

Г. В. САМСОНОВ, Ю. М. ГОРЯЧЕВ, И. А. ПОДЧЕРНЯЕВА

**ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЕ АНИЗОТРОПИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СВОЙСТВ *d*-МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 19 XI 1973)

Одной из основных причин анизотропии поверхностных свойств *d*-металлов, наряду с различием ретикулярной плотности атомов, является также различие электронных состояний атомов и связей на гранях.

С целью выявления корреляции анизотропии поверхностных свойств *d*-металлов, в частности работы выхода и адсорбции, с анизотропией заселенности электронных состояний атомов на разных гранях методом ГО ЛКАО (групповые орбитали линейной комбинации атомных орбиталей) рассчитан энергетический спектр валентных электронов грани (111) и (110) кристаллов Mo, W и Re* (в гипотетической структуре о.д.к). На основании теоретико-группового анализа выбранных фрагментов, полученных усечением плоскостями (111) и (110) с соответственно тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов, составлены секулярные уравнения, решение которых давало спектр энергий различных уравнений г.о. и соответствующие им волновые функции. По этим данным рассчитывалась электронная заселенность *s*- и *d*-атомных орбиталей, из которой вычислялся статистический вес атомов со стабильными конфигурациями (с.в.а.с.к. *hkl*, %). Понятие с.в.а.с.к., возникшее в рамках конфигурационной модели вещества (к.м.в.) (1), является удобным для количественной оценки степени энергетической локализации электронов.

Полученная зависимость числа *s*-(n_s) и *d*-(n_d) электронов на атом поверхности от с.в.а.с.к. *hkl*, %, для Mo, W и Re* (рис. 1) приводит к двум выводам: 1) степень энергетической локализации электронов (и соответственно с.в.а.с.к. d^5) выше для плотноупакованных граней (110) по сравнению с более рыхлыми (111); 2) увеличение заселенности *d*-состояний для рассматриваемых металлов в ряду Mo→W→Re* сопровождается закономерным уменьшением количества *s*-электронов, что свидетельствует о нарастании *s*-*d*-обмена в направлении увеличения энергетической локализации электронов.

Это отражается в зависимости $\varphi(hkl)$ от величин n_s и n_d (рис. 2), подтверждая основной вывод (2), что работа выхода различных граней кристаллов *d*-металлов определяется степенью энергетической локализации электронов, увеличиваясь с ростом с.в.а.с.к. d^5 .

Анизотропия локализации *d*-электронов играет, по-видимому, существенную роль и при рассмотрении ковалентной хемосорбции. Так, например, известно (3), что все р.з.э. (редкоземельные элементы), несмотря на различия в размерах атомов, прочнее удерживаются на рыхлых гранях типа (111) и слабее — на плотноупакованных. Как следует из результатов расчета, *s*-*d*-обмен на грани (111) смещен в направлении $\vec{d} \rightarrow s$, увеличивая долю нелокализованной части валентных (*s*+*d*)-электронов и соответственно число нескомпенсированных химических связей, что обуславливает адсорбционную активность этой грани. Для грани (110) характерен высокий с.в.а.с.к. d^5 и смещение электронного обмена в направлении *s*→*d*, усиливающего локализацию *d*-электронов с тенденцией к минимизации энергии системы и числа нескомпенсированных химических

связей. Следствием этого являются высокая работа выхода и инертность этой грани относительно ковалентной хемосорбции.

Рассмотрим ту же адсорбционную систему W — р.э. со стороны адсорбата. Из теории разбавленных растворов известно, что значение корреляционных эффектов в проблемах виртуального уровня возрастает с увеличением отношения внутриатомной кулоновской энергии u в атоме к ширине уровня Γ . Эксперименты с использованием резонансного туннелирования (⁴, ⁵) показали, что ширина виртуального электронного

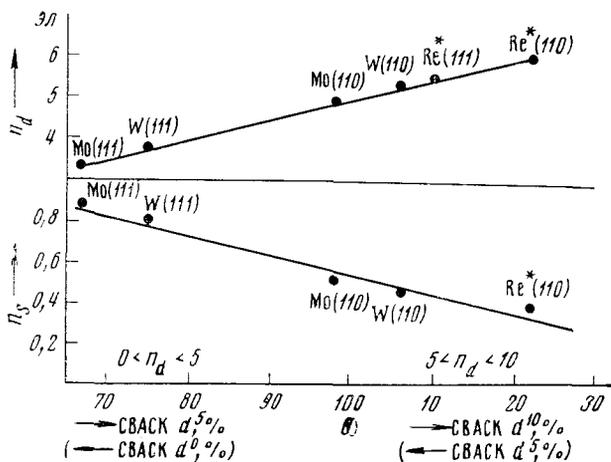


Рис. 1. Зависимость числа s - (n_s) и d - (n_d) электронов на атом поверхности для граней (111) и (110) кристаллов W , Mo и Re^*

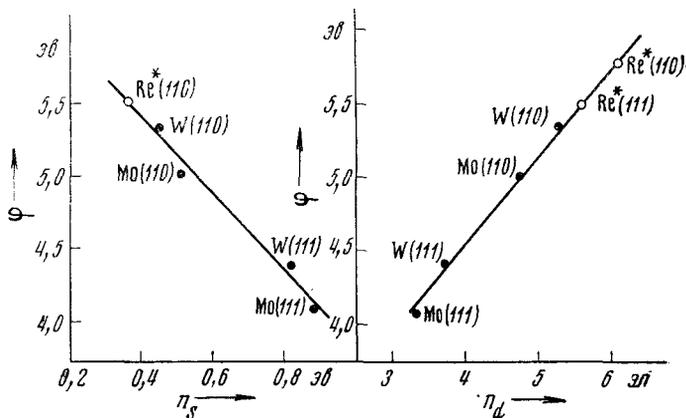


Рис. 2. Зависимость $\phi(hkl)$ от числа s - (n_s) и d - (n_d) электронов для граней (111) и (110) кристаллов W , Mo и Re^*

уровня атома Γ мала, порядка 1 эв и меньше (в частности, для Cs , Ba , Ca , Zr на W). С учетом же того, что величина u для разных элементов составляет 5–10 эв, очевидно, что в некоторых хемосорбционных системах, когда $u/\Gamma \gg 1$, корреляционные эффекты будут иметь существенное значение.

В частности, такая ситуация должна иметь место при адсорбции лантаноидов (Ln) на W . Для рассматриваемой системы не известны ширина и сдвиг виртуального уровня атома. Однако с учетом того, что потенциал ионизации Ln (~ 6 эв) больше $\phi_w(hkl)$, есть вероятность взаимодействия волновых функций электронов атома и ближайших поверхностных атомов адсорбента, которое носит характер ковалентного связывания. По аналогии с Ba (⁴) — орбитальным аналогом Ln , можно пред-

Теплота испарения Ln с граней (111) и (110) W

Адсорбат (электронная конфигурация валентных подоболочек)	С.в.а.с.к. f^n , % (?)		Q (?)	W(110)	W(111)
	$n=7$	$n=14$		q , эВ при $\theta \approx 1$ (°)	
La ($4f^{05}d^16s^2$)	6,4	0,3	1	4,3	5,2
Ce ($4f^{25}d^06s^2$)	19,8	0,8	1,15	4,5	5,0
Eu ($4f^{75}d^06s^2$)	95,8	3,6	0	3,0	5,5
Gd ($4f^{75}d^16s^2$)	86,1	13,4	0,98	4,7	5,0
Yb ($4f^{145}d^06s^2$)	0,3	99,7	0	—	1,7 *

* Данные работы (°).

положить, что уширение валентного уровня Ln при адсорбции на W мало и, следовательно, должно проявляться влияние внутриатомных корреляций. Это действительно подтверждается приведенными в табл. 1 экспериментальными данными по теплоте испарения (q) Ln с граней W (111) и (110), откуда видно, что для обеих граней наименьшими q обладают Eu и Yb — элементы наполовину и с полностью заполненной f -оболочкой.

В случае единичных адатомов $4f$ -элементов хемосорбционная связь осуществляется нелокализованной долей валентных ($s+d$)-электронов, число которых определяется степенью заселенности f -состояний. f -Электроны, не принимая непосредственного участия в образовании хемосорбционных связей, оказывают косвенное влияние благодаря разрешенным внутриатомным $s-d-f$ -переходам. В соответствии с представлениями к.м.в. в рядах от La до Eu и от Gd до Yb вероятность $f \rightarrow d$ -переходов уменьшается по мере заполнения $4f$ -оболочки до энергетически стабильной f^7 - или f^{14} -электронной конфигурации. В работах (6,7) на основании расчета энергии $f^n \rightarrow f^{n-1}d$ -переходов двухзарядных ионов Ln вычислен с.в.а.с.к. (f^7 , f^{14})%, а также оценена доля участия d -элементов (Q) в образовании химических связей, исходя из экспериментальных сведений о теплоте сублимации Ln.

Сопоставление этих величин с q (см. табл. 1) показывает, что наименьшая теплота испарения отвечает Eu и Yb, т. е. элементам с наибольшими с.в.а.с.к. f^7 , f^{14} , в которых возбуждение f -электронов на d -состояния минимальное.

Исходя из этих же соображений, можно ожидать максимума теплоты испарения в системах $W(hkl)-Gd$ и $W(hkl)-Lu$. Для Gd это действительно так (см. табл. 1), а по адсорбции Lu на гранях (111) и (110) сведения отсутствуют. Однако полученные в работе (10) весьма корректные данные по теплоте испарения Ln с поликристаллической W фольги полностью подтверждают влияние внутриатомных корреляций, проявляющееся в симбатном изменении q с заселенностью f -состояний, зависящей от степени энергетической устойчивости f -подоболочки атомов Ln.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
15 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, Конфигурационная модель вещества, Киев, 1974. ² Г. В. Самсонов, И. А. Подчерняева, В. С. Фоменко, Изв. высш. учебн. завед., Физика, № 6, 42 (1969). ³ Р. Я. Камилова, Е. П. Сытая, Изв. АН УзССР, Физика, № 2, 34 (1974). ⁴ E. Plummer, R. Young, Phys. Rev. B, Solid State, v. 1, 2088 (1970). ⁵ J. Schrieffer, R. Gomer, Surf. Sci., v. 25, 345 (1971). ⁶ Г. В. Самсонов, С. П. Гордиенко, Тез. докл. научн. семинара: Конфигурационная модель конденсированного состояния вещества, Киев, 1972. ⁷ С. П. Гордиенко, ЖФХ, т. 43, 2359 (1969). ⁸ А. В. Гарнов, Н. А. Горбатый, Б. И. Карпачев, Изв. АН СССР, сер. физич., т. 35, 341 (1971). ⁹ Н. И. Ионов, Ц. С. Маринова, ФТТ, т. 13, 674 (1971). ¹⁰ Н. И. Алексеев, ЖТФ, т. 37, 2226 (1967).