сплава в результате поверхностной сегрегации (так как $\kappa \neq 0$, а d_{23} функционально зависит от этого вариационного параметра). Но даже в этом простом приближении для монокристаллических граней (100) и (110) модельные значения параметра $\Delta d_{23}/d_0$ качественно согласуются с экспериментальными (для (100) $\Delta d_{23}/d_0 < 0$, для (110) $\Delta d_{23}/d_0 > 0$). **Возможно для достижения лучшего количественного согласия расчетных значений относительной поверхностной релаксации ($\Delta d_{12}/d_0$ и $\Delta d_{23}/d_0$) с экспериментальными необходимо учитывать согласованное смещение нескольких приповерхностных ионных плоскостей, вводя вариационные параметры $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots$, равновесные значения которых должны определяться из минимума полной поверхностной энергии (4) бинарного сплава, и одновременно учитывать эффекты поверхностной сегрегации атомов ($\kappa \neq 0$).**

В отличие от работы [5], наша модель поверхностной сегрегации позволяет одновременно рассчитывать также и энергетические характеристики бинарного сплава — поверхностную энергию и работу выхода электронов, которые приведены в табл. 3. Расчетные значения поверхностной энергии хорошо согласуются с экспериментальными данными [34]. Для работы выхода мы получили завышенные значения в случае без учета эффектов поверхностной релаксации ($\delta_{1,2} = 0$). Однако учет этих эффектов для граней (111) и (100) дает значения 4.95 эВ и 5.27 эВ, которые хорошо согласуются с данными эксперимента. Для самой рыхлой грани (110) в этом случае также получается сильно завышенное значение работы выхода. Следуя нашим предыдущим работам по исследованию работы выхода электронов с поверхности металлов и сплавов [12, 22], для достижения лучшего согласия расчетных значений работы выхода с данными эксперимента для грани (110) мы провели коррекцию радиуса обрезания псевдопотенциала Ашкрофта r_0 , в отличие от его равновесного значения. С методикой расчета равновесного значения параметра r_0 можно ознакомиться в наших работах [12, 22]. Таким образом, при $r_0 = 0.64 \text{ \AA}$ (равновесное значение 0.55 \AA) мы получили значения работы выхода 5.47 эВ (без учета поверхностной релаксации) и 5.32 эВ (с учетом поверхностной релаксации), которые хорошо согласуются с данными эксперимента.

Для сплавов на основе палладия ($\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$) результаты расчета концентрационных и температурных зависимостей дают в целом схожее поведение с выше рассмотренным бинарным сплавом $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$. В качестве примера приведем результаты модельных расчетов и экспериментальные значения некоторых поверхностных и энергетических характеристик для сплава $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ (табл. 4). Также в табл. 4 приведены результаты моделирования в рамках метода Монте-Карло (Monte Carlo), выполненные авторами теоретической работы [5].

Из табл. 4 видно, что результаты наших расчетов поверхностной сегрегации меди x_S в сплаве $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (110) прекрасно согласуются с экспериментальными значениями для двух приповерхностных слоев (x_{S1} , x_{S2}) как без учета ($\delta = 0$), так и с учетом ($\delta \neq 0$) эффектов поверхностной релаксации. Отметим, что для данного сплава наши результаты лучше согласуются с данными эксперимента, чем результаты моделирования авторов работы [5]. Также нами получено хорошее согласие расчетных значений поверхностной энергии и работы выхода

Таблица 4. Результаты модельных расчетов некоторых характеристик сплава $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ (110) при $T = 600 \text{ K}$ и экспериментальные данные

$x_S, \%$ (Cu)	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$	$W, \text{ эВ}$
$x_{S1} = 88,$ $x_{S2} = 62$ ($\delta = 0$)	2181	8.57, 4.89 ($r_0 = 0.65$)
$x_{S1} = 90,$ $x_{S2} = 60$ ($\delta \neq 0$)	2153	8.21, 4.70 ($r_0 = 0.65$)
$x_{S1} = 85,$ $x_{S2} = 54$ (МС [5])		
$x_{S1} = 89,$ $x_{S2} = 61$ (эксп. [40])	Cu: 1720, Pd: 2340 (эксп. [34])	Cu: 4.48, Pd: 4.80 (эксп. [34])

электронов с учетом коррекции радиуса обрезания псевдопотенциала Ашкрофта $r_0 = 0.65 \text{ \AA}$ (равновесное значение 0.52 \AA) с экспериментальными данными в обоих случаях.

В результате модельных расчетов концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации для сплавов состава $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ с различными ориентациями приповерхностных граней при $T = 600 \text{ K}$ мы выявили единственную изоконцентрационную точку для грани (100) $x_0 = 0.10$ (при $x < x_0$ на поверхности имеет место сегрегация Pd, при $x > x_0$ сегрегирует Cu). Для граней (111) и (110) изоконцентрационных точек нами не выявлено, и на них при всех значениях концентрации x происходит поверхностная сегрегация меди как компонента бинарного сплава с меньшим значением поверхностной энергии. В целом бинарные сплавы на основе палладия ($\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$), как показывает моделирование, имеют очень схожие свойства.

ВЫВОДЫ

1. В рамках метода функционала плотности построена физико-математическая модель поверхностной сегрегации и проведены расчеты поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов щелочных металлов на основе Na и переходных металлов на основе Pt и Pd с различными ориентациями приповерхностных граней. Во всех рассмотренных сплавах выявлены эффекты поверхностной сегрегации. В бинарных сплавах щелочных металлов в результате сегрегации поверхность всегда обогащается атомами большего

радиуса. В бинарных сплавах переходных металлов поверхностно-активным компонентом может быть любой из элементов сплава в зависимости от его концентрационного состава и ориентации монокристаллической поверхности, что необходимо учитывать в процессе изготовления соответствующих гетерогенных катализаторов.

2. Для бинарных сплавов металлов получены и проанализированы концентрационные и температурные зависимости поверхностной сегрегации, поверхностной энергии и работы выхода электронов с учетом и без учета эффектов решеточной релаксации поверхности. Выявлено влияние поверхностной сегрегации в сплавах на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарных сплавов находятся в соответствии с экспериментальными данными.

Результаты проведенных расчетов энергетических и поверхностных характеристик бинарных сплавов переходных металлов могут найти практическое применение в гетерогенном катализе при изготовлении катализаторов и нейтрализаторов для автомобильной, химической, нефтяной и фармацевтической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граневский С. Л., Далакова Н. В., Кашежев А. З. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 6. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. С. 149.
2. Праттон М. Введение в физику поверхности. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. 256 с.
3. Оура К, Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Bood B. J., Bise H. // Surf. Sci. 1975. V. 52. P. 151.
5. Creemers C., Deurinck P., Helfensteyn S., et al. // Applied Surface Science. 2003. V. 219. P. 11.
6. Гуляев Р. В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в низкотемпературном окислении СО: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск, 2010. 20 с.
7. Васильева Е. В., Волкова Р. М., Захарова М. И. и др. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
8. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 198 с.
9. Матвеев А. В. // Вестник Омского университета. 2010. № 4. С. 57.
10. Ремпель С. В., Гусев А. И. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 1. С. 66.
11. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ. / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 200 с.
12. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В. и др. Теоретические модели и методы в физике поверхности: Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005. 212 с.
13. Теория неоднородного электронного газа / Ред. Лундквист С., Марч Н. М.: Мир, 1989. 400 с.
14. Дигилов Р. М., Созаев В. А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 7. С. 42.
15. Матвеев А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 289.
16. Матвеев А. В., Мамонова М. В., Прудников В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 4. С. 401.
17. Матвеев А. В., Круглов М. В. // Вестник Омского университета. 2006. № 4. С. 31.
18. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 8. С. 89.
19. Матвеев А. В. // Известия вузов. Физика. 2007. № 7. С. 14.
20. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 1. С. 97.
21. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 1. С. 64.
22. Матвеев А. В. // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 459.
23. Матвеев А. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 8. С. 81.
24. Матвеев А. В. // Вестник Омского университета. 2010. № 2. С. 29.
25. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 45. № 1. С. 25.
26. Ferrante J., Smith J. R. // Surf. Sci. 1973. V. 38. № 1. P. 77.
27. Демин Ю. Н. Физика металлов: Учеб. Пособие. М.: МГИУ, 2003. 264 с.
28. Лошицкая К. П., Созаев В. А., Чернышова Р. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 9. С. 104.
29. Кашежев А.З., Мамбетов А.Х., Созаев В.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 12. С. 53.
30. Malov Ju. I., Shebzukhov M. D., Lazarev V. B. // Surf. Sci. 1974. V. 44. P. 21.
31. Bogdanov H., Wojciechowski K. F. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 1310.
32. Федоренко Н. В. Развитие исследований платиновых металлов в России. М.: Наука, 1985. 264 с.
33. Scheffler M., Stampfl C. // Handbook of Surface

Science: Electronic Structure / Ed. by Horn K., Scheffler M. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 286.

34. Физические величины: Справочник / Ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

35. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.

36. Creemers C. // Surf. Sci. 1996. V. 360. P. 10.

37. Люстрицкая Д. В. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах с участием n-алканов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Самара: СамГУ, 2007. 143 с.

38. Давыдов С. Ю. // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. № 1. С. 96.

39. Gauthier Y., Baudoing R., Rundgren J., et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 7867.

40. Bergmans R. H., van de Grift M., Denier van der Gon A. W., et al. // Surf. Sci. 1996. V. 345. P. 303.

Матвеев Александр Викторович — к.ф.-мат.н., доцент, кафедра прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

Matveev Alexander V. — PhD ((Phys.-Math.), associate professor, chair of Applied and Medical Physics, Omsk F. M. Dostoevsky State University; tel.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru