

**К ОБОСНОВАНИЮ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ РАБОТЫ
ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА БИНАРНЫХ СИСТЕМ**

¹Калажоков З.Х., ¹Гогия А.Р., ²Ахкубекова С.Н., ¹Керефова М.А., ¹Калажоков Х.Х., ¹Долов М.Х. *

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

*khh49@mail.ru

В работе дано обоснование ранее предложенному из анализа экспериментальных изотерм работы выхода электрона (РВЭ) растворов бинарных металлических систем при рассмотрении процессов, происходящих на свежееобразованной поверхности. При этом принято, что вклады поверхностной релаксаций в РВЭ для идеальных и реальных растворов имеют одинаковые значения.

Ключевые слова: изотерма, работа выхода электрона, бинарный сплав, поверхностная релаксация, раствор, компонент, адсорбция.

**ON THE JUSTIFICATION OF THE WORK WORK ISOTHERM EQUATION
OF ELECTRON OUTPUT OF BINARY SYSTEMS**

¹Kalazhokov Z.Kh., ¹Gogia A.R., ²Ahkubekova S.N., ¹Kerefova M.A., ¹Kalazhokov Kh.Kh., ¹Dolov M.Kh.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

The work provides a rationale for what was previously proposed from the analysis of experimental isotherms of the electron work function (EWF) of solutions of binary metal systems when considering the processes occurring on a freshly formed surface. It is accepted that the contributions of surface relaxation to the EWF for ideal and real solutions have the same values.

Keywords: isotherm, electron work function, binary alloy, surface relaxation, solution, component, adsorption.

Введение

Одной из информативных методов исследования поверхностей жидких сплавов является измерение поверхностного натяжения (ПН) в зависимости от состава и обработка результатов измерений ПН на основе термодинамики Гиббса [1]. К сожалению, этот метод не достаточно развит при изучении поверхностных свойств сплавов из-за отсутствия надежного способа определения ПН растворов в твердом состоянии [2]. Для выхода из сложившегося положения необходимо было предложить другой параметр, который зависел бы от состава, также как и ПН. Таким параметром поверхности могла быть работа выхода электрона [3]. В [4] приведены несколько выражений, описывающие концентрационную зависимость РВЭ сплавов. К сожалению, по разным причинам они не нашли практического применения. Наиболее обнадеживающее выражение по зависимости РВЭ от состава было предложено в работе [5]

$$\varphi(x) = \varphi_A x_A + \varphi_B x_B + 2\varphi_0 \left(x_A x_B + \varepsilon + \frac{\eta^2}{4} \right) - 2E_0 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} + \frac{1}{2} \eta \frac{\partial \eta}{\partial z} \right). \quad (1)$$

Однако трудности, связанные с расчетом параметров E_0 , ε и η , затрудняют использование выражения (1) на практике. В связи с этим в [6], на основе рассмотрения модели сплава, поверхность которого уже пришла в равновесное состояние, было предложено выражение

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + 4\pi\mu N_{0s} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (2)$$

где μ – средний дипольный момент атомов на поверхности сплава, N_{0s} – концентрация адсорбционных центров, F – постоянная адсорбционного равновесия [7]. К сожалению, выражение (2) остается недостаточно обоснованным. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка ликвидировать этот пробел и предлагается другой подход для вывода уравнения изотермы РВЭ, который заключается в последовательном рассмотрении процессов, происходящих на свежесформированной поверхности, начиная с момента её образования, $t=0$.

1. Процессы, происходящие на свежесформированной поверхности бинарного раствора. Будем считать, что в момент времени $t=0$ образована поверхность бинарного металла. Очевидно, что такая поверхность будет не равновесна и не устойчива. РВЭ такой поверхности будет изменяться в результате протекания на ней релаксационных процессов [8]:

- 1 – релаксация электронной подсистемы;
- 2 – релаксация поверхностных атомов верхнего слоя раствора;
- 3 – перераспределение (адсорбция) компонентов A и B в растворе бинарной системы $A-B$ [1,7]:

Эти процессы разнесены по времени: время релаксации τ_e для первого процесса около 10^{-15} – 10^{-14} с, для второго – $\tau_s = 10^{-13}$ – 10^{-12} с, для третьего процесса τ_r , очень сильно зависит от температуры и это время может простираться от 10^{-12} до 10^{20} с! Каждый из этих процессов приводит к понижению общей энергии системы.

2. Вклады поверхностных явлений в РВЭ бинарного раствора. С учетом роли поверхностных явлений можно РВЭ идеального (ид) и реального (p) растворов представить в виде

$$\varphi_{ид}(x) = \varphi_{ид,0}(x) + \Delta\varphi_{ид,r}(x) + \Delta\varphi_{ид,a\partial c}, \quad (3)$$

– для идеального раствора и

$$\varphi_p(x) = \varphi_{p,0}(x) + \Delta\varphi_{p,r}(x) + \Delta\varphi_{a\partial c}(x), \quad (4)$$

– для реального раствора.

Здесь $\varphi_{ид,0}(x)$ – РВЭ идеального раствора и $\varphi_{p,0}(x)$ – РВЭ реального раствора после релаксации плотности электронной подсистемы, $\Delta\varphi_{ид,r}(x)$ и $\Delta\varphi_{p,r}(x)$ – изменения РВЭ идеального и реального растворов при релаксации атомов приповерхностных слоев вещества; $\Delta\varphi_{a\partial c}(x)$ – изменение РВЭ реального раствора в результате перераспределения компонентов раствора – после так называемой адсорбционной релаксации. Эксперименты показывают, что для идеального раствора адсорбция компонентов раствора мала [9]

$$\Delta\varphi_{ид,a\partial c}(x) \approx 0. \quad (5)$$

Очевидно, что после релаксации электронной плотности составы и РВЭ идеального и реального растворов состава x будут одинаковыми

$$\varphi_{ид,0}(x) = \varphi_{p,0}(x). \quad (6)$$

Вклады релаксации в РВЭ для идеальных и реальных растворов тоже будут одинаковыми

$$\Delta\varphi_{ид,r}(x) = \Delta\varphi_{p,r}(x). \quad (7)$$

Невыполнение условий (5) и (6) будет обнаружено при практическом использовании уравнения изотермы РВЭ (2) как несоответствие экспериментальным данным.

Для вывода уравнения (2) вычтем из (4) выражение (3) с учетом равенств (6) и (7), будем иметь

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_{a\partial c}(x), \quad (8)$$

где

$$\Delta\varphi(x) = \Delta\varphi_p(x) = \varphi(x) - \varphi_{ид}(x). \quad (9)$$

Выражение (8) означает, что изменение РВЭ связано с перераспределением компонентов в системе при переходе последней из неравновесного в равновесное состояние. Другие процессы, протекающие на поверхности, вызывают практически одинаковые изменения РВЭ для идеальных и реальных растворов и взаимно компенсируют друг друга.

В (9) величину $\varphi_{ид}(x)$ заменим выражением для идеального раствора

$$\varphi_{ид}(x) = \varphi_{ад}(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x. \quad (10)$$

С другой стороны, изменение РВЭ обусловлено перераспределением компонентов в поверхностном слое – адсорбцией, которое запишем так

$$\Delta\varphi(x) = \alpha_0(x^\sigma - x). \quad (11)$$

Здесь α_0 – коэффициент пропорциональности,

$$(x^\sigma - x) = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (12)$$

– адсорбция второго компонента в молярных долях [7].

3. Уравнение изотермы РВЭ бинарного раствора. Из (9)–(12) легко получить

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + \alpha_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (13)$$

– уравнение изотермы РВЭ, предложенное в [6].

Итак, нами получено уравнение (13), содержащее два неизвестных параметра α_0 и F . Как видно, РВЭ включает: 1 – РВЭ идеального раствора и 2 – вклад адсорбции в РВЭ раствора, который определяется параметрами α_0 и F .

Заключение:

Рассмотрение процессов, происходящих на свежееобразованной поверхности раствора, позволило определить РВЭ бинарного раствора виде суммы отдельных вкладов от каждого, разнесенного по времени явления. Записывая соответствующие уравнения для идеального и реального растворов, показано, что изменение РВЭ при переходе неравновесной, свежееобразованной поверхности в равновесное состояние определяется процессом адсорбции поверхностно активного (ПА) компонента. Связывая отмеченное изменение РВЭ с перераспределением ПА компонента, получено уравнение изотермы РВЭ растворов бинарных систем (13), которое напоминает по структуре известное уравнение изотермы поверхностного натяжения (ПН) [9]

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x + \beta_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (14)$$

где β_0 – постоянная для данной системы.

Это неудивительно, так как ПН и РВЭ являются энергетическими параметрами одной и той же поверхности, меняются в зависимости от одних и тех же процессов одинаковым образом [6].

Параметр α_0 уравнения (13) имеет смысл изменения РВЭ бинарного раствора при переходе из начального (после поверхностной релаксации) неравновесного в равновесное (после процесса адсорбции) состояние. Величина F – параметр адсорбционного равновесия.

Для практического использования уравнения (13) можно использовать разработанную в [10] методику определения параметров β_0 и F .

Библиография

1. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. Задумкин С.Н., Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 194–199.
3. Лазарев В.Б., Семенченко В.К., Малов Ю.И. О связи между поверхностными свойствами расплавов и образующихся из них твердых фазах // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. под ред. С.Н. Задумкина. Нальчик. 1965. С. 185–189.

4. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. Киев: Наукова Думка. 1981. 340 с.
5. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматлит. 1958. 388 с.
6. Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Серия естественные науки. 2010. № 6. С. 47–48.
7. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение. 1966. 396 с.
8. Праттон М. Введение в физику поверхности. М.: Ижевск «R&C Dynamics, 2000. 250 с.
9. Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции бинарных систем р-металлов // ТВТ. 2012. Т. 50, № 6. С. 781–784.
10. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 21. С. 104–107.