

Компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе

Г.В.Халдеев, С.Н.Петров

Пермский государственный университет им. А.М.Горького, Химический факультет
614600 Пермь, ул. Букирева, 15, факс (342) 233–8014

В обзоре проанализированы основные проблемы компьютерного моделирования переноса массы и заряда в электрохимических процессах электрокристаллизации и коррозии металлов. Рассмотрены три основных подхода к моделированию электрохимических задач — модель решеточного газа (модель Изинга), методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Приведены главные соотношения, применяемые в технике моделирования, а также примеры моделирования конкретных систем. Библиография — 136 ссылок.

Оглавление

I. Введение	107
II. Модели решеточного газа	107
III. Модели Монте-Карло	116
IV. Модели молекулярной динамики	120
V. Заключение	122

I. Введение

Компьютерное моделирование играет важную роль в решении многих физических задач. Безусловно, использование наглядных двух- (2D) и трехмерных (3D) моделей, полученных с помощью компьютерного моделирования, представляет интерес не только для физиков, но и для химиков.¹ Это прежде всего моделирование фазовых переходов в химических системах, построение меняющихся во времени «фазовых портретов» этих систем, прогнозирование эволюции иерархических приповерхностных структур кристалл–электролит в системах при внешних воздействиях. При компьютерном моделировании электрохимических процессов в кинетические схемы наряду с собственно химическими стадиями включают также стадии переноса заряда. Непременным условием возникновения локальных градиентов концентраций компонентов системы и плотности заряда является образование флуктуаций плотности вещества вблизи реакционных центров поверхности, на которых протекают химические реакции. Поэтому моделирование межфазной границы металл–электролит осуществляется с учетом локальных коллективных степеней свободы системы.^{2,3} В основе компьютерного моделирования динамики поверхностных электрохимических процессов лежат модели решеточного газа (модель Изинга), а также методы

молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК). Техника моделирования хорошо разработана и обеспечена прикладными программами.⁴

II. Модели решеточного газа

Описываемые с помощью компьютерного моделирования коррозионно-электрохимические явления можно условно разделить на две группы: процессы с формированием новой кристаллической фазы на подложке — кристаллизация (*i*) и процессы растворения — декристаллизация (*ii*).

При использовании кинетической модели «жесткой» двумерной (2D) решетки Изинга для компьютерного описания формальной кинетики наращивания и растворения идеальных кристаллических решеток вполне достаточным является подход Гилмера.^{5,6} При этом используются следующие допущения: 1) атомы, удаляющиеся с поверхности, могут попадать только в многоцентровые максимально устойчивые адсорбционные состояния (*S*-положения); 2) соблюдается порядок заполнения адсорбционных ячеек, согласно которому в одной ячейке может находиться не более одного атома; 3) ван-дер-ваальсово взаимодействие металл–металл (*M–M*) аппроксимируется парным потенциалом Ми типа $U(r) = A/r^n - B/r^m$, где *A* и *B* — константы, характеризующие силы отталкивания и притяжения соответственно, *r* — расстояние между частицами, $n > m > 0$. Гамильтониан для простой кубической решетки Изинга с учетом взаимодействия ближайших (*NN*) соседей имеет вид⁷

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

где *J* — обменная энергия, σ_i и σ_j — переменные заполнения ячеек *i* и *j* соответственно, терм $\sigma_i = \pm 1$ «регулирует» второе допущение модели Изинга, символ $\langle ij \rangle$ означает, что суммирование ведется только по парам ближайших соседей. Формирование ступени на этой решетке (рис. 1) всегда

Г.В.Халдеев. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ПГУ. Телефон: (342) 239–6468. Область научных интересов: физическая химия межфазных процессов, электрохимия растворения и кристаллизации металлов, новые электродные материалы.
С.Н.Петров. Аспирант той же кафедры. Область научных интересов: компьютерное моделирование электрохимических процессов на межфазной границе.

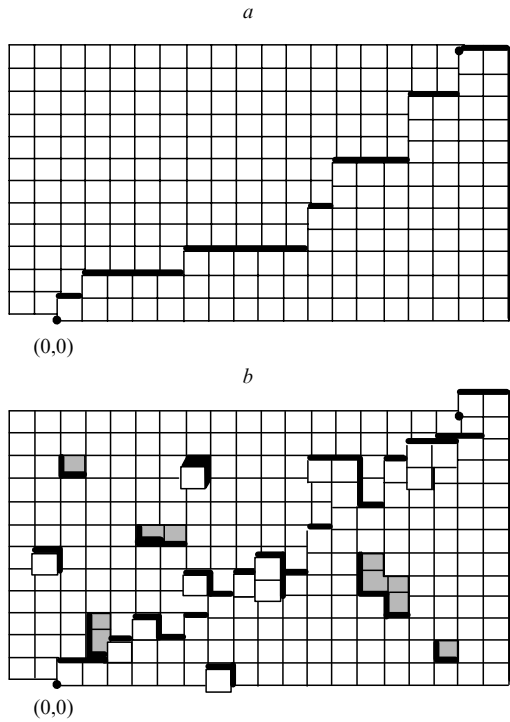


Рис. 1. Типичные ступенчатые конфигурации на грани (100) простой кубической решетки.

a — $T = 0$ К, b — $T > 0$ К.

сопровождается образованием центров — изломов (кинков), обладающих избыточным зарядом и дефицитом массы и являющихся наиболее адсорбционно активными местами поверхности кристалла (ТЛК-модель, где Т — терраса, L — ступень, К — кинк). Твердое тело в этих моделях является кристаллом Косселя — Странского^{†,8}

Парный потенциал в удобной для практического использования форме записывают в виде

$$U(r_{ij}) = \frac{E_1[a(B_a/r_{ij})^m - b(C_{lat}/r_{ij})^n]}{b - a}, \quad (2)$$

где E_1 — глубина потенциальной ямы, постоянные a и b — степени «дальнодействия» и «жесткости» потенциала соответственно, B_a и C_{lat} — константы отталкивания и притяжения соответственно, r_{ij} — расстояние между реагирующими NN -частицами i и j . Наиболее часто для компьютерного моделирования электрохимических систем используют потенциал Леннарда-Джонса, реже применяют потенциалы Букингема и ангармонический потенциал Морзе. Данные потенциалы записываются в следующем виде:

а) потенциал Леннарда-Джонса (парный потенциал 6–12)

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4E_1 \left[-\left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}}\right)^6 + \left(\frac{B_a}{r_{ij}}\right)^{12} \right], \quad (2a)$$

б) трехпараметрический потенциал Букингема (если отталкивание определяется перекрытием волновых функций)

$$U_B(r_{ij}) = 4E_1 \left[-\left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}}\right)^6 + B_a \exp\left(-\frac{C_{lat}}{r_{ij}}\right) \right], \quad (2b)$$

[†] Бездефектный кристалл, построенный по Друде–Зоммерфельду⁹ из ионов, колеблющихся в равновесных положениях с дебаевской частотой $\mu_D = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ вблизи равновесных позиций, и электронной подсистемы.

с) потенциал Морзе

$$U_M(r_{ij}) = \delta \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - C_{lat})] - 2\exp[-\alpha(r_{ij} - B_a)] \}, \quad (2c)$$

где δ , α — эмпирические константы. Значение энергии E_1 определяется природой взаимодействий частиц и составляет для ионной связи ~ 10 , для металлической $\sim 1-5$, для водородной ~ 0.5 и для ван-дер-ваальсового взаимодействия ~ 0.1 эВ.

Потенциалы парного взаимодействия (2а) и (2б) используются в случае неспецифической физической адсорбции частиц раствора, когда $E_1 < 0.5$ эВ. Значение энергии адсорбции E_{ads} можно рассчитать по соотношению, полученному интегрированием потенциала Леннарда-Джонса (2а) с учетом того, что атомы (их число в единице мольного объема кристалла равно числу Авогадро N_A) образуют усредненный фон-«желе» со средними параметрами E_1 и C_{lat} .

$$E_{ads} = \frac{\pi}{3} N_A E_1 B_a^3 \left[\left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}}\right)^3 - \frac{1}{15} \left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}}\right)^9 \right]. \quad (3)$$

Соотношение (3) удовлетворительно описывает модель поверхностной структуры жидкой ртути, контактирующей с электролитом.¹⁰ В этом случае образуется идеальный плоский конденсатор. Минимальные расстояния между частицами

$$l \equiv r_{ij \min} \simeq \frac{C_{lat}}{\sqrt[6]{5}}$$

в модели плоского конденсатора должны быть меньше, чем на реальной поверхности М. Поэтому необходимо учитывать как кристаллографические особенности адсорбции, так и изменения электронной структуры в системе адсорбат–адсорбент (происходит смещение волновых функций валентных электронов адсорбированной частицы с волновыми функциями адсорбента — металла).

Устойчивость двумерных решеток (анализируются обычно квадратная, треугольная и шестиугольная решетки, содержащие 32×32 , 64×64 , 128×128 , 256×256 и т.д. ячеек) зависит от полной энергии системы. Динамически устойчивая квадратная решетка перестраивается в энергетически более устойчивую треугольную.¹¹ Димеры, из которых постоена квадратная решетка с антипараллельными спинами, ориентированными вдоль определенного кристаллографического направления, в одномоментном кооперативном акте перестраиваются,¹² образуя более устойчивую изинговскую структуру (рис. 2). При этом плотность димеров увеличивается.

Перестройка происходит в последовательности: самоорганизация → высокий порядок → низкая энтропия^{13,14} и заканчивается созданием низкоэнтропийной поверхностной структуры. Кинетика разрушения двумерных решеток может описывать их реконструирующий характер — переход рядов или отдельных интермедиатов в раствор с возобновлением покрытия при достаточной концентрации поверхностно-

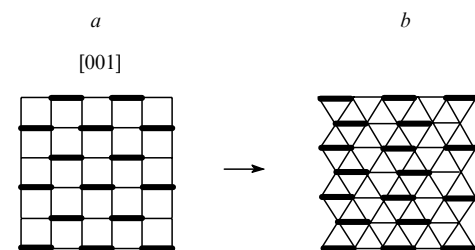


Рис. 2. Перестройка простой квадратной решетки (а) в треугольную (б).

активного вещества (ПАВ) в электролите. Уравнение для скорости разрушения (тока I) имеет «аррениусовскую структуру», определяемую степенью заполнения поверхности кристалла поверхностно-активными частицами $\theta_{\text{ПАВ}}$,

$$I = v_i(\theta_{\text{ПАВ}}) \theta_{\text{ПАВ}}^n \exp \left[-\frac{E_a(\theta_{\text{ПАВ}})}{kT} \right], \quad (4)$$

где $v_i(\theta_{\text{ПАВ}})$ — частотный предэкспоненциальный фактор (частота колебаний поверхностной i -й частицы металла, $10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$), n — порядок реакции взаимодействия адсорбированных частиц, $E_a(\theta_{\text{ПАВ}})$ — энергия активации взаимодействия пассивирующих частиц в 2D-структурах. Степень заполнения в свою очередь зависит от внешних факторов и внутреннего состояния системы поверхность кристалла — электролит. Зависимость $E_a(\theta_{\text{ПАВ}})$ нелинейная: при $\theta_{\text{ПАВ}} \leq 0.2$ взаимодействием частиц ПАВ в адсорбированном слое можно пренебречь, однако при $\theta_{\text{ПАВ}} > 0.8$ (в условиях быстрого увеличения константы B_a) при определении значения $E_a(\theta_{\text{ПАВ}})$ необходимо вводить аттракционную поправку. Обычно $E_a(\theta_{\text{ПАВ}}) = E_b - \Delta H_{\text{ads}}$, где E_b — энергия связи частиц ПАВ, ΔH_{ads} — теплота их адсорбции на поверхности кристалла. В предэкспоненциальных членах кинетического уравнения (4) учитывается изотерма адсорбции ПАВ на поверхности кристалла, которая рассчитывается в рамках решеточной модели Изинга.¹⁵ Это определяет изменение скорости перестроения поверхностных интермедиатов и, в конечном итоге, значение тока на межфазной границе.

Далее в рамках классических представлений целесообразно рассмотреть взаимодействие 2D-пленки и подложки, приводящее к образованию некоторых новых фаз (прослоек). Такое взаимодействие характерно, например, для процесса ингибирования растворения металлов.¹⁶ Если аддитивно учитывать только потенциалы парных взаимодействий «частица в пленке — частица в подложке», то, согласно Гайтлеру и Лондону¹⁷, парный потенциал выражается в виде

$$U(r) = \sum_i U_i(r) = -\frac{K_L}{r^6}. \quad (5)$$

Здесь $K_L = (3/4)\hbar v_0 \epsilon^2$ — постоянная Лондона, где $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, v_0 — характеристическая частота колебаний заряженных частиц, ϵ — поляризуемость частиц. Согласно работе¹⁸ можно записать

$$U(r) = -\int K_L r_{ij}^{-6} N_A dV, \quad (5a)$$

где N_A — число частиц в единице мольного объема металла, dV — элемент объема твердой фазы (в частном случае это объем адсорбированной частицы), находящегося на расстоянии r_{ij} от частицы в первом приповерхностном слое подложки, заданной координатой r . Учитывая, что $N_A = \text{const}$,

$$U(r) = -\frac{N_A \pi K_L}{6l^3}, \quad (5b)$$

где l — кратчайшее расстояние между частицами адсорбата и адсорбента. В модели плоского конденсатора адсорбат и адсорбент являются независимыми слоями, а если слой ПАВ внедряется в подложку, то для оценки $U(r)$ необходимо интегрирование по глубине подложки l . В результате интегрирования имеем

$$U(r) = -\frac{\Gamma_{\text{ПАВ,М}}}{12\pi l^2}, \quad (5c)$$

где $\Gamma_{\text{ПАВ,М}} = \pi^2 N_A^2 K_L$ — постоянная Гамакера.¹⁹ Такое внедрение происходит, к примеру, при адсорбции водорода. Размеры ячейки и адсорбирующегося атома водорода

близки, поэтому применение модели Изинга для оценки адсорбции водорода обосновано. При возникновении двойного электрического слоя (DL) и обмене зарядами между пленкой ингибирующих ПАВ и подложкой значение $\Gamma_{\text{ПАВ,М}}$ может быть рассчитано путем суммирования парных потенциалов объемных элементов

$$\Gamma_1 = \frac{3}{4} \pi^2 N_{\text{ПАВ}}^2 \epsilon_{\text{ПАВ}}^2 E_{i,\text{ПАВ}}, \quad (6)$$

где $N_{\text{ПАВ}}$ — число частиц ПАВ в единице мольного объема пленки, $\epsilon_{\text{ПАВ}}$ и $E_{i,\text{ПАВ}}$ — поляризуемость частиц ПАВ и потенциал ионизации ПАВ в пленке соответственно. При наличии взаимодействия пленка — подложка значение постоянной Гамакера в уравнении (5c) будет определяться суперпозицией констант для пленки ($\Gamma_{\text{ПАВ}}$) и для металла ($\Gamma_{\text{М}}$)

$$\Gamma_{\text{ПАВ,М}} = \Gamma_{\text{ПАВ}} - 2\sqrt{\Gamma_{\text{ПАВ}} \Gamma_{\text{М}}} \left(\frac{2\sqrt{E_{i,\text{ПАВ}} E_i}}{E_{i,\text{ПАВ}} + E_i} \right) + \Gamma_{\text{М}}, \quad (7)$$

где E_i — энергия ионизации металла.

Если энергии ионизации в ингибирующей пленке и металле сравниваются $E_{i,\text{ПАВ}} \simeq E_i$, то соотношение (7) можно упростить

$$\Gamma_{\text{ПАВ,М}} = (\sqrt{\Gamma_{\text{ПАВ}}} - \sqrt{\Gamma_{\text{М}}})^2. \quad (8)$$

По Фрумкину²⁰ в двумерной адсорбционной структуре латеральные взаимодействия адсорбированных частиц

$$E_a(T, \theta_{\text{ПАВ}}) = E_b + \Delta E_{\text{lat}}(T, \theta_{\text{ПАВ}})$$

также могут иметь химическую или физическую природу; величина $E_a(T, \theta_{\text{ПАВ}})$ может быть больше или меньше 0.5 эВ. Значение поправки Фрумкина $\Delta E_{\text{lat}}(T, \theta_{\text{ПАВ}})$ уменьшается с повышением температуры и увеличивается при $\theta_{\text{ПАВ}} \geq 0.2$. Взаимодействия в системах «частицы ПАВ в растворе — ПАВ в ингибирующей пленке», «частицы ПАВ в растворе — атомы подложки» вследствие неравноценности энергетического положения атомов подложки приводят к образованию дефектов в покровной пленке ПАВ.

Взаимодействия частиц в 2D-структуре покровной пленки обуславливают определенную иерархию дефектов и 3D-островков ПАВ, сильно зависящих от структурных особенностей подложки. В рамках линейной теории упругости контакт пленок с поверхностью металла рассматривается с учетом в основном двух величин — модуля упругости и различий кристаллографических параметров решеток пленки и подложки. Если параметр решетки адсорбированной покровной 3D-пленки больше параметра решетки подложки, то релаксация напряжений в пленке завершается появлением дислокаций несоответствия и она не разрушается; в отсутствие релаксации напряжений пленка разрушается.

Для компьютерного моделирования используются модели, сочетающие одновременное формирование 2D- и 3D-структур на гетерогенных подложках. Аналитические решения уравнений, описывающих ингибирующие 2D-структуры (на сингулярных подложках) и 3D-островки на поверхностях с равномерно расположенными дефектами одной природы, возможны лишь в модели решеточного газа.

Адсорбция ингибитора на неоднородной поверхности металла может сопровождаться образованием как двумерных пленок, так и трехмерных структур. Первый случай менее вероятен, чем второй, но в рамках рассматриваемых моделей для него возможно получение точных решений. В случае 2D-структур на сингулярных гранях монокристаллов при адсорбции легких частиц (H, O, N, CO и др.) сравнительно точно учитывается дискретность заряда единичных атомов подложки, жестко связанных в ансамбль. Однако поведение крупной частицы на поверхности невозможно

моделировать в рамках модели Изинга. Возникает ситуация, аналогичная той, когда необходимо играть в шахматы фигурами, размеры которых больше размеров не только шахматных клеток, но и самой доски. Нужны модели, в которых учитываются направление (коррелированное со структурой поверхности) движения частицы по поверхности кристалла (по определенным предпочтительным траекториям), а также присутствие периодических протяженных дефектов поверхности и подповерхностных дефектов. При адсорбции сложных частиц (больших неорганических и/или органических молекул) поле подповерхностных и поверхностных протяженных дефектов создает условия для образования островков 3D-фазы.^{21,22} Объемные адсорбированные образования ингибирующих частиц взаимодействуют друг с другом как через подложку, так и непосредственно, создавая свою собственную иерархическую структуру.

Изучение фазового перехода в процессе растворения металла при наличии на поверхности 2D-пленок является примером классического подхода к рассмотрению коррозионной задачи. Ингибирующие слои на неоднородной поверхности металла формируются чаще всего в виде суперпозиции 2D-пленок и 3D-структур. Двумерные пленки образуются на поверхностях террас кристаллитов (зерен), являющихся, как правило, несингулярными ступенчатыми высокоиндексными гранями. Протяженность (площадь) террас на таких ступенчатых поверхностях достаточно велика, чтобы учитывать их в качестве основных (по площади поверхности) структурных элементов. Для описания адсорбции ингибитора растворения металла на плотноупакованных идеальных террасах вполне применима модель решеточного газа. Гамильтониан в этом случае содержит члены, учитывающие не только собственно поверхностные энергии металла и адсорбированных частиц ПАВ, но и обменные энергии их взаимодействия, т.е. обычный гамильтониан Изинга (1) усложняется

$$H = -E_{NN} \sum_{NN} \sigma_i \sigma_j - E_{NNN} \sum_{NNN} \sigma_i \sigma_j, \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (9)$$

Он содержит обменные энергии взаимодействия не только между ближайшими NN , но и следующими за ближайшими NNN соседями. Если ограничиться $NN = 1$, а $NNN = 2$ и обозначить NN - и NNN -взаимодействия через E_1 и $E_2 = RE_1$, $R < 0$, то параметр для критической температуры (T_c) формирования новой фазы на поверхности будет

$$\sinh \frac{2E_1}{kT_c} \sinh \frac{2E_2}{kT} = 1 \quad \text{или} \quad -\frac{2kT}{E_1} \ln \left(\tanh \frac{E_1}{4kT_c} \right) = \frac{E_2}{E_1}.$$

«Рыхлые» ступени и изломы на ступенях (кинки) по сравнению с террасами обладают иными адсорбционными характеристиками. Лишь в редких ситуациях процесс адсорбции можно рассматривать как физическую адсорбцию. Прочность связи адсорбированных частиц с кинками велика. Поведение (кинетика перемещения и торможения) ступеней описывается в терминах дислокационной динамики.

Образование ингибирующих покровных 2D-пленок может быть рассмотрено как с позиций классической теории нуклеации, так и с учетом квантово-химической природы взаимодействия в системе адсорбат–адсорбент.²³ В классическом варианте адсорбирующиеся частицы ПАВ, образующие однородную пленку, рассматриваются в приближении среднего поля (mean field). Отношение плотности этой пленки (ρ) к активности сферически симметричных частиц в ней ($a_{\text{ПАВ}}$) можно записать в виде

$$\frac{\rho}{a_{\text{ПАВ}}} = A \left\langle \exp \left(-\frac{E_{\text{attr}}(T, \theta_{\text{ПАВ}})}{kT} \right) \right\rangle,$$

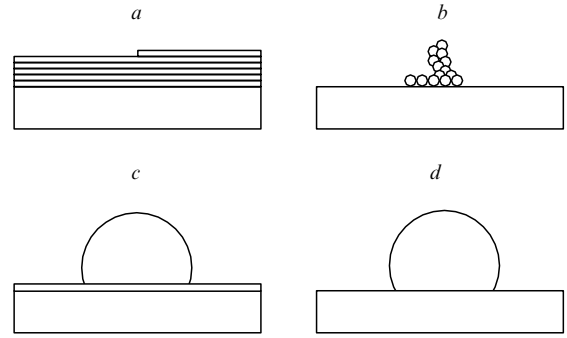


Рис. 3. Схема роста 2D- и 3D-образований на поверхности кристалла.

Модель: *a* — Фрэнк-Ван дер Мерве (FVdM), *b* — «колонна», *c* — Странски-Крастанова (SK), *d* — Фольмера-Вебера (VW).

где $A = v_A(\theta_{\text{ПАВ}}) \exp(\Delta S/k)$ — конфигурационный эйнштейновский член, (ΔS — изменение энтропии в адсорбционном ансамбле), $E_{\text{attr}}(T, \theta_{\text{ПАВ}})$ — потенциал притяжения. При создании однородного поля ингибирующей пленки, не зависящего от температуры, значение $E_{\text{attr}}(T, \theta_{\text{ПАВ}})$ может быть аппроксимировано потенциалом среднего поля $E_{\text{mf}}(\theta_{\text{ПАВ}})$, т.е. $E_{\text{attr}}(T, \theta_{\text{ПАВ}}) \simeq E_{\text{mf}}(\theta_{\text{ПАВ}})$.

В основе классических моделей роста новой фазы на поверхности кристалла (их можно разделить на три группы, рис. 3) лежит образование 2D-пленок и островковых 3D-структур. Согласно FVdM-модели рост ингибирующих пленок происходит по механизму «разворачивающегося ковра» 2D-слоя ингибитора на поверхности кристалла; согласно VW-модели — зарождаются плоские диски, которые затем срastaются; SK-теория предусматривает одновременное сочетание 2D-пленок и 3D-островков. Возможен также вариант VW-модели, в которой новая фаза растет в виде колонны, составленной из адсорбированных частиц (см. рис. 3) — модель «твердое на твердом», ее отличительной особенностью является высокая скорость процесса (в частном случае — высокая катодная плотность тока i_k), низкие пересыщения по реагирующим частицам в приэлектродном слое $\Delta \gamma \neq$, высокое силовое поле поверхностного (подповерхностного) активного центра, на котором выделяется новая фаза.

Критерием, определяющим возможность применения этих моделей, является оценка изменений значения удельной поверхностной энергии $\Delta \sigma$. В условиях гетероэпитаксиального роста покровных пленок (при действии механизма псевдоморфизма), когда при минимизации $\Delta \sigma$ структура покровной пленки оказывается аналогичной структуре подложки или сохраняет ее симметрию, справедлив механизм FVdM-модели. Таким образом, при $\Delta \sigma = 0$ используется FVdM-модель, при $\Delta \sigma > 0$ — VW-модель, а при $\Delta \sigma < 0$ — SK-модель. Последняя модель используется при компьютерном моделировании чаще, чем две первые. Перечисленные выше модели роста (см. рис. 3) довольно хорошо описывают экспериментально наблюдаемые структуры.^{24,25} Рассматриваемый в классических моделях фазовый переход инициируется изменением поверхностного натяжения, возникающего из-за несоответствия периодов решеток подложки и адсорбата.

В настоящее время основная трудность получения полного количественного описания систем металл–электролит состоит в адекватном представлении периодических 2D-структур на уровне регулярно расположенных частиц (атомов, молекул ПАВ) и учете квантово-химической природы взаимодействия 2D-пленки с подложкой. Указанное взаимодействие описывается с помощью модельных гамильтонианов Андерсона–Изинга–Хаббарда²⁶ для каждой конкретной системы «М–ингибирующее ПАВ–электролит».

Отметим, что вычисления, осуществляемые с помощью методов модельных гамильтонианов, довольно сложны, а для электрохимических систем гамильтонианы содержат много неопределенных параметров.

Проанализируем процесс 2D-нуклеации. Возьмем за основу топологический принцип и рассмотрим с последовательным усложнением по размерности ряд основных моделей. Целесообразно вначале дать описание модели решеточного газа для сингулярных бездефектных поверхностей кристаллов. Нуклеацию можно рассматривать и в кластерном приближении, когда сочленение и образование пленок идет из более крупных, чем атомы и отдельные молекулы, фрагментов — поверхностных кластеров. Степень заполнения поверхности кристалла ингибирующими частицами ПАВ в модели решеточного газа отражается формулой²⁷

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_a} \langle C_i \rangle_T, \quad (10)$$

где N_s и N_a — число узлов решетки атомов субстрата и число занятых узлов соответственно, C_i — переменная заполнения ($C_i = 1$, если поверхностные узлы N_s заняты; $C_i = 0$, если эти узлы свободны). В формуле (10) значение $\theta_{\text{ПАВ}}$ — мольная доля заполненных активных центров поверхности кристалла, а угловые скобки здесь и далее означают статистическое усреднение по основному состоянию системы при определенной температуре T .

Переменная заполнения $C_i \equiv \sigma_i$ определяет фактор Больцмана

$$B = \exp \left(-\beta \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \right),$$

здесь $\sigma_i = \pm 1$, $i \neq j$, $\beta = T^{-1}$. Уравнение (10) вытекает из основного соотношения для переменной заполнения (S) в модели Изинга

$$S = \frac{1}{N_s^d} \sum_{i=1}^{N_s^d} \sigma_i,$$

где $d \geq 2$ — фрактальная размерность (в двумерной модели $d = 2$).

Суммирование в уравнении (10) ведется по всем узлам, размеры которых близки к размерам адсорбирующихся частиц ПАВ. При близости размеров адсорбционных ячеек и частиц адсорбата в 2D-модели Изинга используется диаграммная техника.²⁸ При определенной средней температуре T формируется монослойное покрытие ПАВ, частицы которого связаны с частицами субстрата энергии E_b . Значение этой энергии определяется суммой значений корреляционных функций спина на поверхности кристалла и спинов соразмерно сопрягающегося монослоя ПАВ с поверхностным слоем подложки. Потеря механической устойчивости плоским фронтом роста поверхности кристалла (растворение) приводит к образованию ячеистой структуры поверхности. При этом рост ячеек в процессе самоорганизации сопровождается лавинообразными изменениями в суммарном распределении спинов.²⁹

Энергии парных аддитивных взаимодействий соседних (E_{NN}), ближайших к соседним (E_{NNN}) и третьих к соседним (E_3) адсорбированных частиц, находящихся в высококоординированных s -состояниях (рис. 4), могут быть обозначены следующим образом. В случае непарных взаимодействий величина энергии соответствует $-2E_{NN} - E_{NNN} - E_t$ (E_t — энергия взаимодействия соседних NN и ближайших к соседним NNN узлов). Общая (конфигурационная) энергия трех-частичной (i, j, k) системы (потенциал 2D-модели решеточного газа) такова:

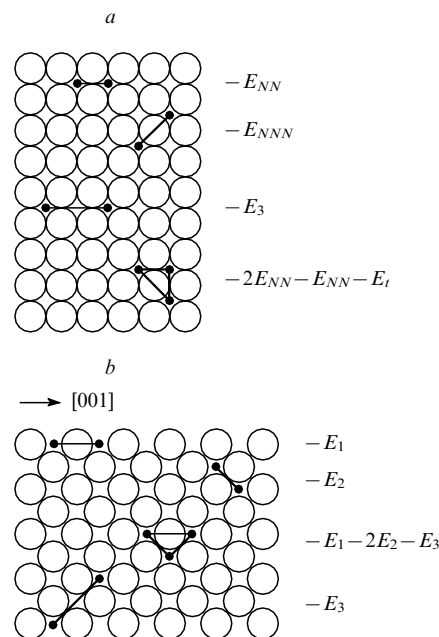


Рис. 4. Энергии взаимодействия адсорбированной частицы с квадратной (a) и центрированной (b) прямоугольной решеткой.

$$U_0 = -E_b \sum_{i=1}^{N_a} C_i - \sum_{i \neq j} E_{ij} C_i C_j - \sum_{i \neq j \neq k} E_{ijk} C_i C_j C_k. \quad (11)$$

где $E_{ij} = E_{NN}, E_{NNN}, E_3$, если i, j, k — соседние, ближайшие и третьи к соседним узлы соответственно; C_i, C_j, C_k — переменные заполнения. Второй член в уравнении (11) отражает все парные взаимодействия, а третий — все тройные. Преднуклеационная ситуация в случае центрированной прямоугольной решетки аналогична таковой в случае квадратной решетки (рис. 5).

Формирование конденсированных 2D-слоев в модели решеточного газа описывается методами статистической механики. Фазы с низкой плотностью (см. рис. 4), случайно расположенные на поверхности кристалла, преобразуются за счет действия химических и ван-дер-ваальсовых сил в конденсированные фазы. Так, на грани (100) объемно-центрированного кубического (ОЦК) кристалла (с) образуются завершенные 2D-фазы с различной размерностью (рис. 5): $c(2 \times 2)$, L - и D -фазы ($0 < R < 1$ — безразмерный фактор достоверности расхождения экспериментальных и расчетных данных). Следует отметить, что модель Изинга для электрохимического контакта с переносом заряда хорошо описывает результаты экспериментов по изучению начальных стадий электроосаждения³⁰ и адсорбции частиц раствора на плотноупакованных гранях кубических кристаллов, проведенных *in situ* с помощью сканирующей туннельной электронной микроскопии в электролите.³¹

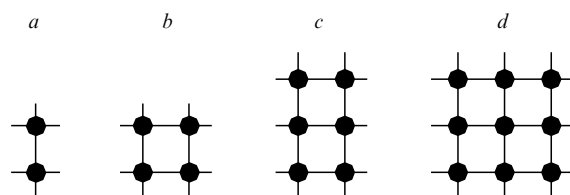


Рис. 5. Завершенные упорядоченные 2D-фазы при $T = 0$ K. 2D-Фаза: a — $c(2 \times 2)$, $R < 0.5$; b — L , $R > 0.5$; c — $D_{0.25}$, $R > 0$; d — $D_{0.25}$, $R > 0.5$.

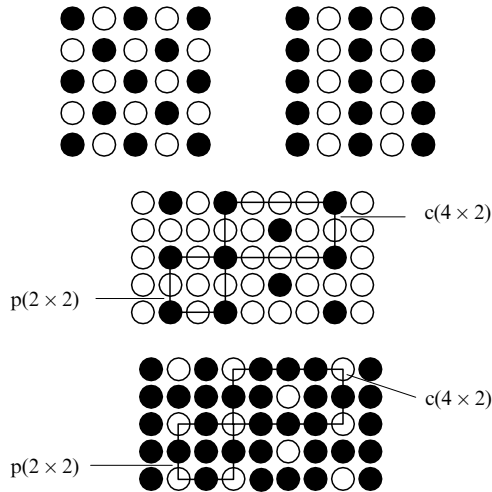


Рис. 6. Типы адсорбционных ячеек на грани (100) ОЦК-кристалла. с и р — центрированная и примитивная поверхностные элементарные ячейки соответственно; черным кружком обозначена ячейка, покрытая адсорбированной частицей.

Различием типов адсорбционных ячеек (рис. 6) на поверхности грани (100) обусловлено образование в 2D-структуре своеобразного неограниченного перколяционного кластера.³² Кинетика его формирования определяется вероятностью прилипания частиц ПАВ к поверхности кристалла (S)

$$S = S_0 K(E_{ij}, c_s) c_s^n.$$

Здесь S_0 — начальный коэффициент прилипания (при степени заполнения $\theta_{\text{ПАВ}} = 0$), K — конфигурационный фактор, определяющий форму адсорбционного ансамбля (например, $K = \pi$ для куполообразного и $K = 16\pi/3$ для шарового ансамблей), E_{ij} — энергия межатомного (межчастичного) взаимодействия, $c_s = f(N_s)$ — поверхностная концентрация вакантных ячеек (неокупированных мест), зависящая от числа поверхностных атомов субстрата (общего числа ячеек) N_s , $n \simeq 0.3$ — константа (степень) нуклеации частиц, входящих в кластер.³³

Для компьютерных расчетов величин вероятности прилипания обычно используют соотношения аррениусовского типа

$$S = S_0 (1 - \theta_{\text{ПАВ}}) \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right), \quad (12)$$

где E_{ads} — энергия активации адсорбции частиц ПАВ на поверхности металла. На поверхности электрода образуется своеобразный подвижный объемный перколяционный кластер, обладающий высокой удельной поверхностью. Появление перколяционного кластера возможно при осаждении на поверхность электрода частиц в режиме дофазового выделения (underpotential deposition)³⁴, при формировании композиционного электрохимического покрытия,^{35, 36} оксидных структур.^{37, 38} При этом приповерхностный слой ведет себя как подвижный 3D-электрод.

Если в VW-модели учитывать только поток налетающих на поверхность кристалла прилипающих частиц ПАВ и не принимать во внимание возможность их диффузионного передвижения (когда реализуются высокие E_b) по поверхности, то в результате сопряжения островков из конденсированных фаз образуются конденсированные слои. Частицы, в адсорбированных слоях, взаимодействуют с помощью сил отталкивания и притяжения, которые по-разному меняются с

расстоянием. С уменьшением расстояния силы отталкивания растут более «резко», чем силы притяжения.

В модели решеточного газа энергия адсорбции E_{ads} может быть определена с учетом значения энергии U_0 (из уравнения (11))

$$E_{\text{ads}} = \frac{\langle U_0 \rangle_T}{N_s} = -E_b \theta_{\text{ПАВ}} - \frac{1}{N_s} \sum_{i \neq j} E_{ij} \langle C_i C_j \rangle_T - \frac{1}{N_s} \sum_{i \neq j \neq k} E_i \langle C_i C_j C_k \rangle_T, \quad (13)$$

где N_s — число активных заполняемых узлов решетки.

Соотношение (13) записано для канонического ансамбля при фиксированных независимых T и $\theta_{\text{ПАВ}}$. Если в покровной 2D-пленке имеет место взаимодействие адсорбированных частиц, то в уравнение (13) необходимо ввести член, учитывающий это и равный $-\mu_{\text{ПАВ}} N_a$ (здесь $\mu_{\text{ПАВ}}$ — химический потенциал частиц ПАВ в 2D-пленке, N_a — число занятых узлов на поверхности кристалла). Гамильтониан равновесно растущего кристалла в модели Изинга имеет вид³⁹

$$H = 2E_b \sum_{\langle i, j \rangle} [C_i (1 - C_j) + (1 - C_i) C_j] + \mu \sum_i C_i, \quad (14)$$

где E_b — энергия разрыва межатомной связи ближайших NN -соседей, суммирование $\langle i, j \rangle$ ведется по парам NN -соседей, $\mu < 0$ — энергия образования соразмерной «несшитой с поверхностным слоем кристалла» адсорбированной 2D-фазы. Гамильтониан системы, в которой из адсорбированных слоев образуются несоразмерно «сшитые» пленки или достраивается решетка кристалла, более сложен, так как включает члены, описывающие взаимодействие в «сшитых» слоях

$$H = U_0 - \mu_{\text{ПАВ}} N_a = -(E_b + \mu_{\text{ПАВ}}) \sum_{i=1}^N C_i - \sum_{i \neq j} E_{ij} C_i C_j - \sum_{i \neq j \neq k} E_i C_i C_j C_k. \quad (15)$$

При $T = \text{const}$ соотношение между $\mu_{\text{ПАВ}}$ и $\theta_{\text{ПАВ}}$ описывается адсорбционной изотермой

$$\mu_{\text{ПАВ}} = \frac{1}{N_a} \left(\frac{\partial F}{\partial \theta_{\text{ПАВ}}} \right)_T, \quad (16)$$

где F — свободная энергия Гельмгольца системы

$$F = -kT \ln \text{Tr} \exp \left[-\frac{H\{C_i\}}{kT} \right], \text{Tr} = \sum_{i=1}^n a_{ii}, C_i = 0.1.$$

Здесь Tr означает суммирование по всем конфигурациям (см. рис. 1). Условие $C_i = 0.1$, накладываемое на гамильтониан $H\{C_i\}$, означает отсутствие притягательно-отталкивательных взаимодействий в поверхностных 2D-фазах адсорбированных частиц ПАВ. В модели Изинга с учетом второго ограничения (см. выше) значения переменной заполнения C_i определяются по формуле

$$C_i = \frac{1 - \sigma_i}{2}, \sigma_i = \pm 1.$$

В случае односортовых не взаимодействующих между собой частиц адсорбирующихся ПАВ при повышении температуры кристалла до температур десорбции ПАВ с поверхности ($T \rightarrow \infty$) уравнение (13) упрощается

$$E_{\text{ads}}(T \rightarrow \infty) = \quad (17)$$

$$= -E_b \theta_{\text{ПАВ}} - 0.5 \theta_{\text{ПАВ}}^2 \sum_{i \neq j} E_{ij} - 0.33 \theta_{\text{ПАВ}}^3 \sum_{i \neq j \neq k} E_i,$$

где $\theta_{\text{ПАВ}}^2 = \langle C_i C_j \rangle$, $\theta_{\text{ПАВ}}^3 = \langle C_i C_j C_k \rangle$.

После введения следующих обозначений:

$$\beta_{\text{JT}} = 0.5 \frac{E_b}{kT} \quad (\text{параметр Джексона – Темкина}),$$

$$m = \tanh \beta_{\text{JT}}, \quad \beta_{\text{JT}} = \ln \frac{1+m}{1-m} = \ln \frac{1-\theta_{\text{ПАВ}}}{\theta_{\text{ПАВ}}},$$

из уравнения (16) получим изотерму Ленгмюра в виде

$$\frac{\mu_{\text{ПАВ}} + E_{\text{ads}}}{kT} = \ln \frac{\theta_{\text{ПАВ}}}{1 - \theta_{\text{ПАВ}}}, \quad (18)$$

где энергия связи $E_b = 2(\mu_{\text{ПАВ}} + E_{\text{ads}})$.

Потенцирование изотермы (18) показывает, что в выражении $\exp[(\mu_{\text{ПАВ}} + E_{\text{ads}})/kT]$ величина энергии активации $\mu_{\text{ПАВ}} + E_{\text{ads}}$ «ответственна» за преодоление разности потенциалов в двойном слое, сформировавшемся со стороны электролита на межфазной границе металл–электролит. Эта энергия связана с величиной энергии Ферми металла E_F при несоизмерном взаимодействии в системе пленка–подложка и степенью сольватации частиц ПАВ в разных фазах, изменяющих заряд при фазовом переходе.

Конструкция гамильтониана, описывающего адсорбцию частиц ПАВ в рамках модели Андерсона–Ньюнса, имеет вид^{40, 41}

$$H = H_{\text{ПАВ}} + H_M + H_{\text{ПАВ-M}}, \quad (19)$$

где $H_{\text{ПАВ}}$ и H_M — гамильтонианы адсорбированной частицы и чистой подложки (металла) соответственно, $H_{\text{ПАВ-M}}$ — гамильтониан связи между ними. Обычно в операторе (19) сумма $H_{\text{ПАВ}} + H_{\text{ПАВ-M}}$ заменяется гамильтонианом, учитывающим адсорбцию ПАВ на поверхности металла

$$H = H_M + H_{\text{ads}}, \quad (20)$$

где

$$H_{\text{ads}} = -kT \sum_{l,v} \ln \{ 1 + \exp[-\beta_{\text{JT}}(E_{l,v} - \mu_{\text{ПАВ}})] \}.$$

Здесь суммирование ведется по всем заполняемым адсорбционным ячейкам N_s ; суммирование по l отражает одноцентровые (on top) позиции адсорбированных частиц ПАВ, а по v — затрагивает их мостиковые положения для потенциала вида

$$E_{l,v} = \sum_j \alpha_{lvj}$$

(α_{lvj} — константа притягательно-отталкивательного взаимодействия ПАВ–поверхность металла).

При оценке степени заполнения в модели Изинга учитывается суммирование по всем адсорбционным ячейкам $\{l,v\}$, при этом формула (10) сводится к более конкретному выражению

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \left\langle \sum_{l,v} \frac{1}{\exp[(E_{l,v} - \mu_{\text{ПАВ}})/kT] + 1} \right\rangle.$$

Адсорбирующиеся на поверхности кристалла частицы ПАВ практически всегда индуцируют процессы перестройки в первых приповерхностных слоях (фазовый переход второго рода, без теплового эффекта и изменения удельного объема). Если электронная подсистема решетки кристалла слабо

реагирует на адсорбцию ПАВ, то при компьютерном моделировании возможно использование гамильтониана (15) в виде^{40, 41}

$$H = 0.5 \sum_{i \neq j} E_{ij} \langle C_i C_j \rangle_T + \sum_{ij} C_i U(r_i^0 - r_l), \quad (21)$$

где E_{ij} — энергия межчастичного взаимодействия (адсорбат–адсорбент), U — потенциал взаимодействия, r_i^0 и r_l — координаты поверхностного атома адсорбента до и после перестройки соответственно.

Следует отметить, что в электролитах необходимо учитывать взаимодействие системы «поверхность металла–покрывная пленка ПАВ» с растворителем. Так, Корнышев и Шмиклер⁴² вводят в гамильтониан (19) дополнительный член типа $E_{\text{sol}}(q_a) \langle C_i C_j \rangle_T$, где $E_{\text{sol}}(q_a)$ — энергия взаимодействия адсорбированной частицы, имеющей средний заряд q_a , с растворителем. Эффективность взаимодействия зависит от степени заполнения $\theta_{\text{ПАВ}}$: при $\theta_{\text{ПАВ}} \ll 1$ необходимо учитывать преобладающее влияние взаимодействия частиц в пленке.

В соответствии с классическими представлениями адсорбированные частицы имеют колебательную, поступательную и вращательную степени свободы. Потенциальная часть полной энергии этих медленных движений определяется электронной частью гамильтониана. При обнаружении новых физических аспектов взаимодействия в системе адсорбат–адсорбент архитектура модельного гамильтониана изменяется.

Ван-дер-ваальсово притяжение или отталкивание реализуется за счет перекрывания и ортогонализации волновых функций электронных состояний подложки и адсорбированного атома. Взаимодействие между адсорбированными частицами может быть по меньшей мере четырех типов:⁴³ электростатическое (кулоновское или диполь-дипольное), за счет перекрывания орбиталей адсорбированных атомов, через фононы подложки при прямом взаимодействии ($\theta_{\text{ПАВ}} \leq 1$), а также в результате непрямого взаимодействия через электронные состояния металла. Для покрывных слоев ПАВ при весьма малых степенях заполнения ($\theta_{\text{ПАВ}} \ll 1$) конструируют модельный гамильтониан Андерсона с использованием операторов Хаббарда.⁴¹ Применение этих операторов позволяет точно учесть корреляцию электронов на примесном (адсорбированном) атоме и преодолеть трудности, связанные с необходимостью сочетать квантовый характер электронной подсистемы с классическим отображением (модель Друде–Зоммерфельда⁹) решетки кристалла.

Гамильтониан для системы адсорбат–адсорбент, в которой происходит реконструкция поверхности металла, индуцируемая адсорбированными частицами, имеет вид⁴⁴

$$H = U - \mu_{\text{ПАВ}} \sum_{i=1}^{N_a} \langle C_i \rangle, \quad (22)$$

где оператор $C_i = 1$, если акт адсорбции совершился, и $C_i = 0$, если он не совершился. Потенциал взаимодействия в уравнении (22) можно представить в виде суммы четырех членов

$$U = U_0 + U_M + U_{\text{ПАВ}} + U_{M-\text{ПАВ}}, \quad (23)$$

здесь U_0 — потенциал 2D-модели решеточного газа адсорбированных частиц ПАВ без учета реконструкции поверхности металла (см. уравнение (11)), U_M — потенциал, учитывающий парные взаимодействия атомов внутри и на поверхности кристалла М; $U_{\text{ПАВ}}$ и $U_{M-\text{ПАВ}}$ — потенциалы, записанные с учетом латеральных, диполь-дипольных взаимодействий, взаимодействий за счет перекрытия орбиталей адсорбированных частиц ПАВ, а также электронного и фононного воздействий со стороны подложки.

В случае 3D-нуклеации на межфазной границе для моделирования необходимо «вырезать» определенный объем,

включающий частицы в приповерхностном слое кристалла, на поверхности и в электролите. У решеточных моделей в этом плане более широкие «возможности» по сравнению с моделями, построенными на основе применения численных методов. Кластерный подход в модели решеточного газа применялся для построения уравнений, описывающих равновесное распределение молекул многокомпонентного раствора с учетом ориентационно направленных взаимодействий.⁴⁵ Для решения этой задачи рассматриваются соразмерные и несоизмерные слои ПАВ. Степень соразмерности зависит от размеров частиц ПАВ и прежде всего определяется величиной среднего расстояния от адсорбирующихся частиц ПАВ до ближайших адсорбционных узлов. Моделирование соразмерностей осуществляется путем минимизации значения энергии аддитивных взаимодействий атомов между собой $E(r_i - r_{i-1})$, весьма чувствительной к размеру частиц. Если на поверхности металлического кристалла сформировалась соразмерная фаза защитной пленки ингибитора ($\theta_{\text{ПАВ}} \approx 1$), которая проявляет кооперативные свойства при коррозионном воздействии среды, то гамильтониан (22) может отвечать известной модели Френкеля – Конторовой⁴⁶

$$H = \sum_i [E(r_i - r_{i-1}) + U(r_i)], \quad (24)$$

где r_i — координата i -го атома, $U(r_i)$ — периодический потенциал поверхностных атомов подложки типа

$$U(r_i) \sim A \sin \frac{2\pi r_i}{\lambda},$$

здесь A и λ — амплитуда и длина волны возмущения потенциала соответственно. Периодический потенциал решетки, являющийся суммой локальных потенциалов $U(r_i - r_{i-1})$ аддитивных взаимодействий частиц, равен

$$U(r) = \sum_i U(r_i - r_{i-1}).$$

Для упрощения можно принять

$$U(r) = U(r + 1)$$

и рассматривать действие этого потенциала в несоизмерном «сшитом» приповерхностном слое металла. Аддитивные взаимодействия $E(r_i - r_{i-1})$ осуществляются в соразмерном «сэндвиче» М — ПАВ. В физическом смысле гамильтонианы (24) для слоев 3D и 2D практически адекватны. В этой модели монослой ПАВ подвергается воздействию периодического потенциала подложки, являющейся гранью идеального кристалла, а частицы адсорбата ПАВ в 3D-структуре упруго взаимодействуют между собой. Гамильтониан типа (24) описывает весьма малое число реально наблюдаемых случаев, так как он имеет довольно жесткие ограничения — близость размеров атомов металла и частиц ПАВ, электрических и колебательных характеристик металла и ПАВ. Пожалуй, этой модели соответствует случай заполнения поверхности монокристалла 3d-металла (Fe, Co, Ni) атомами благородных 4d- или 5d-металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

При изображении реальной поверхности кристалла в виде комбинации ступеней и террас (рис. 7) гамильтониан (24) усложняется: включает члены, относящиеся к заполнению как ступеней, так и террас, и может быть выражен с помощью параметров частичного заполнения центров адсорбции⁴⁷

$$n(i, j) = \left(\frac{N_a}{N_s} \right)^d,$$

где $2 < d < 3$ — размерность.

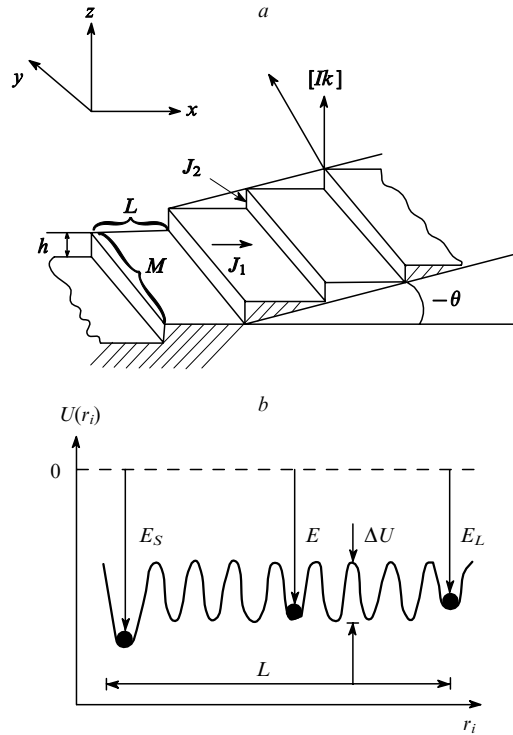


Рис. 7. Модель (а) и энергетическая диаграмма (б) адсорбции ПАВ на поверхности металла.

Усложненный гамильтониан имеет следующий вид:

$$H = E_1 \sum_{j=1}^M n(1, j) - E_L \sum_{j=1}^M n(L, j) - E \sum_{i=2}^{L-1} \sum_{j=1}^M n(i, j) - \quad (25)$$

$$- 0.5 E_{\text{ПАВ-ПАВ}} \sum_{j=1}^M \{ n(1, j) [n(1, j-1) + n(1, j+1) + n(2, j)] +$$

$$+ n(L, j) [n(L, j-1) + n(L, j+1) + n(L-1, j)] +$$

$$+ \sum_{i=2}^{L-1} n(i, j) [n(i, j-1) + n(i, j+1) + n(i+1, j) + n(i-1, j)] \},$$

где E_1 , E_L , E — энергии связей М — ПАВ в конце и в начале ступени и на террасе соответственно; $E_{\text{ПАВ-ПАВ}} = \mu_{\text{ПАВ}} N_a$ — энергия взаимного отталкивания в системе адсорбат — адсорбат. В соотношении (25) террасы имеют длину L , а ступени — длину M при этом соблюдается условие $M \gg L$. Высота ступени равна h , отрицательный угол наклона ступенчатой грани к сингулярной поверхности составляет $-\theta$ (см. рис. 7). Изменение знака θ меняет динамику движения ступеней:⁴⁷ в одном случае адсорбированные частицы ПАВ оттесняются движущейся ступенью, а в другом — поглощаются в кристалле. Эквидистантные ступени конечной длины M поглощают адсорбированные частицы ПАВ, и степень заполнения в определенном ряду l определяется соотношением

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \langle n(l) \rangle_T = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \langle n(l, j) \rangle_T. \quad (26)$$

Что касается сохранения трансляционной инвариантности в объемном приповерхностном слое ПАВ, то поскольку рассматриваются высокоиндексные грани монокристалла с поверхностными дефектами в виде прямолиней-

ных ступеней (без изломов), то по индексу j координаты y можно провести суммирование. Полное заполнение ($\theta_{\text{ПАВ}} = 1$) террасы адсорбатом рассчитывается по формуле

$$\theta_{\text{ПАВ}} = \frac{1}{LM} \sum_{l=1}^L \sum_{j=1}^M \langle n(l, j) \rangle_T = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \theta_{\text{ПАВ}}. \quad (27)$$

Значение $\mu_{\text{ПАВ}}$ в этом случае полагается фиксированным.

Результаты компьютерного моделирования с применением соотношений (25)–(27) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для хорошо аттестованных ступенчатых граней монокристаллов благородных металлов.⁴⁸ Растущие ступени сохраняют свою огранку в растворах, где $\theta_{\text{ПАВ}} \ll 1$. В модели роста единичной ступени преобладает поток ПАВ с террасы (J), имеющий более высокий кинетический коэффициент, или более высокую парциальную скорость прямого процесса восстановления. Преобладает поток ПАВ с передней террасы,⁴⁹ т.е. $J_2 > J_1$ (см. рис. 7,а).

При моделировании неравновесных единичных атомных ступеней установлено,⁵⁰ что критическое пересыщение

$$\Delta \gamma_c^\# = \ln \frac{c_{\text{ПАВ},c}}{c_{\text{ПАВ},0}}$$

(здесь $c_{\text{ПАВ},0}$ и $c_{\text{ПАВ},c}$ — соответственно равновесная и критическая (вызывающая фазовый переход) концентрации ПАВ в растворе, при котором ступень начинает расти линейно, зависит от ее обратной длины (M^{-1}) для шага решетки $k < 300$. На рис. 7,а представлена квадратная решетка с поверхностью $\{Ik\}$, где I — количество шагов, k — шаг решетки (количество узлов вдоль оси x на плотноупакованной террасе). С ростом k поверхность все более приближается к сингулярной грани. При $k > 500$ критического пересыщения вблизи межфазной границы не наблюдается. Однако реальные ступени в растворах, содержащих ПАВ, не имеют четкой кристаллографической огранки и неравномерно передвигаются по поверхности.

Адсорбируемая частица, приближающаяся к подложке, вызывает возмущение электронной плотности у поверхности металла, которое распространяется по закону

$$\bar{n} = \bar{n}_0 + K_a \exp(-K_p z),$$

где $\bar{n}_0$ — средняя объемная концентрация электронов, K_a и K_p — коэффициенты интенсивности и затухания электронной плотности, z — координата по оси, нормальной к поверхности металла. Величины K_a и K_p определяются природой металла, прежде всего значениями работы выхода электрона и уровнем Ферми.

Энергия взаимодействия адсорбированных на подложке частиц ($E_{ij} = E_{i,j}(T, \theta_{\text{ПАВ}}) = E_{\text{ПАВ-ПАВ}}(r)$) определяется фриделевскими осцилляциями электронной плотности и зависит от формы поверхности Ферми (ПФ)⁵¹

$$E_{\text{ПАВ-ПАВ}}(x) \sim \frac{\sin(2\vec{k}_F r + m)}{r^n}, \quad (28)$$

здесь $\vec{k}_F$ — волновой вектор Ферми, r — расстояние между взаимодействующими частицами ПАВ, значения постоянных m и n зависят от природы металла. Поверхность Ферми — поверхность постоянной энергии в многомерном пространстве — описывается значениями векторов $\vec{k}_F$, локальными значениями уровня (энергии) Ферми E_F . Функция $\phi = m/r^n$ вводится в уравнение (28) для учета дополнительного непрямого (обмен электронами в системе ПАВ–металл через зону проводимости подложки) вклада в энергию взаимодействия ПАВ–ПАВ. Величины m и n зависят от формы ПФ. В образах наглядных 3D-моделей ПФ характеризует определенный металл с фиксированной топологией и постоянной энергией в обратном пространстве (в частности в трехмерном в обратной решетке, см., например,⁵²), с

волновым вектором $\vec{k}_F$ момента количества движения электрона. Классическая поверхность твердого тела является прямым аналогом квантово-механической ПФ для электронов проводимости в обратном пространстве.⁵³ При увеличении релятивистской массы электрона ПФ преобразуется в обычную классическую поверхность. Переход в состояние неустойчивости ПФ сопровождается фазовым переходом второго рода и, в конечном итоге, десорбцией ПАВ с поверхности кристалла.⁵⁴ Для аморфного тела ПФ — сферическая, и анализ топологии ПФ дает возможность предсказать уровень высокого химического сопротивления (низкой скорости коррозии) твердых тел в аморфном состоянии.

У веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, на ПФ наблюдаются цилиндрические участки. В этом случае в направлении, перпендикулярном оси цилиндра (когда $m = 0$, $n = 2$), энергия взаимодействия убывает обратно пропорционально квадрату расстояния r между взаимодействующими частицами

$$E_{\text{ПАВ-ПАВ}}(r) \sim \frac{\sin(2\vec{k}_F r)}{r^2},$$

для плоских участков на ПФ в нормальном к ним направлении (когда $m = 0$, $n = 1$)

$$E_{\text{ПАВ-ПАВ}}(r) \sim \frac{\cos(2\vec{k}_F r)}{r}.$$

В модели Хаббарда^{41,55} глубина проникновения электрического поля адсорбированной частицы в металлическую подложку соответствует длине экранирования Томаса–Ферми⁹

$$l_{\text{TF}} = \left(\frac{E_F}{6\pi\bar{n}_0|e|} \right)^{1/2},$$

где $\bar{n}_0$ — объемная концентрация электронов в зоне проводимости. Такие адсорбенты, как Fe, Ru и Os, имеющие по сравнению с Cu, Ag, Au существенно большие энергии Ферми, обладают лучшими хемосорбционными характеристиками относительно частиц, адсорбирующихся с переносом заряда. В рядах переходных d -металлов элементы, находящиеся в середине ряда, имеют более высокие E_F , чем элементы с заполненной d -оболочкой (Cu, Ag, Au).

Значительное влияние на хемосорбционную активность переходных металлов оказывают имплантированные в приповерхностный слой легкие частицы, которые являются либо локальными гармоническими осцилляторами, либо создают в процессе самоорганизации свою подрешетку (при высокой диффузионной подвижности). Поглощение водорода приповерхностным слоем металла, «заражение» металла другими легкими халькофильными элементами изменяет как E_F , так и $\bar{n}_0$. Имеются программы моделирования процесса ионной имплантации в кристаллы, дающие возможность построения концентрационных профилей⁵⁶ и последующих оценок изменения коррозионной стойкости обработанных кристаллов.

На трансляционно-инвариантных подложках адсорбция частиц раствора (первичный акт растворения металла) может быть описана в модели Изинга достаточно строго (в аналитическом виде). Формирование упорядоченных адсорбционных структур определяет кинетику коррозионного растворения металла, поверхность которого гомогенизирована (и/или структурные дефекты приповерхностного слоя металла заблокированы). Скорости парциальных катодного и анодного процессов (плотности катодного и анодного токов i_k и i_a), идущих не в пересыщенных растворах, для задач компьютерного моделирования можно выразить соотношениями, вытекающими из формулы (4),

$$i_k = v_i \exp \frac{\mu_e}{kT}, \quad (29)$$

$$i_a = v_i \exp \frac{-n_{\text{ads}} E_b}{kT}, \quad (30)$$

где v_i — частотный множитель (порядка дебаевской частоты 10^{13} с^{-1}), μ_e — равновесный химический потенциал в растворе, n_{ads} — число связей адсорбированного атома с другими атомами в решетке, E_b — энергия, необходимая для разрыва одной связи М—М. Равновесный химический потенциал μ_e и химический потенциал частиц ПАВ на межфазной границе $\mu_{\text{ПАВ}}$ в отсутствие переноса заряда связаны с концентрацией в растворе $c_{\text{ПАВ}}$ и активностью $a_{\text{ПАВ}}$ соотношением

$$\mu_{\text{ПАВ}} - \mu_e = kT \ln \frac{c_{\text{ПАВ}}}{c_e} = kT \ln \frac{a_{\text{ПАВ}}}{a_e},$$

где c_e — равновесная концентрация ПАВ, a_e — активность ПАВ в растворе.

При установлении в коррозионной системе квазиравновесного стационарного состояния, сопровождающегося межфазным переносом заряженных частиц, при термодинамическом описании применимо известное соотношение Нернста для межфазного распределения частиц,

$$\mu_e = 0.5WE_b + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ПАВ}}}{c_e}.$$

Здесь W — число ближайших соседей атома (в объеме металла $W = 12$ для ГЦК-решетки и $W = 8$ для ОЦК-решетки), n — количество электронов, переносимых в элементарном акте разряда, F — постоянная Фарадея. Множитель 0.5 вводится в первое слагаемое правой части (двухчастичный потенциал $\mu_0 = 0.5WE_b$) для того, чтобы не учитывать дважды взаимодействие каждой пары частиц.

Значение W определяется топологией адсорбированной частицы на поверхности кристалла. Величина W на поверхности кристалла существенно меньше (в полукристаллическом положении — в два раза), чем в объеме кристалла. Энергии адсорбции, выраженные по Каишеву — Странскому⁵⁷ для различных граней кристалла (ΔE_{ads}) и энергии полукристаллических положений ($E_{1/2}$) сильно зависят от ретикулярной плотности поверхности (плотности упаковки поверхностных атомов) кристалла S_{hkl} . Величина ΔE_{ads} для атомно-плоских F -граней составляет 0.3–0.5 от теплоты сублимации ΔH ; значения $E_{1/2}$ растут в ряду ОЦК < ГЦК < ГПУ.

Анализ уравнений (29) и (30) показывает, что частотный множитель

$$v_i = k_0 a_a^0 \equiv k_0 a_k^0,$$

где $k_0 = (kT/2\pi\hbar)z^\ddagger/z$, ($\hbar$ — постоянная Планка, $z^\ddagger$ и z — статистические суммы, отнесенные к единице объема активного комплекса и реагентов в электролите соответственно), существенно зависит от активностей катодного и анодного поверхностных комплексов a_k^0 , a_a^0 , которые симбатно изменяются с концентрацией Ох- и Red-частиц в растворе. Чем меньше W , тем легче заблокировать поверхностный элемент (ячейку) кристалла ингибирующим ПАВ. И, наоборот, адсорбированные (в большей степени полукристаллические) частицы более склонны к ионизации (растворению). Возбужденное состояние ионизируемого атома существует достаточно долго ($\leq 10^{-8} \text{ с}$), поэтому необходим быстрый переход поверхностного атома в неустойчивое положение. Характерное время протекания электрохимических реакций ($\sim 10^{-11} \text{ с}$) существенно больше⁵⁸ характерных времен перераспределения связанных зарядов растворителя на межфазной границе ($10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$). Таким образом, становится возможным растворение металла. Повышение скорости

электрохимической реакции растворения (уменьшение времени до $10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$) при наложении анодного тока на активированную поверхность существенно снижает вклад поверхностных дефектов в общий баланс потери массы кристалла при его растворении. Это позволяет при компьютерном моделировании применять классический формально-кинетический подход, основанный на использовании изотермы Ленгмюра (18). Для соотношений (29), (30) предполагается, что равновесная концентрация c_e связана со степенью заполнения поверхности адсорбированными частицами изотермой Ленгмюра.

Согласно классическим представлениям, акту растворения предшествует акт перевода поверхностного атома в метастабильное состояние, совершаемый с отличающейся от дебаевской v_D (характерной для внутренних объемов кристалла) частотой $v_i = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Частота v_i (предэкспоненциальный множитель в кинетических уравнениях (4) и (29)) связана с дебаевской частотой формулой

$$v_i = v_D \exp \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) = v_D \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right), \quad (31)$$

где произведение $v_D \exp(\Delta S/k)^\ddagger$ — незначительное отклонение локального объема системы от равновесного состояния; ΔG , ΔS , ΔH — соответственно свободная энергия Гиббса, энтропия и энтальпия, необходимые для перевода рассматриваемых атомов на вершину потенциального барьера между двумя равновесными положениями в структуре.

Таким образом, в покровных (соразмерных или несоизмерных) слоях на поверхности и в объеме кристалла возникает определенное фоновое рассогласование (механический резонанс), что, по существу, и является причиной фазовых переходов в этих слоях.

III. Модели Монте-Карло

Метод Монте-Карло (МК), основанный на статистической выборке конфигурационных средних, в варианте канонического распределения использует компьютерный расчет средних величин ($\bar{M}$) по формуле

$$\bar{M} = \frac{\sum_i M_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_j \exp(-E_j/kT)} = \sum_i M_i P_i,$$

где M_i — одна из физических характеристик i -й конфигурации, E_i — ее энергия, а P_i — вероятность возникновения i -й конфигурации

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_j \exp(-E_j/kT)}.$$

Метод МК является методом численного эксперимента, он универсален и обеспечивает высокую достоверность результатов.⁵⁹ Технику МК можно применять для 2D-модели Изинга, для которой могут быть получены точные решения,⁶⁰ в частности, при возникновении флуктуаций плотности вещества (капель) на межфазной границе.^{61,62} Устойчивость мезоскопических водных кластеров (малых капель) и тонких пленок активно изучается.⁶³ Ультратонкие пленки воды на твердой поверхности образуют кристаллоподобные структуры. Зарождение малых водных кластеров в объеме электролита вдали от межфазной границы происходит на ионах растворенных солей. Интервал неустойчивости малых

[‡] Формула Эйнштейна, отражающая вероятность флуктуации в первом приповерхностном слое металла.

водных кластеров — результат относительной малости дальних электростатических дипольных взаимодействий. Большие кластеры образуют мезоскопические пузырьки в полярных жидкостях. Их форма рассчитывается методом МК.⁶⁴ Вычисления в независимых выборках (несколько сотен шагов Монте-Карло на одну адсорбционную ячейку) позволяют оценивать непрерывные термодинамические функции непрерывных термодинамических переменных. Стабильному состоянию многочастичной системы, состоящей из N частиц, отвечает минимум функционала межчастичных эффективных (приводящих к образованию химических связей) потенциалов типа (2)

$$U_{\text{ef}}(r_i, r_j) = \int \dots \int [\exp(\beta_{JT, E_b}) - \exp(\beta_{JT, U_{\text{ef}}})]^2 dr_1 \dots dr_N.$$

Здесь параметр Джексона – Темкина

$$\beta_{JT, E_b} = \frac{-0.5E_b(r_1, \dots, r_N)}{kT} \quad \text{и} \quad \beta_{JT, U_{\text{ef}}} = \frac{-0.5 \sum_{i < j}^N U_{\text{ef}}(r_i, r_j)}{kT}.$$

Естественно, последовательность выполнения задач по моделированию методом МК соответствует уровню совершенствования математического аппарата и развитию вычислительной техники. С использованием наиболее простых парных потенциалов решались электрохимические задачи по адсорбции халькофильных частиц на различных гранях монокристаллов благородных переходных металлов. Усложнение парных потенциалов необходимо, если в акте адсорбции участвуют более сложные частицы, например молекулы воды.^{65, 66} В этом случае эффективный потенциал $U_{\text{ef}}(r_i, r_j)$ также усложняется. Например, потенциал Рамана – Стиллинджера⁶⁷ состоит из сферически симметричного члена (потенциал Леннард-Джонса (2а), $U_{LJ}(r_{ij})$) и электростатического потенциала точечных зарядов $U_{\text{el}}(r_i, r_j)$, смещенных относительно геометрического центра молекулы

$$U_{\text{ef}}(r_i, r_j) = U_{LJ}(r_{ij}) + \sigma(r_{ij})U_{\text{el}}(r_i, r_j). \quad (32)$$

Здесь $\sigma(r_{ij})$ — сглаживающая функция для корректирования взаимодействия на малых межатомных расстояниях.

Модели решеточного газа для оценки фазовых превращений на границах раздела фаз могут быть реализованы в 3D-варианте: обобщенные кинетические модели Брунауэра – Эммета – Теллера в дискретной и в диффузионной формах.⁶⁵ Так, задачи по абсорбции электролитического водорода кристаллом решаются численными МК-методами в трехмерной системе.⁶⁶ Используется 3D-сетка с количеством позиций для окклюдируемого водорода $> 10^6$ с варьируемыми параметрами гауссова распределения равновесных положений и средних точек между ними. В дальнейшем были изучены более сложные системы М – халькофильные частицы, а также процессы адсорбции СО, Н₂О, галогенидов, соадсорбции СО и водорода на поверхностях благородных металлов.^{67, 68}

В ранних исследованиях^{69, 70} по моделированию адсорбции воды на металлических электродах с помощью метода МК поверхность кристалла моделировалась в виде жесткой стенки «желе»-металла. Поверхностный заряд распределялся равномерно и межфазная граница моделировалась «плоским конденсатором» с расстоянием между обкладками, равным d ; ионы, входящие в слой воды, аппроксимировались сферически симметричными частицами.⁷¹ Межионное взаимодействие описывалось в рамках модели Пуассона – Больцмана

$$U(r_{ij}) = \frac{n_i n_j |e^-|^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \quad \text{для } r_{ij} > d,$$

$$U(r_{ij}) = \infty \quad \text{для } r_{ij} < d,$$

(r_{ij} — расстояние между ионами i и j ; n_i, n_j — концентрации ионов сортов i и j соответственно; ϵ_0, ϵ_r — диэлектрические константы растворителя и раствора соответственно), а взаимодействие ионного слоя растворителя с поверхностью «желе»-металла — уравнением

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i n_i |e^-| \Delta z_i}{2\epsilon_0 \epsilon_r}.$$

Здесь q_i — поверхностная плотность заряда; Δz_i — нормальное (вдоль оси z) расстояние между заряженной поверхностью «желе»-металла и ионом радиуса r_i . Подчеркнем, что значение Δz_i определяющим образом влияет на формирование соразмерных или несоизмерных покровных адсорбированных слоев.

При моделировании межфазной границы в электролите «вырезают» цилиндр, содержащий определенное количество халькофильных частиц, часть которых находится на межфазной границе. Например, методом МК построены различные модели сеток водородных связей 3D-воды. Авторами работы⁷² построены варианты модели со 125 и 343 частицами в элементарной ячейке и двумя разными начальными условиями. Отличия вариантов практически не отражаются на парных корреляционных функциях — атом-атомных функциях радиального распределения (ФРП), которые выявляют специфику ориентационного порядка на достаточно больших (> 10 нм) расстояниях. Использование ФРП связано с невозможностью получения точных решений с помощью уравнений, оперирующих понятиями координат частиц и потенциалов межатомных взаимодействий. Приступая к расчетам, важно верно выбрать парный потенциал $U(r_{ij})$, который в адсорбционных 2D-слоях и в объеме жидкой фазы различен. Модельный гамильтониан задачи, безусловно, должен учитывать эффекты отображения (для переходных металлов — расстояние от плоскости отображения до поверхности кристалла, которое коррелирует с изменением ретикулярной плотности, уменьшаясь при переходе от «рыхлой» грани к плотноупакованной), реконструкцию приповерхностного слоя металла при адсорбции, а также эволюцию неравновесных дефектов в этом слое при воздействии электролита.

В модели Коссея – Странского (ТЛК-модель) при невысоких пересыщениях растворов для компьютерных расчетов роста и растворения кристаллов^{73–75} методом МК с учетом указанных допущений используются уравнения типа (29). При росте идеально гладкой поверхности кубического кристалла вероятность прилипания осаждающихся частиц P_a определяется произведением вероятности существования n ближайших соседей у одной ячейки ($P_g(n)$) и вероятности того, что электродный потенциал E принимает значение $P_\eta(E)$

$$P_a(n, E) = P_g(n)P_\eta(E).$$

В процессе коррозии металла для граней {001} кубического кристалла вероятность отрыва атома от первых (n_1) и вторых (n_2) ближайших соседей $P(n_1, n_2)$ связывают⁷⁶ с энергией разрыва связей М – М в коррозионном процессе соотношением аррениусовского типа

$$P(n_1, n_2) = v_i(n_1, n_2) \exp \frac{-E_b(n_1, n_2)}{RT}.$$

Значение энергии связи $E_b(n_1, n_2) \equiv n_{\text{ads}} E_b$ зависит от недосыщения раствора, а при наличии в растворе ингибитора — от его заряда, размера иона и концентрации. По физическому смыслу и структуре приведенное выше уравнение аналогично соотношению (30): энергия активации (энергия разрыва одной связи М – М) $E_b(n_1, n_2) = n_2 E_2 - n_1 E_1 = -n_{\text{ads}} E_b$, а

частотный множитель $\nu(n_1, n_2)$ определяется соотношением (31). Значения E_1 и E_2 (энергий связи для первого и второго ближайших соседей соответственно) могут быть рассчитаны с помощью парных потенциалов.

Метод МК можно использовать для компьютерного описания как развития локальных форм коррозии (возникновение и рост единичной ямки травления (ЯТ)), так и эволюции несингулярных (диффузных) поверхностей кристаллов, имеющих поверхностные дефекты в виде ступеней и кинков. Рост идеально гладкой (сингулярной) поверхности монокристалла моделируют техникой МК в рамках модели ячеечных автоматов,⁷⁷ учитывающей как собственно процесс адсорбции разряжающихся частиц, так и их движение по поверхности, встраивание, химические реакции, десорбцию.^{78, 79} В элементарной ячейке (рис. 8) дискретный рост монослоя новой фазы идет от центра (единичной клетки). Единичная клетка заполняется адсорбирующейся частицей в том случае, если кроме нее вакантны также две соседние клетки. Процесс контролируется⁸⁰ функцией парной корреляции $\sigma(r, t)$, которая при хаотической последовательности актов адсорбции изменяется во времени

$$\sigma(r, t) = \frac{-0.5 \exp(-2A) \sum_{n=0}^{\infty} (-2A)^{2n+r+1}}{(2n+r+1)!},$$

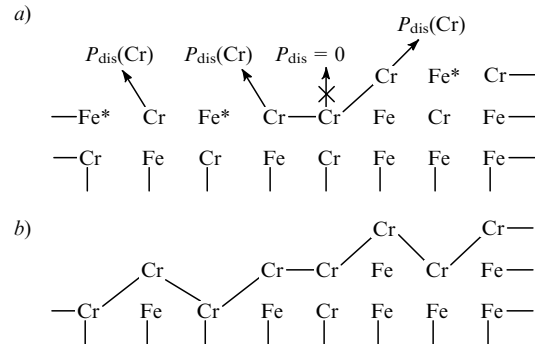
где $A = 1 - \exp(-t)$.

Распределение адсорбированных частиц на решетке из ячеек с числом активных центров (АЦ) поверхности $N_{\text{АЦ}}$ обладает дисперсией $N_{\text{АЦ}} A \exp(-4A)$ при больших $N_{\text{АЦ}}$. Модель ячеечных автоматов применима для описания избирательного растворения кристаллов, идущего путем генерирования ступеней растворения.⁸¹

Компьютерное моделирование изменений морфологии ЯТ, растущей на выходе дислокации на «атомно-гладкую» поверхность, основано на представлении о преимущественном удалении из кристалла атомов с повышенной энергией. На первом этапе образуется 2D-зародыш ЯТ. В модели, предложенной в работе⁸², учитывалась связь удаляемого атома с соседними атомами металла, расположенными в четырех типах позиций на ближайших расстояниях. В компьютерном расчете определена энергия каждого из атомов на периметре 2D-зародыша и выделен атом, слабее других связанный с матрицей. После его отрыва расчет энергии атома в периметре зародыша повторяется.

Надо отметить, что такой же подход («удаление» из приповерхностного слоя кристалла наименее прочно связанных атомов) вполне приемлем и для компьютерного моделирования коррозии сплавов, растворения высокоиндексных поверхностей чистых металлов.⁸³ Многочисленные эксперименты по изучению коррозии сплавов⁸⁴ показывают, что при растворении сплава с поверхности в первую очередь удаляется наиболее электроотрицательный компонент. Например, при моделировании растворения сплава Fe—Cr

(см.⁸⁵) учитывается перколяционный процесс, который в 2D-варианте выглядит так:



Здесь P_{dis} — вероятность растворения. В стадии *a* на поверхности находятся окисленные атомы как железа, так и хрома. Уход атома железа с поверхности (стадия *b*) приводит к образованию сплошного поверхностного хромового покрытия, т.е. образуется двумерный перколяционный кластер. В результате перколяции, ведущей к обогащению поверхности атомами хрома, происходят пассивация поверхности, структурная стабилизация сплава и снижение скорости растворения. Аналогичная процедура «удаления» наиболее слабо связанного атома в 3D-модели процесса коррозии металла позволяет моделировать движение ступеней растворения на высокоиндексных гранях кристаллов.

Процесс коррозии в конечном итоге стабилизирует поверхностные слои кристаллов. Стабилизация осуществляется не только за счет перколяционного процесса, но и при формировании приповерхностного слоя особого зернового состава. С помощью моделей МК процесса рекристаллизации⁸⁶ успешно решаются задачи роста зерен в приповерхностных слоях металла.

В схеме слоевого роста (растворения) по FVdM-механизму в TLK-модели (рис. 9) при компьютерном моделировании используется принцип МК о случайном образовании центра роста (растворения).⁸⁷ В конечном итоге развивается квазистационарный поверхностный рельеф, характеризующийся гауссовым распределением заполнения слоев. Средняя скорость тангенциально движущихся цепочек атомов ($\bar{V}$) пропорциональна степени заполнения поверхности адсорбированными атомами (θ_{ads})

$$\bar{V} = \frac{L}{t} \theta_{\text{ads}},$$

где L — расстояние между цепочками атомов (ступенями), t — время встраивания адсорбированной частицы в ступень. Скорость $\bar{V}$, естественно, зависит и от плотности активных центров на ступени $N_{\text{АЦ}}$

$$\bar{V} = \frac{L}{N_{\text{АЦ}} \Delta t},$$

где $\Delta t = t/N_s \theta_{\text{ads}}$ — время до удачной попытки (время Монте-Карло) встраивания адсорбированной частицы в действующий активный центр (N_s — число поверхностных атомов субстрата). Важно, чтобы время Монте-Карло Δt соответствовало приращению реального времени (шагу по времени при численном моделировании).⁸⁸ Определяющую роль играют вероятности переходов $P_a(n, E)$, описывающие

систему в модели МК. Значения $\sum_1^n P_a(n, E)$ определяют траектории перехода системы в равновесное состояние.

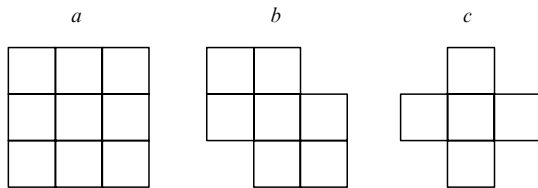


Рис. 8. Типы элементарных ячеек.

a — квадрат (окрестность Нойманна), *b* — гексагон, *c* — ромб (окрестность Мура).

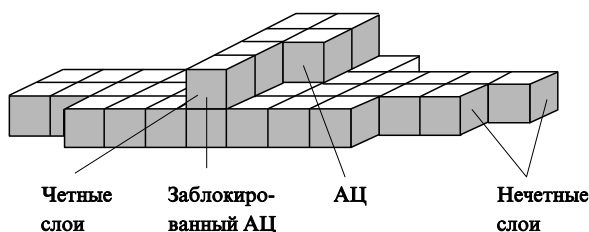


Рис. 9. Схема увеличения поверхности кристалла в TLK-модели по механизму анизотропного роста «ортогональных струн» (цепочек атомов).

Главным элементом механизма роста адсорбированных слоев в модели МК является диффузия адсорбированной частицы до встраивания ее в АЦ. В роли АЦ поверхности обычно выступают кинки.

Модель последовательного заполнения монослоев (см. рис. 9) не является единственной или самой простой из TLK-моделей. В работах^{75, 89} рассмотрены следующие модели: модель случайного осаждения, когда налетающая на поверхность кристалла адсорбирующаяся частица сразу закрепляется в устойчивом положении на квадратной решетке (подложке); модель локально совершенного послойного роста на квадратной решетке, внутри каждой ячейки которой происходит «совершенный» (не коррелированный с другими ячейками) послойный рост несоизмерной фазы; локально-островковая модель, когда диффундирующие адсорбированные частицы закрепляются в высококоординированных положениях на поверхности кристалла.

Для ступенчатой поверхности TLK-модели (см. рис. 7) поток налетающих на поверхность кристалла адсорбирующихся частиц должен состоять по меньшей мере из трех компонентов:⁹⁰

$$J = J_S + J_i + J_r,$$

где J_S — поток частиц ПАВ, закрепляющихся в ступени, J_i — поток частиц ПАВ, направленных на АЦ (2D-островки), J_r — поток десорбирующихся ПАВ.

Авторами работ^{90, 91} с помощью метода МК для поверхности простого кубического кристалла с моноатомными ступенями исследовано заполнение поверхности эпитаксиально растущей пленкой. Показано, что возникающие при моделировании осцилляции концентрации при послойном механизме роста пленок не соответствуют точному заполнению монослоя. При увеличении длины поверхностной миграции адсорбированных атомов λ ($\lambda < L$) область осцилляций смещается из областей со степенями заполнения $\theta_{\text{ПАВ}} > 1$ в область малых заполнений $\theta_{\text{ПАВ}} < 1$. Заметим, что осцилляции концентрации вблизи поверхности электрода при гомогенной нуклеации отмечались еще в работах^{92, 93} по моделированию МК-техникой полинуклеарного роста кристалла. Осцилляции концентрации в растворе вызывают появление неравномерности роста слоев гальванических покрытий.

Процесс электроосаждения сплавов изучен с использованием методов компьютерного моделирования в работах^{94, 95}. Предполагалось, что рост новой фазы происходил в условиях одновременного заполнения адсорбционных ячеек частицами разного сорта и имела место деполаризация по обоим компонентам, обусловленная изменением свободной энергии компонентов.⁹⁶ Основной характеристикой в модели, прогнозирующей состав сплава является величина смещения равновесного потенциала каждого компонента двухкомпонентного сплава^{94, 95}

$$E_i = \frac{RT}{nF} \ln c_i - (1 - c_i)^2 E,$$

где c_i — мольная доля i -го компонента в сплаве, $E = \Delta H/nF$, ΔH — интегральная энтальпия смешения. При компьютерном моделировании образования бинарных сплавов АВ в электрохимическом процессе по механизму VW-модели работа образования 2D-зародышей определяется с учетом энергии упругой деформации кристаллической решетки

$$W_{hkl} = 6\pi \left(\frac{r_A - r_B}{r} \right)^2 r^3 \frac{c_B(1 - c_B)}{k_1 + k_2 C_B},$$

где r_A и r_B — атомные радиусы металлов А и В, $r = (r_A + r_B)/2$ — средний атомный радиус, k_1 и k_2 — коэффициенты:

$$k_1 = \frac{3}{4} G_A + K_B,$$

$$k_2 = \frac{3}{4} K_B + G_A - \frac{3}{4} K_A - G_B,$$

G_A и G_B — модули сдвига металлов А и В, K_A и K_B — коэффициенты деформативности (сжимаемости) металлов А и В соответственно.

Компьютерное моделирование с использованием техники МК использовалось при изучении процессов электрохимического роста кристаллов как в виде островков,^{97–99} так и в виде вициналей (пакета моноатомных ступеней).^{83, 100, 101} Показано, что эволюция поверхности хорошо согласуется с морфологическими картинками роста сплошных гальванических осадков, а также со структурными особенностями островковых покрытий. Так, компьютерное моделирование с применением потенциалов Леннард-Джонса (2а) показало,⁹⁸ что на поверхности кристалла с простой кубической решеткой зародыши новой фазы докритических размеров обладают ОЦК-структурой, а после достижения критических размеров — ГЦК-структурой. Этот результат полностью отвечает экспериментальным оценкам реальных гетероэпитаксиальных систем «поверхность кристалла – гальванический осадок».

При использовании модели роста вициналей на поверхности кристалла,¹⁰² обычно предполагается коррелированное перемещение не только собственно моноатомных ступеней, но (с учетом соотношения (4)) и электрохимически активных адсорбированных частиц. Энергия диффузионного барьера $E(\theta_{\text{ПАВ}})$ является суммой

$$E(\theta_{\text{ПАВ}}) = E_s(\theta_{\text{ПАВ}}) + nE_N(\theta_{\text{ПАВ}}),$$

где $E_s(\theta_{\text{ПАВ}})$ и $E_N(\theta_{\text{ПАВ}})$ — вклады взаимодействия с поверхностью и с ближайшими соседями соответственно, $n = 1 - 4$. Скорость движения вициналей при растворении кристалла существенно зависит от их высоты.^{103–106} Отрыв вициналей от цепочки атомов, переходящих в раствор (в ступени), происходит коррелированно. Рассмотрение процесса коррозии кристаллической грани, имеющей линейно-протяженные дефекты, возможно либо в классическом варианте, либо с учетом волновых кооперативных особенностей взаимодействия адсорбированных частиц и поверхностных атомов на межфазной границе.¹⁶

В классической теории присоединения (отрыва) частиц к моноатомной ступени кристалла Косселя–Странского скорости (токи) прямого и обратного (соответственно $\vec{i}$ и $\vec{\bar{i}}$) процессов подчиняются уравнению типа (31):

$$\vec{i}(\vec{\bar{i}}) = v_D \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left[\frac{-(E_a + \Delta E_{\text{lat}}(T))}{kT}\right], \quad (33)$$

в котором $E_a + \Delta E_{\text{lat}}(T) = \Delta H$, $\Delta E_{\text{lat}}(T)$ — энергия латерального взаимодействия частиц в ступени (поправка Фрумкина). Для оценки скорости передвижения одиночной монокристаллической ступени (V_L), содержащей кинки, предложено уравнение

$$V_L = 0.5 \exp \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} a_0 \left(\frac{2\text{ch}(3\sigma_L)}{RT} - 1 \right) \left(\exp \frac{\Delta \mu}{RT} - 1 \right), \quad (34)$$

где $\Delta G^\ddagger$ — свободная энергия активации растворения в кинке на ступени; a_0 — активность вещества в насыщенном растворе; σ_L — удельная свободная поверхностная энергия, которая приходится на один атом, находящийся в ступени; $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов растворяющегося вещества кристалла в пересыщенном и насыщенном растворах.

Оценки по уравнению (34) показывают, что с увеличением σ_L должна увеличиваться скорость движения ступени V_L . Если ступень и/или кинки на ступенях в кристалле Косселя–Странского блокируются ингибитором коррозии, то меняются σ_L и вероятности отрыва атомов от поверхности $P(n_1, n_2)$. Это происходит, во-первых, за счет уменьшения числа «свободных связей» атома в определенном положении, во-вторых, за счет снижения числа связей между атомами ингибитора и кристаллической решеткой, в-третьих, вследствие затухания электронных колебательных мод (изменения электронного и фононного спектров поверхностного слоя атомов кристалла) за счет адсорбции частиц раствора. При ингибирующей адсорбции малых халькофильных частиц (например, водорода) затухание колебаний в направлении, тангенциальном поверхности, реализуется более эффективно, чем в перпендикулярном ей направлении.¹⁰⁷ Снижение вероятности выхода атома из кинка при ингибировании растворения можно определить из уравнения

$$\frac{\Delta P(n_1, n_2)}{P(n_1, n_2)} = 1 - K \exp(n_{M-M} + n_{\text{ПАВ}-M} + n'_{M-M}), \quad (35)$$

где K — константа деформативности металла, $n_{\text{ПАВ}-M}$ — число связей между частицами ингибитора и атомами решетки, n_{M-M} и n'_{M-M} — числа свободных связей атома в типичной позиции решетки без и в присутствии ингибитора соответственно. Каждая связь, согласно уравнениям (2) и (34), имеет конкретные энергетические характеристики, и наибольший вклад в ее реализацию при ингибирующей адсорбции вносит электронное взаимодействие в системе адсорбат–адсорбент (третий член $H_{\text{ПАВ}-M}$ в гамильтониане (19)). В адсорбированном диполе затухание колебаний растяжения связи М–ПАВ обусловлено прежде всего изменениями плотности состояний на уровне Ферми переходного металла (E_F) при адсорбции ингибирующей частицы.

При моделировании адсорбции с помощью методов МК в работе⁴⁷ обнаружено, что взаимное притяжение частиц на ступенчатой поверхности сильно влияет на изотерму адсорбции, а это приводит к разделению системы на фазы низкого и высокого заполнения. Так, авторы работы¹⁰⁸, рассчитавшие эффективный потенциал взаимодействия наиболее простой адсорбирующей частицы (водорода), также указали, что гамильтониан для полной энергии адсорбированного атома водорода типа гамильтониана (20) состоит из энергии гибридизации одноэлектронных состояний и d -электронов адсорбента (d -металла), энергии адсорбции водорода на однородной поверхности и короткодействующих сил притяжения адсорбированных атомов и ионных остовов металла. Гамильтониан для молекулы водорода, десорбирующей с поверхности металла и не связанной с ней химическими силами, в атомных единицах выражается следующим образом:

$$\hat{H}_{H_a H_b} = \underbrace{-0.5V_1^2 - r_{1a}^{-1}}_{\text{гамиль-тониян атома } H_a} + \underbrace{-0.5V_2^2 - r_{2b}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2a}^{-1} - r_{12}^{-1}}_{\text{гамиль-тониян молекулы } H_a H_b} - R_{ab}^{-1}. \quad (36)$$

Здесь нижние индексы 1 и 2 означают условные номера $1s$ -электронов атомов H_a и H_b ; r_{1a} , r_{2a} и r_{1b} , r_{2b} ; r_{12} и R_{ab} — соответственно расстояния электрон–ядро, ядро–ядро и от атома водорода до адсорбционного узла.

Когда атомы H_a и H_b пространственно удалены друг от друга, их можно считать невзаимодействующими, и электронное состояние каждого из них следует описывать волновыми функциями $G_a(1)$ и $G_b(2)$ изолированных атомов H_a и H_b

$$G_a(1) \equiv 1S_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_{1a}), \quad (37)$$

$$G_b(2) \equiv 1S_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_{2b}).$$

В молекуле H_2 спины электронов антипараллельны; атомы водорода, адсорбированные на металле (с параллельными спинами), взаимодействуют за счет ван-дер-ваальсовых сил (отталкиваются).

Термодинамическая оценка поверхностных состояний показывает, что наиболее низкий равновесный химический потенциал μ_c для поверхностных состояний реализуется для наименее плотноупакованных $\{110\}$ ГЦК- и $\{111\}$ ОЦК-плоскостей. Это и обеспечивает их преимущественное заполнение адсорбирующимися частицами в рамках модели жестких сфер с равномерным зарядом («желе»-сферы).

Результаты компьютерного моделирования методами статистической выборки конфигураций (метод МК), основанные на описанных выше представлениях и допущении, что E_b в кристалле не зависит от направления $\langle hkl \rangle$, приводят к определенным заключениям об образовании новой фазы на сингулярных и низкоиндексных гранях монокристаллов. Этот подход вполне удовлетворителен для задачи о коррозионном ингибировании, так как образующиеся на поверхности кристалла пленки двумерны и отвечают условию о дофазовом выделении. Так, на ГЦК-кристалле в условиях моноэпитаксии (когерентное продолжение решетки твердой фазы в раствор) при значениях параметра Джексона–Темкина $\beta_{JT} = 0.5E_b/kT = 0.3$ (при росте кристаллов из раствора $\Delta \mu \simeq 0.01kT$) скорость образования новой фазы существенно зависит от ретикулярной плотности грани.^{92, 93} На наиболее плотноупакованной грани (111) она ниже, чем на «рыхлой» грани (110) ГЦК-кристалла. По Гилмеру^{5, 6}, это следует уже из простых геометрических соображений: на грани (111) ГЦК-кристалла адсорбированный атом связан с тремя атомами подложки, на плоскости (001) — с четырьмя, а на (011) — с пятью, т.е. обратный процесс (растворение) на плотноупакованной грани (111) ГЦК-кристалла не будет осуществляться так же легко, как на «рыхлой» грани (110).

IV. Модели молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики (МД) меньше распространен по сравнению с методом МК. Оба метода дают информацию о структуре сопрягающихся в электролитах фаз; получить такие сведения статистическими методами невозможно. Основу техники метода МД составляют расчеты траекторий для отдельных адсорбированных частиц на поверхности кристалла и для групп взаимодействующих атомов. Расчет новых позиций, которые занимают передвигающиеся по поверхности кристалла частицы, ведется с помощью классических уравнений движения. Используются парные потенциалы (2b); для плотноупакованных структур чаще других

применяется суммированный для всех пар атомов потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \sum_{i < j} U(r_{ij}) = \sum_{i < j} 4E_L \left[\left(\frac{B_a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (38)$$

здесь $r_{ij} > 2.5(C_{lat}, B_a)$. Если $r_{ij} \leq 2.5(C_{lat}, B_a)$, потенциал (38) при решении электрохимических задач усложняют^{109, 110} введением кулоновской поправки

$$\sum_{i < j} U(r_{ij}) = \sum_{i < j} 4E_L \left[\left(\frac{B_a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{C_{lat}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{n_i n_j |e^-|^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}}.$$

Для рыхлых структур используют потенциал Стиллинджера – Вебера (СВ),¹¹¹ учитывающий трехчастичные взаимодействия. Потенциал СВ для триплета атомов (i, j, k) при условии $B_a = C_{lat}$ имеет форму¹¹²

$$U_{СВ}(r_{ijk}) = f\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)f\left(\frac{r_{ik}}{\sigma}\right)\left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3}\right)^2.$$

В этом выражении сглаживающая непараметризованная функция $f(r/\sigma)$, единая для малых межатомных расстояний r , стремится к нулю при $r \rightarrow 1.8\sigma$, θ_{ijk} — внутренний угол триплета.

Коэффициент диффузии адсорбированных частиц по поверхности кристалла рассчитывается по соотношению Эйнштейна

$$D_{ПВ} = \frac{\{ \langle [\vec{R}_i''(t_2) - \vec{R}_i''(t_1)]^2 \rangle_i \}_c}{4(t_2 - t_1)},$$

где $\vec{R}_i''(t_1)$ и $\vec{R}_i''(t_2)$ — радиусы-векторы i -х поверхностных адсорбированных частиц ПАВ в моменты времени t_1 и t_2 после достижения равновесного состояния ($\vec{R}_i'' = (x_i, y_i)$ — проекция вектора на 2D-поверхность кристалла); скобки $\langle \dots \rangle_i$ и $\{ \dots \}_c$ означают статистическое усреднение по всем i -частицам (на поверхности и внутри объема 3D-слоя на межфазной границе металл–электролит). В равновесное положение на поверхности кристалла диффундирующая частица ПАВ попадает, преодолевая квазистабильные мостиковые позиции. Преодоление происходит за счет термической активации. Минимальный преодолеваемый путь l_{min} по поверхности кристалла с поверхностной концентрацией активных узлов решетки N_s ($10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-2}$ для кубических кристаллов) регулируется известным «соотношением направленного движения коммивояжера»

$$l_{min} = \frac{1}{N_s} + \frac{1}{L_l} \frac{2[P_a(n, E) - 1]}{N_s^2},$$

здесь L_l — характерный размер квадратной решетки субстрата, $P_a(n, E)$ — вероятность заполнения узла i -й адсорбируемой частицей ПАВ.

Приведенные выше соотношения для $D_{ПВ}$ и l_{min} справедливы также в условиях самодиффузии адсорбированных частиц металлического кристалла по его поверхности. Адсорбированные частицы ПАВ (в том числе и крупные органические молекулы) могут образовывать «сшитые» с приповерхностным слоем металла структуры. Расчет высоты поверхностных барьеров методом МД при внедрении частиц ПАВ в тонкие каналы (поры) металлического адсорбента позволяет оценивать величину стерического фактора.¹¹³ Собственно поверхностный слой в рамках метода МД рассматривается как несоразмерный «сшитый» адсорбционный слой частиц одного сорта с атомами кристалла.

В конечном итоге метод МД определяет позицию поверхностной адсорбированной частицы с локальным минимумом потенциальной энергии. По одному из каналов процесса формирования адсорбционных слоев минимизация энергии как функции положения адсорбированной частицы идет

путем термической активации. Повышение температуры ускоряет достижение низкоэнтропийного состояния ПАВ (самоорганизации) на поверхности кристалла. Компьютерное моделирование методом МД показало,¹¹⁴ что в области температур, близких к температуре плавления, несоразмерные и адсорбированные слои ПАВ переходят в особое состояние, предшествующее плавлению. В этом случае в аррениусовское соотношение для коэффициента диффузии необходимо ввести поправку на притяжение частиц — $\Delta E_{attr}(T, \theta_{ПВ})$

$$D_{ПВ}(T) = D_0 \exp \left\{ \frac{-[E_a + \Delta E_{attr}(T, \theta_{ПВ})]}{kT} \right\},$$

аналогичную поправку Фрумкина²⁰ при описании адсорбции в двойном электрическом слое. Величина $\Delta E_{attr}(T, \theta_{ПВ})$ зависит от степени покрытия поверхности кристалла частицами ПАВ и от силы взаимодействия этих частиц между собой.

Сочетание методов МД и МК дает возможность выделить собственно фазовый переход первого рода,¹¹⁵ а также процессы быстрого, но непрерывного изменения измеряемых физических величин. Последнее особенно важно при моделировании несоразмерных слоев ПАВ на поверхностях кристаллов, находящихся в электрохимическом контакте с электролитом. Компьютерное моделирование методом МК (с применением потенциала Леннарда-Джонса) приповерхностного слоя грани (100) ГЦК-кристалла показало,¹¹⁶ что температура несоразмерного первого поверхностного слоя атомов ниже, чем слоев в объеме кристалла. Несоразмерные адсорбционные слои, таким образом, стабилизируют, «затормаживают» приповерхностные слои кристалла, увеличивая его динамическую устойчивость в агрессивной среде.

Метод МД активно используется для описания движения легких частиц (в частности, водорода¹¹⁷) на поверхности и внутри металлического кристалла.¹¹⁸ Диффузия водорода по поверхности кристалла моделируется методом МД с учетом ретикулярной плотности приповерхностных слоев металла.¹¹⁹ Установлено, что на поверхности кристалла легкие частицы ПАВ быстро формируют соразмерные и несоразмерные фазы. На первом этапе, как показывает моделирование методом МД,¹²⁰ возникают несоразмерные островки частиц, отвечающие VW-модели (см. рис. 3). Внутри кристалла атомы водорода, попадающие в металл в результате электрохимического процесса, занимают тетраэдрические октаэдрические междоузлия. Сравнение результатов, полученных в моделях решеточного газа, с данными метода МД,^{121, 122} позволяет надежно идентифицировать топологию водорода, абсорбированного кристаллом.

Подавляющее число (95%) прыжков атомов из одного междоузлия в другое внутри кристалла осуществляется некоррелированным броуновским путем. На поверхности насыщенного водородом металла, напротив, передвижение адсорбированного водорода идет направленным (коррелированным с поверхностью потенциальной энергии) образом вдоль дна долин потенциального рельефа, и для компьютерного описания этого процесса практически всегда используется модель решеточного газа, вычисления в рамках которой ведут с помощью метода МК.¹²³

Водород, поглощенный металлическим кристаллом, изменяет иерархию внутренних дефектов различной размерности, особенно вблизи межфазных границ.^{123–125} 2D-Модели внешних и внутренних поверхностей раздела поликристаллов, сформированных в виде решетки совпадающих узлов либо плотноупакованных шестиугольников, используются для описания изменений макроскопических характеристик деформации, эволюции дислокационных ансамблей в терминах модели монокристаллических ступеней Френкеля–Конторовой.^{126–128} Компьютерное моделирование дислокационных перестроений на поверхности металла в

3D-варианте и оценка топологии электрической картины процесса¹²⁹ позволяют прогнозировать адсорбционное заполнение не только сингулярных, но и диффузных поверхностей.

Парные потенциалы, применяемые в технике компьютерного моделирования методом МД, относительно просты. Например, для описания поведения водорода в палладии используются потенциалы:¹²¹

$$U_{\text{Pd-Pd}}(r) = \begin{cases} \sum_{S=0}^6 K_S r^S, & r < r_0 \\ 0 & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (39)$$

$$U_{\text{Pd-H}}(r) = \begin{cases} K_S \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), & r < r_1 \\ 0, & r \geq r_1 \end{cases},$$

$$U_{\text{H-H}}(r) = U_{\text{Pd-H}}(r),$$

где K_S — объемный коэффициент, характеризующий высоту энергетического барьера (при прохождении его атомом водорода) поверхностного Pd-кластера (до шести атомов Pd); r — радиус междоузлия (поры), r_0 — радиус «отрезания» поры при образовании 2D-решетки поверхностных атомов Pd; r_1 — радиус адсорбированного атома водорода (он меньше радиуса атома водорода $r_{\text{H}} = 0.46$ нм и зависит от природы металла-адсорбента); константы для палладия: $\rho = 0.05$ нм, $r_1 = 0.38$ нм, $K_S = 15.3$ эВ.

Метод МД успешно используется для моделирования соадсорбции халькофильных частиц на поверхностях монокристаллов переходных металлов,^{128–130} он также удобен для моделирования межфазной границы вода/металл.¹³¹ В ранних работах решеточные 3D-модели адсорбции H_2O на гомогенной поверхности металла (Hg) рассчитывались методом МК с помощью асимметричных многочастичных парных потенциалов.^{132–134} Все расчетные модели базировались на представлениях Гуи – Чепмена о структуре двойного слоя. В аналитической форме парные потенциалы для системы вода – платина записываются в следующем виде:

$$U_{\text{H}_2\text{O-Pt}} = U_{\text{O-Pt}}(r_{\text{O-Pt}}, \vec{R}_{\text{O-Pt}}) + U_{\text{H-Pt}}(r_{\text{H-Pt}}, \vec{R}_{\text{H-Pt}}) + U_{\text{H-Pt}}(r_{\text{H}_b\text{-Pt}}), \quad (40)$$

где $U_{\text{O-Pt}} = [1894 \exp(-1.1004r) -$

$$-1886.3 \exp(-1.0966r)]f(\vec{R}) + 10^6 \exp(-5.3568r)[1 - f(\vec{R})],$$

$$U_{\text{H-Pt}} = 1.7142 \exp(-1.2777r),$$

здесь $f(\vec{R}) = \exp(-0.5208\vec{R}^2)$, r — расстояние между адсорбционными ячейками на поверхности металла (радиус поры), $\vec{R}$ — длина проекции вектора смещения адсорбированной молекулы H_2O на поверхность металла; $\vec{R}$ и r выражены в нм, а значения потенциалов в эВ. В адсорбированных слоях воды на сингулярных гранях кристаллов наблюдалась периодическая структура с определенным периодом осцилляции. Величина энергии взаимодействия $E_b \equiv U_{\text{H}_2\text{O-M}}$ для контактов вода – металл составляет, кДж·моль⁻¹: 51.1 (Al), 33.7 (Ni), 36.6 (Cu). По результатам моделирования методом МД¹³¹ можно предложить четыре основные конфигурации расположения молекулы воды на идеальной «желе-поверхности» металла (рис. 10), мало отличающиеся от расположения в известной модели Окамото,¹³⁵ в которой угол наклона молекул, ориентированных «кислородным концом» к поверхности кристалла воды, составляет 10–35°.

Представление этого процесса в модели Изинга указывает на формирование периодических поверхностных низкоэнтропийных структур воды¹³⁶ (рис. 11). На ступенчатых поверхностях кристаллов образуются структуры воды с определенной фрактальной размерностью.¹²⁴

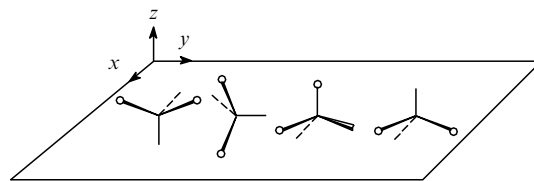


Рис. 10. Варианты расположения адсорбированных молекул воды на идеальной поверхности металла (по результатам МД-метода).

В работе³¹ показано, что молекулы воды вытесняются с «рыхлых» ступеней на плотноупакованные террасы активными частицами HSO_4^- или SO_4^{2-} , обладающими большей поверхностью, а часть молекул воды переходит во второй адсорбционный слой.

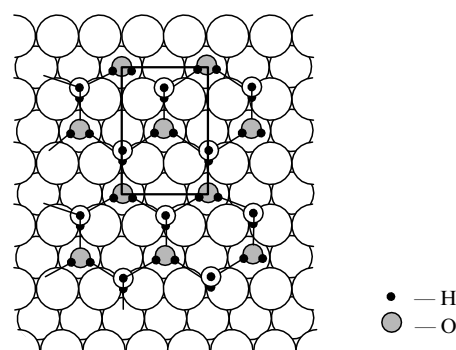


Рис. 11. Схематическая кристаллографическая модель адсорбированной воды на поверхности (110) ГЦК-кристалла.

V. Заключение

Физико-химические картины, полученные с помощью компьютерного моделирования коррозионно-электрохимических процессов на межфазной границе металл – электролит, удовлетворительно отражают многие стороны этих сложных явлений. Используемые в настоящее время компьютерные модели обладают хорошей предсказательностью. При многих недостатках модельных гамильтонианов для рассматриваемых систем учет основных физических принципов реакций кристаллизации – декристаллизации дает возможность определять типы наиболее стойких в агрессивных средах материалов, получать информацию о кинетике коррозионно-электрохимического процесса, предсказывать характер ожидаемых разрушений металла и структуру формирующегося гальванического покрытия.

Основное направление работ по компьютерному моделированию электрохимических процессов вне зависимости от техники моделирования связано с описанием фазовых переходов коллективного характера. Быстродействие и объем памяти современных компьютеров позволяют учитывать не только поведение единичных частиц в ансамбле (ближайшем окружении), эволюцию ансамблей (кластеров) в трансляционно инвариантных структурах на поверхности, но и перенос массы и заряда вещества в непрерывной среде. Поэтому компьютерное описание поведения соразмерных (плавающих) и несоизмерных (сшитых) адсорбционных слоев базируется на нелинейных соотношениях, в которых учитывается волновой характер процессов в этих слоях. Одной из особенностей компьютерного моделирования является учет коррелированных движений адсорбированных частиц по поверхности кристалла при образовании определенных структур адсорбционных слоев с фрактальной размерно-

стью, а также при индуцированной адсорбцией перестройке (фазовых переходах второго рода) в приповерхностном слое кристалла. Можно предположить, что развитие математического аппарата, появление вычислительной техники нового поколения позволят моделировать кооперативное поведение резонансно сшитых двойных электрических слоев со стороны кристалла и со стороны электролита (двойного плоскопараллельного конденсатора Фрумкина).

Литература

1. Х.Гулд, Я.Тобочник. *Компьютерное моделирование в физике. Ч. 1, 2*. Мир, Москва, 1990
2. Р.Н.Куклин. *Электрохимия*, **32**, 663 (1996)
3. *Corrosion Mechanism in Theory and Practice* (Eds P.Marcus, J.Oudar). Marcel Dekker, New York, 1995
4. R.J.Gaylord, P.R.Wellin. *Computer Simulation with Mathematics*, Springer-Verlag, Berlin, 1995
5. Дж.Гилмер. *Успехи физ. наук*, **135**, 317 (1981)
6. G.H.Gilmer, K.A.Jackson. In *Crystal Growth and Materials*. (Eds E.Kaldis, H.J.Scheel). North-Holland, Amsterdam, 1976. P. 80
7. M.Holzer, M.Wortis. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **10**, 11044 (1982)
8. Б.К.Вайнштейн. *Современная кристаллография. Т. 1*. Наука, Москва, 1979
9. Н.Ашкрофт, Н.Мермин. *Физика твердого тела. Т. 1, 2*. Мир, Москва, 1979
10. E.Leiva, W.Schmickler. *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 309 (1996)
11. B.Scharifker. *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 225 (1982)
12. В.М.Жарков. *Теорет. и мат. физика*, **90**, 75 (1992)
13. T.Kohonen. *Self-Organizing Maps*. Springer-Verlag, Berlin, 1995
14. *On Self-Organization*. (Eds R.K.Mishra, D.Maab, E.Zwierlein). Springer-Verlag, Berlin, 1994
15. М.Н.Рахлевская, Н.А.Окишева, А.М.Толмачева, О.И.Трубников. *Журн. физ. химии*, **70**, 2048 (1996)
16. Г.В.Халдеев. *Ингибирование растворения металлов*. Наука, Москва, 1993
17. W.Heitler, F.London. *Z. Physik*, **44**, 455 (1927)
18. D.P.Woodruff, T.A.Delchar. *Modern Techniques in Surface Science*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986
19. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. (Eds G.D.Parfitt, C.H.Rochester). Academic Press, New York; London, 1983
20. А.Н.Фрумкин. *Потенциалы нулевого заряда*. Наука, Москва, 1982
21. M.N.Hölzle, Th.Wandlowski, D.M.Kolb. *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 271 (1995)
22. Th.Wandlowski, D.Lampner, S.M.Lindsay. *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 215 (1996)
23. А.А.Чернов. In *Surface Science Lectures on Basic Concepts and Applications*. (Eds F.A.Ponce, M.Cardona). Springer-Verlag, Berlin, 1994
24. J.N.Harding. *Philos. Trans. R. Soc., London. A*, **341**, 283 (1992)
25. В.А.Петровский. *Кристаллография*, **38**, 170 (1993)
26. J.M.Anderson. *Mathematics for Quantum Chemistry*. Benjamin, New York, 1966
27. K.Binder, D.P.Landau. *Mol. Surface Interact.*, **1**, 91 (1989)
28. T.Morita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 2694 (1992)
29. J.V.Andersen, O.G.Mouritsen. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **45**, R5331 (1992)
30. J.A.Switzer, K.G.Sheppard. *Interface. The Electrochem. Soc.*, **4**, (2), 26 (1995)
31. J.Inukai, S.Sagita, K.Itaga. *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 159 (1996)
32. I.Jäger. *Surface Sci.*, **233**, 308 (1990)
33. S.R.Bare, G.A.Somorjai. *Surface Chemistry*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1988
34. Ю.М.Полукаров. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы*. Химия, Москва, 1985. С. 107
35. Л.М.Ягодкина, Г.В.Халдеев. *Вест. Пермск. ун-та. Сер. хим.*, **1**, 8 (1996)
36. S.Novak, R.Hrach. *Int. J. Electron.*, **73**, 969 (1992)
37. Б.Ш.Галимов. *Журн. физ. химии*, **69**, 1260 (1995)
38. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **28**, 2156 (1992)
39. Y.Saito, T.Ueta. *J. Cryst. Growth*, **99**, 171 (1990)
40. В.П.Жданов, К.И.Замараев. *Успехи физ. наук*, **149**, 635 (1986)
41. В.П.Жданов. *Элементарные физико-химические процессы на поверхности*. Наука, Новосибирск, 1988
42. А.А.Kornyshev, W.Schmickler. *J. Electroanal. Chem.*, **185**, 253 (1985)
43. А.И.Волокитин. *Поверхность*, (12), 127 (1985)
44. V.Zubkus, A.Vlasova, E.Tornau. *Surface Sci.*, **215**, 47 (1989)
45. Ю.К.Товбин. *Журн. физ. химии*, **69**, 214 (1995)
46. Я.И.Френкель. *Введение в теорию металлов*. Наука, Ленинград, 1972
47. T.V.Albano, K.Binder, D.W.Heerman, W.Paul. *Surface Sci.*, **223**, 151 (1989)
48. N.Hoshi, T.Suzuki, Y.Hori. *Electrochim. Acta*, **41**, 1647 (1996)
49. В.В.Воронков. *Поверхность*, (3), 23 (1994)
50. Е.Б.Трейвус, А.А.Книзель. *Поверхность*, (10–11), 21 (1992)
51. О.М.Браун, В.К.Медведев. *Успехи физ. наук*, **157**, 631 (1989)
52. В.И.Фистуль. *Физика и химия твердого тела. Т. 1*. Металлургия, Москва, 1995
53. Л.Т.Чаддертон. *Поверхность*, (3), 5 (1993)
54. *Fermi Surface Effects*. (Eds J.Kondo, A.Yoshimori). Springer-Verlag, Berlin, 1988
55. R.Hubbard. *Phys. Rev. B, Solid State, Ser. 3*, **3**, 4160 (1971)
56. M.Posselt, J.P.Biersack. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.*, **64**, 706 (1992)
57. К.Сангвал. *Травление кристаллов*. Мир, Москва, 1990
58. В.С.Крылов, Б.Б.Дамаскин, В.А.Кириянов. *Успехи химии*, **55**, 1258 (1986)
59. С.М.Ермаков, Г.А.Михайлов. *Курс статистического моделирования*. Наука, Москва, 1976
60. К.-С.Lee. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **23**, 2087 (1990)
61. I.S.Graham, M.Grant. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **25**, L1195 (1992)
62. А.И.Русанов, В.А.Прохоров. *Межфазная тензиометрия*. Химия, С.-Петербург, 1994
63. А.М.Бродский, В.П.Рейнхардт. *Электрохимия*, **31**, 897 (1995)
64. Ю.К.Братухин, С.О.Макаров. *Межфазная конвекция*. Изд-во Пермск. ун-та, Пермь, 1994
65. Г.В.Дубровский. *Поверхность*, (3), 29 (1994)
66. G.Driesen, K.W.Kehr, D.Richter. *Z. Phys. Chem.*, **163**, 411 (1989)
67. G.Estiu, S.Malendes, E.A.Castro, A.J.Arvia. *J. Electroanal. Chem.*, **283**, 303 (1990)
68. J.P.Coulomb. *Phase Transit. B*, **30**, 69 (1991)
69. Л.Л.Эдельштейн, И.И.Шейхет, В.Н.Левчук, В.В.Экилик, В.Я.Симкин. *Электрохимия*, **25**, 244 (1989)
70. L.Edelstein, I.Sheykhet, V.Ekilik, B.Simkin. *J. Mol. Liq.*, **44**, 259 (1990)
71. B.Svensson, B.Jönsson, C.E.Woodward. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2105 (1990)
72. Ю.Г.Бушуев, А.К.Лященко. *Журн. физ. химии*, **69**, 38 (1995)
73. T.J.Cotler, M.S.Barnes, M.E.Elta. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B6**, 542 (1988)
74. G.I.Jones, I.H.Onnferlo, D.P.Woodruff, B.N.Holland. *Surface Sci.*, **147**, 1 (1984)
75. R.C.Salvarezza, C.A.Alonso, J.M.Vara, E.Albano, H.O.Martin, J.A.Arvia. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 12502 (1990)
76. C.S.Kohli, M.B.Ives. *J. Cryst. Growth*, **16**, 123 (1972)
77. Т.Тоффолли, Н.Марголюс. *Машины клеточных автоматов*. Мир, Москва, 1991
78. J.Mai, W.Von Niessen. *Chem. Phys.*, **165**, 57 (1992)
79. О.Б.Лыкова. *Журн. физ. химии*, **69**, 44 (1995)
80. F.B.Pedersen, P.C.Hemmer. *Apk. Fys. Semin. Trondheim*, (21), 1 (1992)
81. G.V.Khaldeev. In *Proceedings Congress EUROCORR-96*. Nice, 1996. VIII OR 15-1-4
82. И.М.Новосельский, И.Н.Максимюк. В кн. *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах*. Изд-во Тартуск. ун-та, Тарту, 1988. С. 288
83. С.Н.Петров, А.Н.Васянин, Г.В.Халдеев. В кн. *Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материалождении*. Изд-во Моск. ун-та, Москва, 1997. С. 74
84. A.V.Vvedenski, J.K.Marshakov. *Electrochim. Acta*, **36**, 905 (1991)
85. S.Qian, R.C.Newman, R.A.Gobits, K.Sieradzki. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 435 (1990)

86. F.J.Humphreys. *Mater. Sci. Technol.*, **8**, 135 (1992)
87. E.Chason, J.Y.Tsao. *Surface Sci.*, **234**, 361 (1990)
88. H.Ch.Kang, W.H.Weinberg. *Accounts. Chem. Res.*, **25**, 253 (1992)
89. A.K.Myers-Beaghton, D.D.Vvedensky. *Surface Sci.*, **232**, 161 (1990)
90. О.П.Пчеляков, З.Ш.Яновицкий, И.П.Рыженков, М.И.Катков, И.Г.Неизвестный. *Поверхность*, (5), 20 (1996)
91. Л.Н.Александров, Р.В.Бочкова, А.И.Коган, Н.П.Тихонова. *Моделирование роста и легирования полупроводниковых пленок методом Монте-Карло*. Наука, Новосибирск, 1991
92. W.Obretenov, V.Bostanov, E.Budevski, R.G.Barradas, T.J.Van der Noot. *Electrochim. Acta*, **31**, 753 (1986)
93. W.Obretenov. *Electrochim. Acta*, **33**, 487 (1988)
94. Ю.Д.Гамбург. *Электрохимия*, **30**, 266 (1996)
95. Н.А.Костин, О.В.Лабяк. *Электрохимия*, **31**, 510 (1995)
96. К.М.Горбунова, Ю.М.Полукаров. В кн. *Итоги науки и техники. Электрохимия*, ВИНТИ, Москва, 1966. С. 59
97. A.Schmidt. *J. Comput. Phys.*, **125**, 293 (1996)
98. P.R.Ten Wolde, M.Ruiz-Montero, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **104**, 9932 (1996)
99. J.A.C.Gallas, H.J.Herrman, Th.Pöschel, S.Sokolowski. *J. Stat. Phys.*, **82**, 443 (1996)
100. В.В.Поветкин, Н.В.Подборнов, И.А.Иванова. *Металлы*, (3), 136 (1996)
101. N.Giordano, B.Aufray. *Surface Sci.*, **352–354**, 280 (1996)
102. D.D.Vvedensky, S.Clarke, K.J.Hugill. *J. Cryst. Growth*, **99**, 54 (1990)
103. Е.Б.Трейвус. *Кинетика роста и растворения кристаллов*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1979
104. Г.В.Халдеев, В.В.Камелин. *Успехи химии*, **61**, 1623 (1992)
105. G.V.Khaldeev, H.V.Kuznetsova. *Corrosion*, **51**, 528 (1995)
106. Г.В.Халдеев. *Успехи химии*, **63**, 1045 (1994)
107. J.I.Chabat. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 845 (1985)
108. D.Norlander, S.Holmström. *Surface Sci.*, **159**, 443 (1985)
109. S.J.Klatte, Th.L.Beck. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16024 (1995)
110. D.J.Tobias, M.L.Klein. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6637 (1996)
111. G.H.Gilmer, M.H.Grabow, A.F.Barrer. *Mater. Sci. Eng. B*, **6**, 101 (1990)
112. F.H.Stillinger, T.A.Weber. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **31**, 5262 (1985)
113. D.M.Ford, E.D.Glandt. *J. Membr. Sci.*, **107**, 47 (1995)
114. S.M.Pair, S.Das Sarma. *Surface Sci.*, **208**, L53 (1989)
115. A.Hüller. *Z. Phys. B*, **88**, 79 (1992)
116. J.P.Van der Eerden, H.J.E.Knops, A.Roos. *J. Chem. Phys.*, **96**, 714 (1992)
117. J.W.Culvahouse, P.M.Richards. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **38**, 10020 (1988)
118. А.Н.Вараксин, Б.Г.Полосухин, В.С.Козычев. *Докл. АН СССР*, **308**, 98 (1989)
119. G.Wahnström. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 401 (1989)
120. J.E.Black, A.Jansen. *Surface Sci.*, **217**, 199 (1989)
121. E.Solomons. *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 845 (1990)
122. K.Imai, M.Nakajima, M.Ogawa, K.Kadama. In *Annual Reviews of the Institute of Plasma Physics. Nagoya University*. Nagoya, 1990. P. 157
123. G.Driesen, K.W.Kehr. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **39**, 8132 (1989)
124. Г.В.Халдеев. *Структурная коррозия металлов*. Изд-во Пермск. ун-та, Пермь, 1994
125. Г.В.Халдеев, А.Б.Волынец. *Изв. АН СССР, Металлы*, (3), 134 (1984)
126. А.Б.Волынец. *Наследственная механика дислокационных ансамблей. Компьютерные модели и эксперимент*. Изд-во Иркутск. ун-та, Иркутск, 1990
127. А.Г.Макеев. *Мат. моделирование*, **8**, 115 (1996)
128. J.Peplovski, D.L.Thompson, L.M.Raff. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8538 (1992)
129. A.B.Volyntsev, A.N.Shilov. *Phys. Status Solidi A*, **154**, 559 (1996)
130. O.Tyupkina. *Z. Met.kd.*, **83**, 871 (1992)
131. E.Spohr. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6171 (1989)
132. G.Alossi, R.Guidelli. *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 259 (1989)
133. F.H.Stillinger, A.Rahman. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545 (1974)
134. A.Rahman, F.H.Stillinger. *J. Chem. Phys.*, **57**, 3336 (1971)
135. G.Okamoto, T.Shibata. *Corros. Sci.*, **10**, 371 (1970)
136. K.Bange, D.E.Grider, T.E.Madey, I.K.Sass. *Surface Sci.*, **136**, 38 (1984)

COMPUTER SIMULATION OF THE ELECTROCHEMICAL PROCESSES ON THE INTERPHASES

G.V. Khaldeev, S.N. Petrov

A.M.Gorky Perm State University, Department of Chemistry
15, ul. Bukireva, 614600 Perm, Russian Federation, Fax +7(342)233–8014

The main problems of the computer simulation of mass and charge transfer in electrochemical processes of electrocrystallisation and corrosion of metals have been analysed. Three main approaches to the modelling of electrochemical problems: the model of lattice gas (Ising model), methods of molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) have been considered. The basic correlations used in simulation technique as well as some examples of the modelling of certain systems have been presented.

Bibliography — 136 references.

Received 21st January 1997