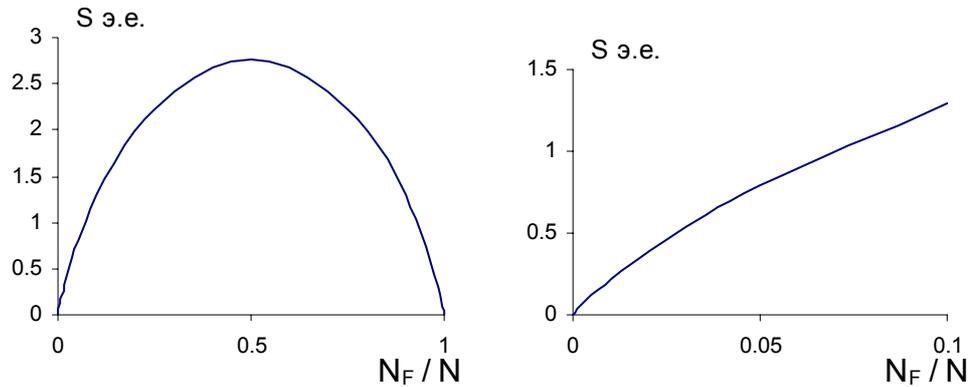




число дефектов мало. В идеальном кристалла дефектов нет и  $S_{\text{конф}} = 0$ . При высоких  $T$  может быть вклад в



энтропию порядка 1 э.е.

Изменение энергии при образовании дефектов равно

$$\Delta G = G(N_F) - G(0) = N_F g_F - TS_K = -G(0) + N_F g_F -$$

$kT[N \ln N - (N - N_F) \ln(N - N_F) - 2N_F \ln N_F + N' \ln N' - (N' - N_F) \ln(N' - N_F)]$  и поскольку  
равновесному значению дефектов соответствует минимум  $G$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial N_F} \right)_{p,T,N} = 0 = g_F - kT[\ln(N - N_F) - 2 \ln N_F + \ln(N' - N_F)] =$$

$g_F + kT \ln \frac{N_F}{N - N_F} \frac{N_F}{N' - N_F}$ . Отсюда, считая  $N_F \ll N$  и  $N'$ , получим важное соотношение:

$$\frac{N_F}{N} \frac{N_F}{N'} = e^{-g_F/kT}. \text{ Определяя в опытах число дефектов, можем рассчитать константу равновесия и}$$

следовательно свободную энергию, а по температурной зависимости  $\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{h_F}{kT^2}$  - энтальпию ( $h_F$ ) и

энтропию образования дефектов.

Как показывают опыты и расчеты, число дефектов при не очень высоких температурах также не велико, поэтому можно пренебречь изменением энтропии кристалла, мал вклад и конфигурационной энтропии.

Изменение энтропии связано с изменением колебательных сумм по состояниям:  $\Delta S_F / k \approx f$ , где  $f$  связана с отношением колебательных сумм по состояниям кристалла (без члена, связанного с нулевым уровнем):  $f = (q' / q)^n$ , где  $n$  - координационное число или число типов колебаний.

Так как температура образования заметного количества дефектов обычно велика, то после разложения экспоненты в ряд в первом приближении  $f = (v / v')^n$ , где  $v$  и  $v'$  - частоты колебаний в идеальном и дефектном кристаллах. Изменение частот может быть достаточно заметным: в германии и теллуре, например, почти в два раза (1,9 и 1,7) уменьшается частота колебаний вблизи вакансии. Но в сульфиде свинца вакансии серы увеличивает, а свинца уменьшает частоту колебания. Т.е. пренебрежение изменением энтропии в смешанных кристаллах, как правило, даст небольшую ошибку. Тогда считаем  $g_F \approx E_F$ .

И дефект по Френкелю:  $N_F = (NN')^{1/2} \exp(-E_F / 2kT)$ .

Для образования дефектов по Шоттки число вакансий каждого типа определяется аналогичным образом:  $N_S = N \exp(-E_S / 2kT)$ ,  $E_S$  - энергия образования пары.

Так для NaCl (500 °C): энергия образования дефекта одно заряда

$$E_S / 2 = 0,5(E^+ + E^- - E_{2i}) = 0,5(4,62 + 5,18 - 7,94) = 0,93 \text{ эВ. } E^+ \text{ - энергия удаления } +, \text{ а } E^- \text{ - удаления } -, E_{2i} \text{ - энергия решетки, отнесенная к паре ионов.}$$

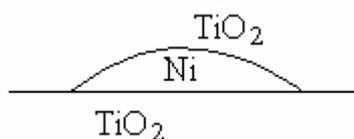
Дефектов обычно мало, так энергия вакансии в меди  $\approx 1$  эВ, межузельного катиона 3 эВ и при температуре около 1000 К вакансий будет около  $10^{-4}$ , межузельных  $1 \cdot 10^{-11}$ . Для сравнения энергия тепловых колебаний 0,12 эВ.

	Cu	E =	110 кДж/ моль	SrF <sub>2</sub>	E =	61,75 кДж/ моль
	$N_{\text{вак}} / N$	S конф. э. е.		$N_{\text{вак}} / N$	S конф. э. е.	
T = 500 К	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$		$6 \cdot 10^{-4}$	0,02	
T = 1000 К	$1,34 \cdot 10^{-3}$	0,04		0,024	0,46	

Но важна роль этих состояний в химии поверхности, катализе. Число дефектов определяет ионную проводимость. На поверхности  $10^{15}$  центров/см<sup>2</sup>, т.е. доля центров-дефектов на поверхности может быть достаточно большой.

Помимо этого возможно образование нестехиометрических соединений за счет равновесия твердого тела с паром. Так оксид титана обедняется кислородом и получаем формулу  $TiO_{2-x}$ . Проблема дальтонилов и

беротоллидов. На поверхности возможна миграция атомов и молекул. Например на поверхность кластера никеля, образованного на поверхности оксида титана выходят молекулы  $TiO_2$ .



### Кооперативные явления

Если решетка состоит из частиц А и В (но не ионов), то в равновесном состоянии возможны различные расположения частиц в решетке (конечно при синтезе можно получить и неравновесную структуру):



Если энергии парных взаимодействий А-В, А-А и В-В одинаковы, то будет случайное расположение (а). Если А-В более выгодно, то будет суперструктура (б). Собственно случай ионных кристаллов. Такую структуру система имеет при  $T = 0$ , а выше будут тепловые дефекты. Образуются как бы две подрешетки. Если взаимодействия А - А и В - В более выгодны, чем А - В реализуется случай (в). Структура выделения. Система будет при понижении  $T$  легко расслаиваться. Обычно существуют структуры (б) - CuZn, антиферромагнетики: противоположная ориентация спинов, и (в) - ферромагнетики: параллельная ориентация спинов. Такие процессы образования определенной ориентации называют кооперативными явлениями. Используют при рассмотрении свойств и поведения сплавов, адсорбции, катализа, полимеризации.

Для оценки термодинамической вероятности определенного типа структуры рассмотрим энергию взаимодействия  $U = N_{AA}u_{AA} + N_{VV}u_{VV} + N_{AB}u_{AB}$ . Введем

$\omega = u_{AB} - 0,5(u_{AA} + u_{VV})$  - энергию взаимодействия. Если  $\omega < 0$  (т.е.  $u_{AB} < u_{AA} + u_{VV}$ ), то выгодно образование смешанных пар (А-В). Если  $\omega > 0$ , то выгодно образование пар А-А и В-В. Сумма по состояниям системы (поскольку колебания атомов А и В считаем независимыми от соседей) равна  $Z = Z_{кол} Z_{конф} =$

$$Z_{конф} = \sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right). U_i - \text{потенциальная энергия системы в } i - \text{конфигурации. От конфигурации будет зависеть}$$

и энтропия системы. Решается достаточно просто для одномерных кристаллов, уже двумерные структуры анализировать сложно.

### Изотермы адсорбции.

Рассмотрим адсорбционный процесс  $A_g + S_0 \leftrightarrow AS$ . Такое равновесие дает нам ограничения модели: молекула адсорбируется только на свободных центрах  $S_0$  и занимает при этом 1 центр, адсорбция мономолекулярна и нет поверхностной подвижности. Константа адсорбционного равновесия  $K = c_a / (c_g c_s)$ , где  $c_a = N_a / S$  - число адсорбированных на единице поверхности (S) молекул,  $c_g = N_g / V$  - число молекул в единице объема,  $c_s = N_s / S$  - число свободных центров поверхности. Выражая константу равновесия через суммы по

состояниям, получим  $K = \frac{Q_a'}{Q_g' Q_s'}$ , где  $Q_i'$  - полные суммы по состояниям. Если исключить энергии нулевых

колебаний и отнести сумму по состояниям газа к единице объема, то получим выражение для константы равновесия адсорбции  $K = \frac{Q_a}{q_g q_s} e^{\lambda/RT}$ , где  $q_s = Q_s / V$  и  $\lambda$  - теплота адсорбции. Будем считать газ идеальным, тогда

$p = kTc_g$ , а суммы по состояниям твердого тела обычно близки единице. Тогда получаем выражение

$$\frac{c_a}{c_s} = \frac{p}{kT} \frac{Q_a}{q_g} e^{\lambda/RT}. \text{ Введем степень заполнения } \Theta. \text{ При одноцентрковой адсорбции в монослое } c_a = c_{a, \max} \Theta,$$

$c_s = c_{a, \max} - c_a$ . Отсюда  $c_a / c_s = \Theta / (1 - \Theta)$  и путем простых преобразований

$$\Theta = \frac{\frac{p}{kT} \frac{Q_a}{q_g} e^{\lambda/RT}}{1 + \frac{p}{kT} \frac{Q_a}{q_g} e^{\lambda/RT}} = \frac{bp}{1 + bp}, \text{ где } b = \frac{1}{kT} \frac{Q_a}{q_g} e^{\lambda/RT} \text{ и } b_0 = \frac{1}{kT} \frac{Q_a}{q_g}. \text{ Это выражение можно}$$

упростить: при локализованной адсорбции молекула теряет одну поступательную степень свободы, которая заменяется на колебание относительно поверхности. Тогда, полагая все остальные суммы по состояниям

одинаковыми, получим  $b_0 = \frac{1}{kT} \frac{Q_a}{q_g} = \frac{1}{kT} \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2} [1 - \exp(-hv / kT)]}$ .

Теперь, поскольку обычно  $hv / kT$  мала, разлагаем экспоненту в ряд и определим

$$b_0 = \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2} v}. \text{ В области малых заполнений } bp < 1 \text{ и изотерма Лэнгмюра переходит в изотерму Генири:}$$

$$\Theta = \frac{p}{v(2\pi mkT)^{1/2}} e^{\lambda/RT}. \text{ Теперь допустим, что любая налетающая на поверхность молекула адсорбируется.}$$

Тогда количество адсорбированных молекул на единице поверхности будет равно  $\sigma = n \tau$  (формула Де-Бура), где  $n$  - среднее число налетающих на единицу поверхности в единицу времени молекул,  $\tau$  - среднее время жизни молекулы на поверхности. Величину  $n$  можем выразить из закона распределения молекул по скоростям Максвелла-Больцмана, согласно которому

$$\bar{n} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}. \text{ Формула Герца - Кнудсена. Из сопоставления видно, что среднее время жизни молекулы на}$$

$$\text{поверхности } \tau = \frac{1}{v} e^{\lambda/RT} \text{ и } \frac{1}{v} = \tau_0 \approx 10^{-13} \text{ с. Т.е. имеет порядок частоты колебания, что и понятно, т.к.}$$

если энергия связи с поверхностью равна нулю, то колебание сразу приводит к десорбции. Т.е. получили формулу Френкеля:  $\tau = \tau_0 \exp(\lambda / RT)$ . Для нелокализованной адсорбции  $\tau_0 \approx 10^{-16}$  с. При теплоте адсорбции 10 ккал/ моль время жизни молекулы на поверхности составляет  $2,88 \cdot 10^{-6}$  с, а при 20 ккал/ моль уже 83 с. При хемосорбции время жизни резко возрастает. Так при 30 ккал/ моль молекула удерживается на поверхности в течении  $2,39 \cdot 10^9$  с или 75,8 лет - можно дождаться. А теплота адсорбции кислорода на вольфраме равна 147 ккал/ моль и время жизни молекулы на поверхности составит  $4,54 \cdot 10^{96}$  с или  $10^{87}$  столетий. Для поверхностной подвижности Френкелем предложена аналогичная формула  $\tau^s = \tau_0^s \exp(\lambda^s / RT)$ .  $\lambda^s$  - теплота поверхностной подвижности  $1/3$  теплоты адсорбции. Эти соотношения важны для понимания механизмов гетерогенного катализа.