

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.7:539.9:544.227

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛОВ: СОГЛАСОВАНИЕ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВАКАНСИОННОЙ МОДЕЛИ (TVM)  
С ТЕОРИЕЙ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ (DFT)

© 2019 г. Ю. Я. Андреев<sup>1</sup>, \*, А. В. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский проспект, 4, Москва, Россия

\*e-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 19.01.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

Термодинамическая вакансионная модель (TVM) поверхностной энергии (ПЭ) приводит к формуле линейной зависимости минимальной величины ПЭ низкоиндексной грани ГЦК(111) и ОЦК(110) против 1/2 энергии образования вакансий или 1/6 энергии когезии металлов. Сравнение численных величин ПЭ рассчитанных методом TVM с расчетными DFT для тех же граней показывает отрицательные отклонения последних (от 2 до 17%). Используя величины этих отклонений рассчитана релаксация поверхностной энергии металлов с максимальной величиной для Au и Pt и минимальной – для Ag и Pd.

*Ключевые слова:* металлы, поверхностная энергия, энергия когезии, энергия образования вакансий, релаксация поверхностной энергии

DOI: 10.1134/S0044185619040028

1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная энергия (ПЭ) металлов в твердом состоянии около 200 лет рассматривалась по аналогии с жидкостью как поверхностное натяжение. Для кристалла более приемлемо определение ПЭ как работы, необходимой для образования единицы площади новой поверхности обратимым способом путем расщепления кристалла при постоянных термодинамических параметрах  $T$  и  $P$  [1]. Это определение ПЭ как энергии образования поверхности путем раскалывания (cleavage) кристалла по выбранным кристаллографическим плоскостям ( $hkl$ ) свойственно методам DFT (density functional theory) [2–5]. Однако это определение относится, в большей степени, к методу исследования ПЭ, так как сама поверхность вещества образуется самопроизвольно со свойствами, отличающимися от его объема. Гиббс [6] ввел понятие избытка основных термодинамических функций состояния для фазы поверхностного слоя (ПС) относительно объемной фазы, а именно избытка внутренней энергии  $\Delta U_S$  и избытка энтропии  $\Delta S_S$ , и тем самым определил избыток свободной энергии  $\Delta G_S$  образования ПС, в частности, при  $T, P = \text{const}$  как

$$\Delta G_S = \Delta U_S - T\Delta S_S + P\Delta V_S, \quad (1.1)$$

где величина  $\Delta G_S$  относится к одному молю вещества, содержащемуся в ПС. Исходя из толщины ПС в один атомный слой, площадь  $A$  поверхности грани ( $hkl$ ) выражают как  $[m^2/\text{моль}]$ , а удельную поверхностную энергию  $\sigma = \Delta G_S/A$  как  $[\text{Дж}/m^2]$ . В теоретической физике, переходя от энергии моля (атомов) вещества к энергии одного моля электронов, используют размерность  $\Delta G_S$  [эВ/атом].

Термодинамическая вакансионная модель (TVM) поверхностной энергии металлов [7–11] вводит представление о существовании избытка атомных вакансий в ПС металла по сравнению с его объемом, принимая, что мерой избытка поверхностной энергии металла является избыточная величина химического потенциала  $\mu_{V(S)}$  вакансий в ПС относительно его величины  $\mu_{V(b)}$  в объеме [9, 10]

$$\Delta U_S = -\frac{(\mu_{A(S)} - \mu_{A(b)})}{N_{V(S)}} = (\mu_{V(S)} - \mu_{V(b)}). \quad (1.2)$$

Эта формула указывает на существования такого равновесия между ПС и объемом металла, при котором химический потенциал атома  $\mu_{A(S)}$  в ПС снижается относительно его величины  $\mu_{A(b)}$  в объеме, но это снижение компенсируется повышением в ПС химического потенциала вакансий относительно его величины  $\mu_{V(b)}$  в объеме.

Для сравнения, в методе FCD (full charge density) [4], основанном на принципах DFT, величина свободной избыточной энергии  $\gamma$  при  $T = 0$  К (она соответствует обозначению  $\Delta U_S$  в (1.2)) рассчитывается как разность между общей энергией  $N_a$  атомов плюс  $N_V$  пустых сфер в поверхностной области (2D) относительно энергии, приходящейся на атом в объеме (3D) взятой  $N_a$  раз:

$$\gamma = E_{2D}^{\text{FCD}}(N_a + N_V) - N_a E_{3D}^{\text{FCD}}. \quad (1.3)$$

Феноменологические формулы (1.2) и (1.3) указывают на общность подходов в определении ПЭ как избытка энергии квазичастиц (атомов и электронных пустых сфер (вакансий) в методе DFT [4] и атомных вакансий в методе TVM [7–9] в поверхностном слое (ПС) относительно их энергии в объеме металла. Вместе с тем, применение методов DFT для расчета ПЭ металлов имеет тот существенный недостаток, что достоверность результатов расчета приходится определять их сравнением с экспериментальными величинами ПЭ, точность которых сильно зависит от метода измерения [12]. Кроме полезности анализа согласования указанных теорий, сравнение результатов расчета ПЭ металлов методами DFT и TVM позволило получить новые данные о различии в поверхностных свойствах отдельных металлов.

## 2. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЦК И ОЦК МЕТАЛЛОВ КАК ФУНКЦИЯ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ АТОМОВ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В ОБЪЕМЕ МЕТАЛЛА

В основе TVM лежит представление об определяющей роли энергии образования атомных вакансий в объеме металла  $\Delta H_{V(S)}^f$  для поверхностной энергии  $U_S(hkl)$  низкоиндексной грани металла. Кроме того, что особенно важно, вводится понятие энергии образования вакансий в ПС металла с величиной  $\Delta H_{V(S)}^f$ . Вопрос о методе расчета энергии образования атомных вакансий в металлах, несмотря на заметные успехи DFT [13, 14], остается открытым. Поэтому в некоторых работах DFT [5], так и в TVM [7–10] отдают предпочтение полуэмпирическим методам оценки энергии образования атомных вакансий в металлах.

Основной метод расчета ПЭ металла в работах TVM [7, 8] состоит в оценке величины энергии разрушенных (broken) атомных связей при образовании вакансий в объеме и в ПС кристалла. В последующем развитии TVM [9, 10] используется адсорбционный метод Гиббса [6]. При этом следует иметь в виду, что энергия Гиббса образования вакансий в объеме обычно рассчитывается из условия выхода атома на поверхность металла (вакансия как дефект Шоттки) [15]. Отсюда полу-

чают формулу энергии Гиббса образования вакансии

$$\Delta G_V = \Delta H_V^f - T(\Delta S_{\text{vib}}^f - \Delta S_{\text{con}}^f), \quad (2.1)$$

где  $\Delta H_V^f$ ,  $\Delta S_{\text{vib}}^f$  и  $\Delta S_{\text{con}}^f$  — изменение энтальпии образования, вибрационной и конфигурационной энтропии, соответственно.

Отметим, что в этом случае пренебрегают энергией связи атома с поверхностью. Если же рассматривать эту энергию как энергию адсорбции атома на поверхности, то переходим к случаю поверхностной энергии Гиббса образования межфазного слоя, в котором адсорбируются как атомы ( $A$ ), так и вакансии ( $V$ ) [9, 10]

$$\Delta \sigma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_V d\mu_V. \quad (2.2)$$

Это уравнение стало исходным для вывода уравнения (1.2) в [9], а последнее используется для вывода расчетных формул TVM (ниже). В обоснование уравнения (2.2) отметим, что Гиббс выдвинул принцип статистического равновесия в системах (фазах), состоящих из молекул, с тенденцией возможного перехода различных сортов молекул из одной системы в другую [6]. Этот принцип был использован в [9, 10] при *анализе равновесия между ПС и объемом металла*. В качестве частиц, определяющих это межфазное равновесие, было предложено рассматривать атомы, которые переходят из объема ( $b$ ) в ПС, образуя вакансии  $V_{(b)}$  в объеме, а сами атомы становятся поверхностными атомами (адатомами) Me-ad. Этот подход согласуется с известной TLK моделью Kossel (1927) и Stranski (1928) структуры ПС металла, включающей террасы, кинки и адатомы.

По отношению к вакансиям в объеме металла их величину  $N_{V(S)}$  в ПС мы определяем как *положительную автоадсорбцию поверхностных вакансий* (ПВ), которая согласуется с убывлю химического потенциала атомов в ПС (правая часть уравнения (1.2)). Автоадсорбцию вакансий удобно рассмотреть в рамках закона распределения Больцмана, используя аналогию адсорбции молекул газа на поверхности металла. Мольная доля вакансий определяется приближенно (без учета энтропийного фактора) положительной величиной энтальпии их образования соответственно в объеме  $\Delta H_{V(b)}^f$  и в ПС  $\Delta H_{V(S)}^f$  металла как:

$$N_{V(b)} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{V(b)}^f}{RT}\right), \quad (2.3)$$

$$N_{V(S)} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{V(S)}^f}{RT}\right). \quad (2.4)$$

Низкая концентрация вакансий в каждой фазе позволяет использовать выражения для химиче-

ских потенциалов квазичастиц (вакансий) в идеальных растворах:

$$\mu_{V(b)} = \mu_V^0 + RT \ln N_{V(b)}, \quad (2.5)$$

$$\mu_{V(s)} = \mu_V^0 + RT \ln N_{V(s)}. \quad (2.6)$$

Далее, используя (1.2) и (2.3)–(2.6), получим выражение:

$$\Delta U_S = RT \ln \frac{N_{V(s)}}{N_{V(b)}} = \Delta H_{V(b)}^f - \Delta H_{V(s)}^f, \quad (2.7)$$

которое в явной форме показывает, что величина поверхностной энергии  $\Delta U_S > 0$  определяется избытком вакансий в ПС относительно их концентрации в объеме металла в виде  $N_{V(s)} > N_{V(b)}$ . Для сравнения, в физике поверхностей металлов методом дифракции электронов с низкой энергией (LEED) фиксируют сближение положения атомов внутри ПС (явление поверхностной релаксации) [16, 17], что можно объяснить образованием избытка вакансий в ПС металла. Формулы (1.2) и (2.7) выражают суть термодинамической вакансионной модели (ТVM) поверхностной энергии металлов [9, 10], но они не позволяют рассчитать величину  $\Delta U_S$ , т.к. единственной известной величиной в уравнении (2.7) является экспериментальная величина  $\Delta H_V^f$  металлов [18].

Заметим, что в качестве меры термодинамической прочности межатомных связей в кристалле часто принимают величину стандартной энтальпии сублимации [12]. Например, в объеме ГЦК кристалла, где у каждого атома имеется 12 связей, однократный учет энергии когезии  $E_{coh}$  атома даст величину энергии единичной связи атома со своими соседями:

$$\varepsilon_{coh} = -\frac{E_{coh}}{6} = \frac{\Delta E_{sub}^0}{6}. \quad (2.8)$$

Однако в TVM учитывается, что сублимация атома из решетки металла согласно Damask и Dienes [19] является вместе с тем актом образования вакансии, в окрестности которой происходит релаксация энергии атомных связей с выигрышем в энергии релаксации за счет самопроизвольного перераспределения электронов и атомов вокруг образовавшейся вакансии. Отсюда в TVM принимается, что происходит снижение энергии образования вакансии относительно энергии сублимации атома (или энергии когезии), а мерой этого снижения является величина коэффициента релаксации энергии  $r_{Me}$  разрушенных (broken) атомных связей в кристалле металла [7, 8]:

$$r_{Me} = \frac{\Delta H_{sub}^0}{\Delta H_{V(b)}^f} = \frac{E_{coh}}{\Delta H_{V(b)}^f}. \quad (2.9)$$

Имея в виду, что в физике металлов расчеты величины энергии образования вакансий обычно относят к  $T = 0$  К, в уравнении (2.9) используется величина энергии когезии атома  $E_{coh}$  по модулю. Далее мы сравниваем соотношение (2.9) с результатами компьютерных расчетов Medasani с соав. [5] того же соотношения для 34 металлов, полученного из сравнения теоретического расчета величин  $\Delta H_{V(b)}^f$  (в обозначении авторов как  $E_f$ ) и  $E_{coh}$  посредством DFT с использованием ряда функционалов приближения типа LDA, GGA и ряда других. Ориентиром для сравнительного анализа служило известное соотношение экспериментальных величин [19]:

$$E_f = \frac{1}{3} E_{coh} \quad (2.10a)$$

или в нашем обозначении как

$$\Delta H_{V(b)}^f = \frac{1}{3} E_{coh}. \quad (2.10b)$$

Графики теоретических зависимостей  $E_f$  от  $E_{coh}$ , представленные в работе [5] для металлов с ГЦК, ОЦК и ГПУ структурой, демонстрируют их линейный наклон от 0.31 до 0.38 для различных функционалов, что удовлетворяет эмпирическому соотношению (2.10).

Тогда в согласии с TVM и формулой (2.9) в качестве меры энергии разрушенной единичной атомной связи наряду с энергией когезии можно взять единичную энергию образования вакансии  $\varepsilon_{V(b)}$  в объеме металла с величиной коэффициента релаксации энергии  $r_{Me(b)} = 3$  для металлов с кубической структурой в виде

$$\varepsilon_{V(b)} = \frac{E_{coh}}{r_{Me(b)}(z_b/2)} = \frac{\Delta H_{V(b)}^f}{z_b/2}. \quad (2.11a)$$

Однако единичная энергия образования вакансии непосредственно в ПС металла может быть другой — со специфическим коэффициентом релаксации  $r_{Me(s)}$ , и тогда ее величину определим как

$$\varepsilon_{V(s)} = \frac{E_{coh}}{r_{Me(s)}(z_b/2)}. \quad (2.11b)$$

Вначале рассмотрим Приближение-1, где мы допускаем, что эта величина одинакова для атомных связей в объеме и в ПС металла, т.е.

$$\varepsilon_{V(b)} = \varepsilon_{V(s)}. \quad (2.12)$$

Для принятой модели свободной поверхности монокристалла ГЦК-металла со структурными элементами TLK-модели энергия адсорбции атома по Kaishev-Stranski определяется числом  $z_{ad}$  ближайших соседей адатома на низкоиндексных плоскостях (111), (100) и (110), равным соответственно 3, 4 и 5. Похожий подход моделирования энергии образования адатомов мы встречаем у

Stoltze [21], но с использованием метода DFT. Заметим, что ПЭ как энергия адсорбции атома определяется затратами на разрушение (или на образование – с обратным знаком) его связи с поверхностью. Однако будет неправильно считать, что эта энергия является средней величиной энергий связи всех поверхностных атомов. Энергетически более вероятно, что разрушение идет через отрыв адатомов с наименьшим количеством связей с поверхностью.

Отсюда минимум избытка поверхностной энергии низкоиндексной грани  $\Delta U_S(hkl)$  принимается равным избыточной энергии образования адатомов  $\Delta H_{\text{ads}}^f(hkl)$ , взятой со знаком “минус”, а величина последней в свою очередь определяется величиной  $z_{\text{ad}}(hkl)$  адатома и величиной единичной энергии его связи  $\epsilon_{\text{ad}}$  с поверхностью, т.е. как

$$\Delta U_S(hkl) = -\Delta H_{\text{ads}}^f(hkl) = z_{\text{ad}}(hkl)\epsilon_{\text{ad}}. \quad (2.13)$$

Далее мы принимаем, что прочность этой связи определяется энергией парного взаимодействия между адатомом и поверхностной вакансией (ПВ) как

$$\epsilon_{\text{ad}} = -\epsilon_{V(S)}. \quad (2.14)$$

С идеей существования некоторого эмпирического соотношения между энергией когезии атомов и “призрачной” (“ghost”) энергией связи  $E_{AV}$  между атомом и вакансией и с его приближенным расчетом можно ознакомиться в работе Douma и Koehler [22]. Кроме того, соотношение (2.14) признает существование по Taylor [23] “активных центров” на поверхности твердого тела, связанное с дефектами кристаллической решетки – вакансиями. Тогда вместо адсорбции собственных атомов (self-adsorption) можно реально наблюдать адсорбцию “чужих” атомов, замещающих адатомы. Например, метод STM позволил прямое видение (direct view) диффузии атомов кобальта на поверхности Co/Cu(111), сопровождаемой коалесценцией островков вакансий (vacancy islands) [24]. Здесь, согласно равенству (2.14), избыточная энергия разрушенных связей (broken bonds) в форме энергии вакансий превращается в энергию адсорбции атомов.

Далее, не обладая знанием абсолютных величин  $\epsilon_{\text{ad}}$  или  $\epsilon_{V(S)}$  будем придерживаться Приближения-1, т.е. учитывать равенство (2.12). Тогда используя уравнение (2.13) подстановкой  $\epsilon_{V(b)}$  вместо  $\epsilon_{\text{ad}}$  получим

$$\Delta U_S(hkl) = -\Delta H_{\text{ads}}^f(hkl) = z_{\text{ad}}(hkl)\epsilon_{V(b)}. \quad (2.15)$$

Окончательно, после подстановки величины  $\epsilon_{V(b)}$  из (2.11a) в уравнение (2.15) получается формула TVM для расчета поверхностной энергии низкоиндексной грани (hkl) ГЦК и ОЦК металлов при  $T = 0$  К в рамках Приближения-1:

$$\Delta U_S = z_{\text{ad}} \frac{\Delta H_{V(b)}^f}{z_b/2} = z_{\text{ad}} \frac{E_{\text{coh}}}{r_{\text{Me}(b)}(z_b/2)}. \quad (2.16)$$

Формула (2.16) как ключевой продукт TVM учитывает глубокую релаксацию атомных связей в кристалле, вызванную самопроизвольным образованием вакансий с величиной  $r_{\text{Me}(b)} = r_{\text{Me}(S)} = 3$  как в объеме, так и в ПС металла. Кроме того, она показывает, что минимум поверхностной энергии ГЦК(111) и ОЦК(110) граней металлов определяется величиной энергии образования поверхностной вакансии  $\Delta H_{V(S)}^f$ , которая должна быть вдвое меньше по сравнению с  $\Delta H_{V(b)}^f$  (это следует из подстановки соответствующих величин  $z_{\text{ad}}$  и  $z_b$  в ур. (2.16) для вышеуказанных граней), т.е.

$$\Delta U_S^{\text{min}}(hkl) = \Delta H_{V(S)}^f = \Delta H_{V(b)}^f/2. \quad (2.16a)$$

Очевидно, имеется альтернатива в методе расчета величины  $\Delta U_S$  по уравнению (2.16). Можно использовать величину  $\Delta H_{V(b)}^f$  для расчета поверхностной энергии металлов, но такой метод ограничен большими ошибками определения экспериментальной величины  $\Delta H_{V(b)}^f$ . Поэтому для дальнейшего анализа уравнения (2.16) мы использовали его правую часть, которая определяет соотношение между величинами энергии когезии атомов  $E_{\text{coh}}$  и поверхностной энергией  $\Delta U_S(hkl)$  низкоиндексной грани, рассчитанными исключительно методами DFT. С другой стороны, наиболее вероятным является образование грани с минимальной энергией  $\Delta U_S(111)$  для ГЦК металлов ( $z_b = 12$ ,  $z_{\text{ad}} = 3$ ) и  $\Delta U_S(110)$  для ОЦК металлов ( $z_b = 8$ ,  $z_{\text{ad}} = 2$ ). Отсюда, подставляя в (2.16) численные значения  $z_b$  и  $z_{\text{ad}}$  для соответствующей структуры металла, а также величину коэффициента релаксации энергии образования вакансий  $r_{\text{Me}(b)} = 3$ , получим новое соотношение, которое объединяет подходы DFT и TVM:

$$\Delta U_S^{\text{min}}(hkl) = \frac{1}{6} E_{\text{coh}}. \quad (2.17)$$

Оно не совпадает с формулой, вытекающей из параболического соотношения, предлагаемой теорией DFT [2], но удовлетворяет эмпирической зависимости поверхностной энергии ряда металлов от теплоты сублимации с наклоном, равным 0.16 [12] против 0.167 для уравнения (2.17).

Далее, мы использовали соотношение (2.17), чтобы сравнить результаты расчета величины  $\Delta U_S(hkl)$ , которые получаются при использовании численных величин энергии когезии металлов  $E_{\text{coh}}$ , взятых из [5], с одной стороны, и табличных данных по минимальной поверхностной энергии соответствующей грани металла  $\Delta U_S(hkl)$  по Vitos с соав. [4], с другой (рис. 1).

Важно, что исходные величины, взятые для этого сравнения (табл. 1, 2) рассчитаны одним функционалом LDA [5] и LDA-GGA [4]. Оказалось, что для каждого металла табличное значение (см. также точки на рис. 1) не совпадает с ожидаемой величиной по уравнению (2.17) (см. прямая линия, рис. 1), т.е. для каждого металла имеется отклонение  $\delta\Delta U_S$  (см. табл. 1, 2) от величины, требуемой зависимостью (2.17), в виде

$$\delta(\Delta U_S^{\min}) = \frac{E_{\text{coh}}}{6} - \Delta U_S^{\min}. \quad (2.18)$$

В табл. 1 и 2 сопоставлена разница  $\delta(\Delta U_S^{\min})$  между величиной поверхностной энергии грани ГЦК(111) или ОЦК(110) металла, вычисленной по уравнению (2.17) в рамках модели TVM, и величиной  $\Delta U_S(hkl)$  по расчету DFT [4] для тех же граней.

Из графика рис. 1 видно, что для большинства металлов расчетные значения минимума поверхностной энергии  $\Delta U_S(hkl)$  [4] оказываются меньше, чем расчетные — по формуле (2.17). Эту разницу можно объяснить тем, что при выводе последней использовали допущение (2.12) одинаковой релаксации энергии атомных связей при образовании вакансии в объеме и в ПС (Приближение-1), которое, очевидно, является линейным приближением (2.17) в приведенном расчете. Отметим, что фиксируемые отклонения от (2.17) согласуются с представлениями физики поверхности о существовании поверхностной релаксации в виде смещения крайней (top) поверхностной плоскости относительно — нижележащих в объеме металла [2, 17]. Поэтому в рамках вакансионной модели как Приближение-2 мы отличаем коэффициент релаксации энергии при образовании вакансии в ПС металла  $r_{\text{Me}(S)}$  формулой (2.11b). Очевидно, использование последней в уравнении (2.15) вместо формулы (2.11a) дает разницу  $\delta(\Delta U_S)$ , что приводит к формуле абсолютной величины релаксации ПЭ металла, т.е.

$$\delta(\Delta U_S^{\min}) = z_{\text{ad}} \frac{E_{\text{coh}}}{r_{\text{Me}(S)}(z_b/2)} - z_{\text{ad}} \frac{E_{\text{coh}}}{r_{\text{Me}(b)}(z_b/2)}. \quad (2.19)$$

Из уравнения (2.19) с учетом соотношения (2.16) мы получили формулу для расчета относительной величины релаксации поверхностной энергии (РПЭ) грани металла с ГЦК(111) и ОЦК(110) структурой

$$r_{\text{Me}(S)} = \frac{E_{\text{coh}}}{2\Delta U_S^{\min}(hkl)}. \quad (2.20)$$

Результаты расчета  $r_{\text{Me}(S)}$  по формуле (2.20) для ГЦК(111) и ОЦК(110) граней даются в табл. 1 и табл. 2, соответственно.

Из этой разницы по уравнению (2.20) вычислена величина коэффициента релаксации  $r_{\text{Me}(S)}$  поверхностной энергии грани (111) или (110) против величины релаксации энергии  $r_{\text{Me}(b)} = 3$  атом-

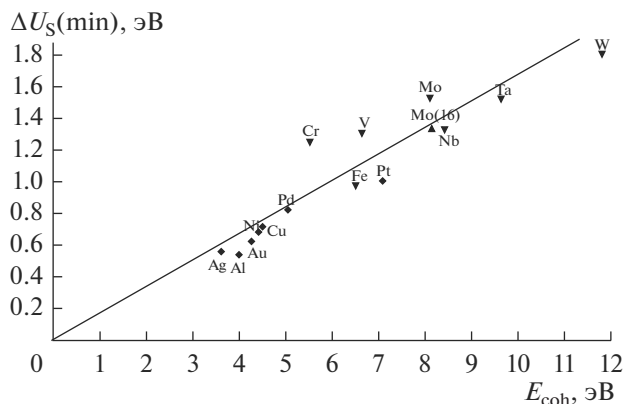


Рис. 1. Теоретическая зависимость TVM поверхностной энергии  $\Delta U_S^{\min}$  (прямая линия) граней ГЦК(111) или ОЦК(110) относительно энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  данного металла по уравнению (2.17) в сравнении с расчетными величинами (точки) поверхностной энергии  $\Delta U_S(111)$  или  $\Delta U_S(110)$ , взятых из [4], и энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  данного металла, рассчитанной методом LDA [5].

ной связи в объеме металла. Они показывают почти для всех металлов рост величины  $r_{\text{Me}(S)}$  по сравнению с  $r_{\text{Me}(b)} = 3$  в объеме металла. Мы рассматриваем этот результат как доказательство более высокой склонности к образованию вакансий в ПС металла по сравнению с его объемом, так что величина  $r_{\text{Me}(S)}$  может служить мерой РПЭ данного металла. По величине отрицательной релаксации ПЭ и величине РПЭ металлы с ГЦК структурой (табл. 1) можно разделить на две группы, с относительно невысокими значениями этих параметров для — Pd, Cu, Ni и Ag (регулярные металлы) и сильно выраженной релаксацией ПЭ для Pt, Au и Al. Для металлов с ОЦК структурой

Таблица 1. Результаты термодинамического расчета абсолютной величины релаксации поверхностной энергии  $\delta[\Delta U_S^{\min}]$  по формуле (2.18) и коэффициента поверхностной релаксации  $r_{\text{Me}(S)}$  грани ГЦК(111) по формуле (2.20)

ГЦК	$\Delta U_S(111)$ , эВ	$E_{\text{coh}}$ , эВ	$\delta[\Delta U_S^{\min}]$ , эВ	$r_{\text{Me}(S)}$
Ag	0.553	3.61	-0.049	3.26
Al	0.531	4.01	-0.137	3.78
Au	0.611	4.29	-0.104	3.51
Cu	0.707	4.5	-0.043	3.18
Ni	0.695	4.44	-0.045	3.19
Pd	0.824	5.06	-0.019	3.04
Pt	1.004	7.1	-0.179	3.54

**Таблица 2.** Результаты термодинамического расчета абсолютной величины релаксации поверхностной энергии  $\delta[\Delta U_S^{\min}]$  по формуле (2.18) и коэффициента поверхностной релаксации  $r_{\text{Me(S)}}$  грани ОЦК(110) по формуле (2.20)

ОЦК	$\Delta U_S(110)$ , эВ	$E_{\text{coh}}$ , эВ	$\delta[\Delta U_S^{\min}]$ , эВ	$r_{\text{Me(S)}}$
Cr	1.258	6.54	0.335	2.2
Fe	0.978	6.53	-0.11	3.34
Mo	1.534	8.14	0.177	2.65
Nb	1.32	8.43	-0.085	3.19
Ta	1.531	9.64	-0.076	3.15
V	1.312	6.66	0.202	2.54
W	1.806	11.81	-0.162	3.27

(табл. 2) наиболее достоверными представляются величины  $r_{\text{Me(S)}} \geq 3$ . Положительные значения абсолютных величин релаксации ПЭ для Cr, V и Mo (табл. 2) являются исключениями для всех ГЦК и ОЦК металлов, поэтому эти значения не вписываются в модель релаксации поверхностной энергии. Здесь поверхностные вакансии не только не снижают, но и повышают поверхностную энергию металлов, что не находит объяснения в предлагаемой модели РПЭ.

Ранее установлено [9], что с ростом температуры релаксация энергии атомных связей (с образованием вакансий) приводит к тому, что поликристаллическая структура поверхности металла изменяется на соответствующую монокристаллическую с минимальной поверхностной энергией (термическая реконструкция (ТР) поверхностной энергии). При предплавильной температуре поликристаллическая структура ГЦК переходит в монокристаллическую ГЦК(111), а ОЦК в структуру ОЦК(110) с характерной величиной  $r_{\text{Me}}$  равной 3, за исключением золота ( $r_{\text{Me}} = 4.19$ ) и платины ( $r_{\text{Me}} = 4.34$ ). На этой основе ранее был сделан вывод об образовании в процессе ТР структуры Au и Pt, близкой (110), однако результаты табл. 1, относящейся к  $T = 0$  К, показывают, что сильная релаксация атомных связей, свойственная Au(111) и Pt(111) не связана с влиянием температуры, а скорее всего, объясняется аномально низкими величинами энергии образования вакансий  $\Delta H_{V(b)}^f$  в этих металлах.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Термодинамическая вакансионная модель (ТVM) поверхностной энергии (ПЭ) приводит к формуле линейной зависимости минимальной величины ПЭ граней  $\Delta \bar{U}_S^{\min}$  ГЦК(111) или

ОЦК(110) металлов, согласно которой эта величина составляет 1/2 энергии образования вакансий  $\Delta H_{V(b)}^f$  в объеме металла или 1/6 энергии когезии  $E_{\text{coh}}$  металла. Сравнение численных величин  $\Delta \bar{U}_S^{\min}$  с табличными DFT [4] для  $\Delta U_S(111)$  и  $\Delta U_S(110)$  соответственно для ГЦК и ОЦК металлов, показало, что для большинства металлов имеются отрицательные отклонения (от 2 до 17%) от величин, рассчитанных методом TVM по формуле линейной зависимости (выше).

2. При согласовании TVM и теории DFT учитывается общность подходов в определении ПЭ как избытка энергии частиц (атомов и электронных вакансий в методе DFT [4] и атомных вакансий в методе TVM [9, 10]) в поверхностном слое (ПС) относительно их энергии в объеме металла. При этом, TVM использует понятие объемной релаксации энергии атомных связей, вызванной образованием вакансий в объеме кристалла металла  $r_{\text{Me(b)}} = E_{\text{coh}} / \Delta H_{V(b)}^f$  с величиной  $r_{\text{Me(b)}} = 3$ , а для ПС грани вводится коэффициент поверхностной релаксации  $r_{\text{Me(S)}}$  энергии атомных связей. Если  $r_{\text{Me(S)}} = r_{\text{Me(b)}} = 3$ , то этот случай соответствует формуле TVM для величины  $\Delta \bar{U}_S^{\min}$ , когда в ПС отсутствует избыток энергии релаксации в ПС. Отрицательные отклонения табличных величин ПЭ в работе Vitos с соав. [4] от величин, рассчитанных методом TVM, позволили оценить величину  $r_{\text{Me(S)}}$  для ГЦК(111) и ОЦК(110) различных металлов. Наименьшее значение  $r_{\text{Me(S)}} = 3.1-3.3$  получены для Ag, Cu, Pd, Ni, Nb, Ta и W, а наибольшие  $r_{\text{Me(S)}} = 3.5-3.8$  для Au, Pt и Al.

На основе анализа в п.п. 1 и 2 предлагается рассматривать величины  $\Delta \bar{U}_S^{\min}$  по расчету TVM как предельные (максимальные) для металлов с кубической структурной при  $T = 0$  К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blakely J.M.* Introduction to the properties of crystal surfaces // Oxford: Pergamon Press. 1973. P. 274.
2. *Michaelides A., Scheffler M.* // K. Wandelt (Ed) Surface and Interface Science. V. 1, Wiley, 2012. P. 54.
3. *Wojciechowski K.F.* // Surf. Science. 1999. V. 437. P. 285-288.
4. *Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar J.* // Surf. Science. 1998. V. 441. P. 186.
5. *Medasani B., Haranczyk M., Canning A., Asta M.* // Comp. Mat. Science. 2015. V. 101. P. 96.
6. *Gibbs W.* Equilibrium of heterogeneous substances // The Coll. Works. V. 1. Thermodynamics. N.Y. Longmans and Green. 1928. P. 434.
7. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 529-533.
8. *Андреев Ю.Я.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.

9. Андреев Ю.Я. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 29–38.
10. Andreev Yu.Ya., Kiselev D.A. // Phil. Mag. 2013. V. 93. P. 2401–2412.
11. Andreev Yu.Ya. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018, vol. 54, Issue 6, pp. 991–1003.
12. Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.
13. Korzhavyi P.A., Abrikosov I.A., Johansson B., Ruban A.V., Skriver H.L. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 11693.
14. Soderlind P., Yang L.H., Moriarty J.A., Wills J.M. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 2579.
15. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения // М.: Бином. 2009. С. 400. (пер. с англ. под ред. Зломанова В.П.).
16. Dasileva J.L.F., Stampfl C., Scheffler M. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 703.
17. Methfessel M., Hennig D., Scheffler M. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 4816.
18. Kraftmakher Ya. // Amsterdam: Elsevier. 1998. V. 299. P. 79–188.
19. Damask A.C., Dienes G.J., Point Defects in Metals // N.Y. Gordon and Breach, 1963. P. 314.
20. Gorecki T. // Z. Metallk. 1974. V. 65. P. 426–431.
21. Stolze P. // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 9495.
22. Doyama M., Koehler J.S. // Acta Metallurgica. 1976. V. 24. P. 871.
23. Taylor H.S. // Proc. Roy. Soc. A. 1925. V. 108. P. 105.
24. Figuera J., Prieto J.E., Ocal C., Miranda R. // Solid State Commun. 1994. V. 89. P. 815.