

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723.2:544.23

**ДИНАМИКА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЕВОГО СПЛАВА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
И АМОРФНОМ СОСТОЯНИЯХ**

© 2020 г. А. И. Киселев¹, В. Г. Шевченко¹*, А. В. Конюкова¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

После доработки 09.09.2019 г.

Принята к публикации 16.09.2019 г.

На основе представлений о коллективных колебаниях ионов в объеме металлических систем произведена оценка частоты колебаний молекулы кислорода на поверхности алюминий-цериевого сплава. С использованием этих данных и, полученных на основе данных оптического эксперимента, теплот адсорбции кислорода на поверхности этого сплава в аморфном и поликристаллическом состояниях произведена численная оценка по закону Генри изобары физической адсорбции. Показано, что изменение электронной структуры сплава при расщеплении полосы проводимости для аморфного состояния существенно влияет на качественные характеристики процесса адсорбции.

Ключевые слова: сплавы алюминия, адсорбция, кислород, сплавы в различных состояниях

DOI: 10.31857/S0044185620020138

ВВЕДЕНИЕ

Начальные стадии окисления поверхности твердого тела характеризуются процессами физической адсорбции. Интерес к физической адсорбции обусловлен тем, что она представляет собой первый шаг на пути к химической адсорбции, и начальная температура стадии хемосорбции может определяться равновесным количеством вещества, осевшего на этапе физической адсорбции. При этом существуют определенные трудности получения данных эксперимента при малой плотности покрытия, когда еще атомы кислорода не достигли упорядоченного состояния на поверхности твердого тела [1].

Отметим, что любое локальное связывающее взаимодействие приводит к существенному изменению энергии и распределения электронов в поверхностных состояниях твердого тела. Здесь мы предполагаем, что из оценки изменения энергетической поверхности состояний можно провести оценку начальной стадии динамики заполнения поверхности алюминий-цериевого сплава атомами кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях, когда имеет место неполное покрытие поверхности адсорбата частицами адсорбента, процессы адсорбции можно описать с по-

мощью закона Генри $\theta = bP$, где P – давление, а θ – относительная плотность покрытия поверхности. Параметр b этого закона представим в виде [2]

$$b = N_a \sigma \tau_0 (2\pi RTM)^{-1/2} \exp(Q/RT), \quad (1)$$

где N_a – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, M – масса частицы адсорбента, σ – сечение рассеяния на частице адсорбента. Величина сечения рассеяния электронов на молекуле кислорода $5.4 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ [3]. Для оценки параметра b остается определить величины теплоты адсорбции Q и частоты собственных колебаний ω_0 частиц на поверхности раздела кислорода – алюминий-цериевого сплава, поскольку $\tau_0 = 1/\omega_0$.

Подчеркнем, что описание физической адсорбции начинают с рассмотрения процессов связывания молекул кислорода на поверхности конденсированной системы. Оценка интенсивности этих процессов осуществляется с помощью понятия теплоты адсорбции. В работе [4] расчет теплоты адсорбции осуществлялся из разностных характеристик положения поверхностных состояний электронов на энергетической шкале и их заполнения для окисленной и чистой поверхности сплава Al–8 ат. % Ce. Рассматривались два агрегатных состояния сплава: аморфное и поликристаллическое. Электронная структура

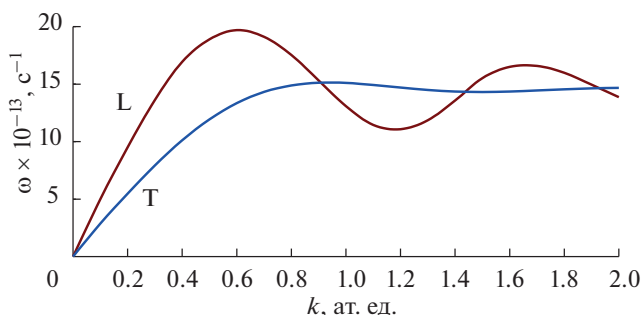


Рис. 1. Дисперсионные зависимости частот продольных (L) и поперечных (Т) колебаний ионов жидкого церия.

аморфного состояния в области поверхностных состояний определяется фактом расщепления полосы проводимости. Поэтому положение поверхностных состояний сдвигается в сторону более высоких энергий, по сравнению с их расположением для поликристаллического состояния сплава. Соответственно величины теплоты адсорбции составили 16.615 кДж/моль для аморфного состояния и 7.281 кДж/моль для поликристаллического.

При исследовании равновесия процессов адсорбции и десорбции системы газ-твердое тело уже интересуются такими динамическими характеристиками адсорбента на поверхности адсорбата как частота собственных колебаний. Именно динамика ионов металлов на поверхности металлических систем, во многом, определяет условия такого равновесия и, как результат, скорости покрытия такой поверхности частицами адсорбата. Изобары степени заполнения поверхности при физической адсорбции кислорода обратно пропорциональны частоте колебаний частиц на границе раздела металлическая система—газ.

Отметим тот факт, что частота собственных колебаний частиц на металлической поверхности определяется коллективным движением ионов металлической системы или, другими словами, свойствами системы фононов. В методе псевдопотенциала получено выражение для внутренней энергии металлов, которое содержит в явном виде структурно зависящие вклады. Разложив его в ряд по смещениям атомов от положения равновесия до квадратичных членов включительно, были найдены уравнения для расчета частот колебаний (фононный спектр). Частоты продольных и поперечных колебаний могут быть вычислены как собственные значения секулярного уравнения

$$\det[\omega^2(\mathbf{k}) - D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})] = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{k} — направление распространения колебаний, ω — циклическая частота, $D_{\alpha\beta}$ — динамическая матрица, которая для твердого металла в случае

одного атома на элементарную ячейку записывается в виде суммы по векторам решетки \mathbf{R}_ℓ

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \sum_{\ell} \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{R}_\ell)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} [1 - \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_\ell)], \quad (3)$$

где M — масса атома, $x_{\alpha(\beta)}$ — декартовы компоненты вектора \mathbf{R}_ℓ , $\varphi(\mathbf{R}_\ell)$ — потенциал межионного взаимодействия.

В работе [5] метод расчета коллективных колебаний развит применительно к аморфным телам и жидкостям. Результаты применения этого метода для расчета частот продольных и поперечных колебаний в жидких рубидии и свинце приведены в работе [6]. Как результаты расчета спектра фононов, так и результаты численной оценки свойств, связанных с динамикой ионов (скорость звука и сжимаемость), находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Результаты применения этого подхода к расчету спектров коллективных колебаний ионов и динамических свойств расплавов редкоземельных металлов приведены в монографии [7].

При расчете коллективных колебаний по уравнению (2) специфика ближнего порядка в жидкости учитывается введением функции радиального распределения $g(R)$. При этом в уравнении (3) совершается переход от суммы по решетке к интегралу по объему с весовой функцией $g(R)/\Omega$

$$D_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{M\Omega} \int d\mathbf{R} g(R) \frac{\partial^2 \varphi(R)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} [1 - \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R})], \quad (4)$$

где Ω — атомный объем. На рис. 1 приведены дисперсионные зависимости продольных и поперечных колебаний ионов [7] для расплава церия вблизи температуры плавления. Полученная из данных графика рис. 1 с помощью уравнения

$$C_{L(T)} = \left. \frac{\Delta \omega_{L(T)}}{\Delta k} \right|_{k \rightarrow 0} \quad (5)$$

усредненная скорость звука в жидком церии 1625 м/с близка к ее экспериментальному значению 1676 м/с [8].

При исследовании коллективных колебаний ионов в неупорядоченных металлических системах было показано [6], что поперечная составляющая спектра фононов очень быстро выходит на асимптотический предел:

$$\begin{aligned} \omega_0^2 &= \omega_{L,T}^2(k \rightarrow \infty) = \\ &= \frac{4\pi}{3M\Omega} \int dR g(R) \frac{\partial}{\partial R} [R^2 \varphi'(R)]. \end{aligned} \quad (6)$$

При больших значениях волнового числа k не могут существовать коллективные возбуждения, т.к. длина волны фонона меньше межатомного расстояния. Тогда значение этой предельной частоты

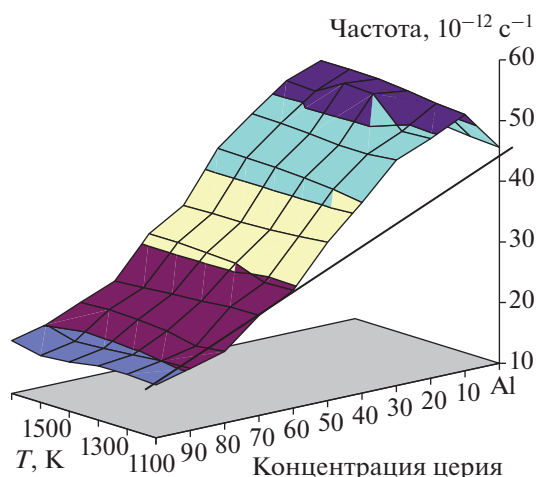


Рис. 2. Частоты собственных колебаний ионов в системе Al–Ce для интервала температур от 1100 до 1600 К.

ты обычно связывают с характерной частотой тепловых колебаний отдельного иона. Поскольку вид дисперсионных зависимостей частот коллективных колебаний вещества в кристаллическом и жидком (аморфном) состоянии близок между собой в областях малых и больших значений волнового числа, то в дальнейшем мы считаем, что частоты собственных колебаний иона вблизи положения равновесия также близки для этих состояний вещества.

Частота собственных колебаний частиц на поверхности раздела алюминий-цериевого сплава с кислородом. Подходы расчета частот коллективных колебаний частиц в бинарных системах до сего времени не развиты. Поэтому оценка частоты собственных колебаний системы Al–8 ат. % Ce осуществлялась в рамках однопараметрической модели [9] с помощью уравнения (5). При этом реальную бинарную систему заменяли модельной однокомпонентной системой с усредненной массой частиц. Атомный объем модельной жидкости приравнивался к объему, рассчитанному из экспериментальных данных по плотности сплава [10].

Ввиду того, что структурные свойства алюминий-цериевого сплава в жидком и аморфном состоянии близки между собой, а экспериментальные данные по его температурной зависимости плотности имеются только для жидкого состояния, то частоту собственных колебаний при комнатной температуре мы оцениваем интерполяцией из данных по температурной зависимости этой частоты в расплавленной области.

Расчет частоты колебаний ионов в сплаве проводился по следующей методике: с помощью термодинамической теории возмущений устанавливались структурные параметры и вид функции радиального распределения модельной однопараметрической жидкости в температурном интервале от 1100 до 1600 К с шагом 50 градусов; с помощью уравнения (5) вычисляется частота собственных колебаний ионов.

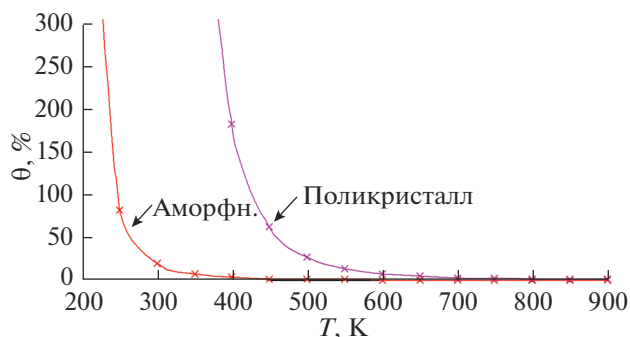


Рис. 3. Изобара адсорбции кислорода на сплаве Al–8 ат. % Ce в аморфном и поликристаллическом состоянии.

раметрической жидкости в температурном интервале от 1100 до 1600 К с шагом 50 градусов; с помощью уравнения (5) вычисляется частота собственных колебаний ионов.

Из результатов расчета частоты собственных колебаний ионов в системе Al–Ce для интервала температур от 1100 до 1600 К видно (рис. 2), что зависимость этих частот от концентрации компонентов сплава более значительна, чем зависимость от температуры. Из интерполяции температурной зависимости частоты собственных колебаний ω_0 сплава Al–8 ат. % Ce в область комнатных температур получаем значение 48.4×10^{12} с. Для чистого алюминия эта частота равна 45×10^{12} с⁻¹.

Таким образом теперь у нас имеются все данные при решении уравнения для параметра закона Генри (1). Используя эти результаты для аморфного и поликристаллического состояний сплава Al–8 ат. % Ce, были получены изобары адсорбции кислорода при комнатной температуре (рис. 3). Разница в расположении этих изобар на температурной шкале координат показывает на существенное влияние величин теплоты адсорбции на динамику покрытия кислородом поверхности сплава на этапе действия процессов характерных для физической адсорбции.

ВЫВОДЫ

Оценка частоты собственных колебаний частиц на поверхности раздела систем кислород–алюминий-цериевый сплав показывает, что зависимость этой частоты от характеристик межчастичного взаимодействия в сплаве, т.е. от концентрации его компонентов, более существенна, чем зависимость от температуры.

Отличие величин теплоты адсорбции при разном состоянии структуры алюминий-цериевого сплава (аморфном и поликристаллическом) оказывает существенное влияние на температурную зависимость покрытия поверхности сплава кис-

лородом, которая, во многом, определяет начальную температуру процессов хемосорбции.

Работа выполнена по госбюджетной теме АААА-А19-119031890028-0 (структурное подразделение 2) и при частичной поддержке проекта УрО РАН № 18-3-3-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
2. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
3. *Физические величины: Справочник.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
4. *Киселев А.И., Шевченко В.Г., Конюкова А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 291–296.
5. *Takeo S., Goda M.* // Progr. Theor. Phys., 1971. V. 45. № 2. P. 331–352.
6. *Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 1. С. 108–110.
7. *Киселев А.И., Кононенко В.И.* Межчастичные взаимодействия в расплавах редкоземельных металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 541 с.
8. *McAlister S.P., Crozier E.D.* // Solid State Commun. 1981. V. 40. № 4. P. 375–378.
9. *Островский О.И., Григорян В.А., Георгиевский С.А., Попис А.А.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 6. С. 63–66.
10. *Семенов Е.В.* // Поверхностное натяжение и плотность расплавов алюминия с редкоземельными металлами // Е.В. Семенов. Диссертация на соиск. уч. степ. к. х. н. Екатеринбург, 1984. 152 с.