## УДК 536.658

# Диаграммы основных состояний для адсорбции на нанокластерах при учете взаимодействия неближайших соседей\*

В.Н. Удодов<sup>1</sup>, В.М. Базуев<sup>1</sup>, А.Н. Таскин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Хакасский государственнный университет им. Н.Ф. Катанова (Абакан, Россия) <sup>2</sup>Хакасский технический институт Сибирского федерального университета (Абакан, Россия)

# The Ground States Diagrams for Adsorption on Nanoclusters, Taking into Account the Interaction of not Nearest Neighbor

V.N. Udodov<sup>1</sup>, V.M. Bazuev<sup>1</sup>, A.N. Taskin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katanov Khakas State University (Abakan, Russia) <sup>2</sup>Khakas Technical Institute of SFU (Abakan, Russia)

В связи с бурным развитием нанотехнологий и микроэлектроники много внимания уделяется изучению различных адсорбционных процессов. Как правило, адсорбция наблюдается на поверхности кристалла или жидкости, но иногда имеет место и одномерная адсорбция. В частности, особый интерес вызывает вопрос о распределении фаз при адсорбции на атомных цепочках. В статье рассматривается адсорбция атомов одного сорта на цепочке конечного размера при температуре абсолютного нуля в рамках обобщенной модели Изинга с учетом взаимодействия первых и вторых соседей и внешнего поля. В качестве граничных условий выбраны «оборванные концы», что позволяет моделировать процессы на реальной цепочке со свободными концами. Построены диаграммы основных состояний — диаграммы стабильности фаз в координатной плоскости энергетических параметров при температуре абсолютного нуля: по вертикали откладывается энергия взаимодействия ближайших или вторых соседей; по горизонтали — внешнее поле. Расчет диаграмм основных состояний позволяет определить возможные адсорбционные превращения и новые фазы при достаточно низких температурах, а также построить изотерму одномерной адсорбции. Некоторые из рассмотренных фаз уже обнаружены экспериментально.

*Ключевые слова:* адсорбция, диаграммы основных состояний, фазовые переходы, одномерная модель Изинга.

interest. The paper considers adsorption on an atomic chain of finite size at absolute zero temperatures in the framework of the generalized Ising model. The role of the boundary conditions is fulfilled by the "broken ends" of the atomic chain, which makes it possible to model this physical process on a real chain with free ends. The ground states diagrams are plotted — phase stability diagrams in the coordinate plane of the energy parameters at the absolute zero temperature. This makes it possible to determine possible adsorption transformations and new phases at sufficiently low temperatures. Isotherm of onedimensional adsorption is calculated. The Delphi programming language has developed a one-dimensional lattice gas model that is tied to the generalized Ising model, taking into account

In connection with the development of nanotechnology

and microelectronics, much attention is paid to the study

of various adsorption processes. As a rule, adsorption is observed on the surface of a crystal or liquid,

but sometimes one-dimensional adsorption takes place.

In particular, the question of how the phase distribution

passes through adsorption on atomic chains is of particular

a one-dimensional lattice gas model that is tied to the generalized Ising model, taking into account the interaction of the first and second neighbors and the external field. Within the framework of the developed model, adsorption of atoms of one kind on a chain of finite size is considered. The isotherm of one-dimensional adsorption is constructed for absolute zero temperature.

*Key words:* adsorption, diagrams of ground states, phase transitions, one-dimensional Ising model.

DOI 10.14258/izvasu(2018)4-08

<sup>\*</sup>Работа поддержана РФФИ (грант 18-41-190003 р\_а).

## Введение

В связи с развитием нанотехнологий адсорбции посвящены многочисленные работы [1–14]. Так, в [10] доказано существование адсорбции на малых одномерных и двумерных кластерах.

Одномерная адсорбция наблюдается на нитях или ребрах кристалла [2]. Квазиодномерные структуры (цепочки) из атомов одного сорта формируются также вдоль ступеней на поверхности топологических изоляторов [12]. В [12] проведено моделирование квазиодномерных структур в виде идеальных цепочек из атомов цезия в рамках электронной теории. Моделирование неидеальных цепочек в рамках электронной теории является крайне сложной задачей [12] и пока не проведено. Таким образом, структура реальных одномерных адсорбционных фаз пока не моделировалась. С другой стороны, одномерные (квазиодномерные) системы в последние десятилетия привлекают особое внимание [2, 3, 5, 9, 10, 11, 12]. Интересен вопрос о том, как распределяются фазы при адсорбции на цепочках [1, 2, 10, 12]. Также представляет интерес изотерма адсорбции, которая изучается для двумерного случая [1, 13]. Однако нам не известны работы по изучению одномерной изотермы адсорбции.

Отметим, что одномерная модель решеточного газа в изучении реальных адсорбционных процессов применяется в [2, 9, 10]. Так, в [2] рассматривается адсорбция на нитях сапфира. Описание адсорбции дано в рамках указанной модели при учете взаимодействия ближайших соседей. Хорошее согласие теоретических зависимостей и экспериментальных данных позволило оценить как энергию адсорбции атомов у ступени, так и энергию взаимодействия соседних адатомов [2], однако структура возможных фаз не рассмотрена.

Статья посвящена исследованию адсорбции на цепочке конечного размера при низких температурах в рамках обобщенной модели Изинга при учете взаимодействия как ближайших, так и вторых соседей. Рассчитаны изотерма адсорбции и диаграммы основных состояний (ДОС) — диаграммы стабильности фаз в пространстве энергетических параметров при температуре абсолютного нуля [3].

### Модель

Разработана одномерная модель решеточного газа на основе обобщенной модели Изинга [1–3]. Под моделью Изинга понимается жесткая решетка, на узлах которой располагаются объекты двух типов [3, 5, 11]. В рамках данной модели рассматривается адсорбция на атомной цепочке конечного размера. В качестве граничных условий использованы «оборванные концы» атомной цепочки [2, 3], что моделирует адсорбцию на реальной цепочке со свободными концами.

Энергия модели равна [2, 3]:

$$e = \frac{E}{J} = -h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} \sigma_i \sigma_{i+2}, \quad (1)$$

где е — безразмерная энергия модели; Е — энергия системы;  $J_1 = J$  — энергия взаимодействия ближайших соседей;  $J_2$  — энергия взаимодействия вторых соседей; h — безразмерная напряженность внешнего поля;  $\sigma_i$  — числа заполнения узлов (0 или 1); N — количество узлов. Число заполнения узла  $i \sigma_i = 0$  соответствует пустому узлу;  $\sigma_i = +1$  соответствует заполненному узлу. На адсорбцию влияет ряд величин, которые не учитывает непосредственно формула (1) [4]. Рассматриваемая модель является феноменологической и параметрической. Такие параметры, как Ван-дер-Ваальсовы силы, парциальное давление, электронная плотность и другие, в определенном смысле заложены в данной модели и дают вклад в энергетические параметры (1).

В процессе адсорбции происходит прилипание атомов к адсорбенту и возникает вопрос, какова конфигурация атомной цепочки адсорбатива. Ответ на этот вопрос дают ДОС, которые предсказывают набор возможных фаз и превращений в зависимости от энергетических параметров.

#### Результаты

Сначала рассмотрим ДОС при учете только взаимодействия ближайших соседей при N = 5 и при N = 6 (рисунок 1).



Рис. 1. Диаграммы основных состояний при учете взаимодействия ближайших соседей (А – *N* = 5, Б – *N* = 6). *J* и *h* в безразмерных единицах.

На диаграммах по горизонтали отложена безразмерная напряженность внешнего поля *h*, а по вертикали — энергия взаимодействия ближайших соседей *J*. На каждой области диаграммы отмечена конфигурация (фаза).

Опишем, как следует трактовать конфигурацию нулей и единиц. Фаза, где отсутствуют адатомы («пустая» фаза, фаза 0, наблюдается экспериментально [14]), например, 00000 на диаграмме слева. Конфигурация «11111» указывает, что все узлы заполнены адатомами (заполненная фаза, фаза 1, наблюдается экспериментально [2, 12]). В фазе «10101» адатомы разделены одним пустым узлом («упорядоченная» фаза, фаза 10); «101011» на диаграмме справа — упорядоченная фаза с дефектом. Обратим внимание, что дефектная фаза существует только при ненулевом поле.

При изменении поля происходят превращения: (фаза 0)  $\rightarrow$  (фаза 1), (фаза 0)  $\rightarrow$  (фаза 10)  $\rightarrow$  (фаза 1); (фаза 0)  $\rightarrow$  (фаза 10)  $\rightarrow$  (дефектная фаза)  $\rightarrow$  (фаза 1).

#### Обсуждение

На ДОС при учете взаимодействия ближайших соседей наблюдается постоянное количество фаз при четном N (их всегда 3) и при нечетном N (их всегда 4).

Рассмотрим теперь ДОС при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, если  $J_1 = J > 0$  (т.е. когда находится минимум энергии модели).



Рис. 2. Диаграммы основных состояний при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, J>0 (А – N=9, Б – N=10)

Здесь, в отличие от предыдущих двух ДОС, количество фаз при нечетном *N* больше, чем при четном. Рассмотренные пары ДОС имеют определенное сходство, прежде всего в расположении фаз с одинаковыми конфигурациями.

Другая картина наблюдается при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, если *J* < 0 (т.е. когда находится максимум безразмерной энергии модели); эти ДОС представлены на рисунке 3.



Рис. 3. ДОС при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, J < 0 (A – N = 13, Б – N = 14)

В отличие от всех предыдущих ДОС, в данном случае наблюдается наибольшее количество фаз при одних и тех же N: при N = 13 их 7, а при N = 6 наблюдается 9 фаз. На диаграмме справа (рисунок 3Б) наблюдаются две дефектные фазы, причем обе они стабильны только при ненулевом внешнем поле. Отметим, что фаза 11011011011 (рис. 3) обнаружена в [9].

На всех ДОС (при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, если J < 0) при движении слева направо превращения приводят в «пустую» фазу (фаза 0). Также на всех ДОС присутствуют превращения из фазы 1 в фазу 10.

При положительной энергии взаимодействия ближайших соседей всегда возможен непосредственный переход из фазы 0 в фазу 1. При J < 0 такой переход невозможен: превращение «фаза  $0 \rightarrow$  фаза 1» происходит только через промежуточные фазы. При увеличении параметра h возможно и более сложное превращение: фаза 1  $\rightarrow$  фаза с дефектом  $\rightarrow$  фаза 10  $\rightarrow$  фаза 0. Таким образом, взаимодействие вторых соседей является существенным.

Изменение химического состава подложки может соответствовать изменению энергетического параметра взаимодействия вторых соседей  $J_2$ , что приводит к новым типам превращений. Например, если двигаться снизу вверх на диаграмме А (рис. 3), то происходят превращения: фаза 1  $\rightarrow$  фаза 10  $\rightarrow$  (фаза 1001001001001). Последняя фаза может быть стабилизирована за счет кулоновского отталкивания адатомов [12].

Интегральной характеристикой адсорбции является изотерма адсорбции — зависимость степени заполнения адатомами от давления (или концентрации) [1, 13]. Рассчитана изотерма одномерной адсорбции (рис. 4).



Рис. 4. Изотерма одномерной адсорбции при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей, *J* < 0 для T = 0 K. По горизонтальной оси — напряженность внешнего поля h в условных единицах, по вертикальной оси — степень заполнения адатомами θ = N<sub>A</sub>/N, где N<sub>A</sub> — число адатомов.

На рисунке 4 приведена также сглаженная изотерма, которая согласуется с известной изотермой (правда, для двумерного случая) [1, 13]. Давление в рамках рассмотренного подхода дает вклад в параметр внешнего поля h.

К сожалению, пока разработанной номенклатуры одномерных фаз при адсорбции не существует. Видимо, экспериментально такие фазы еще не наблюдались, кроме простейших [2, 7, 9, 12]. Однако бурный прогресс экспериментальной техники в области нанотехнологий дает надежду на то, что одномерные адсорбционные фазы будут доступны эксперименту в близком будущем.

#### Заключение

Таким образом, построены диаграммы основных состояний (ДОС) для цепочек размера N от 4 до 14 узлов при учете взаимодействия ближайших и вторых соседей. Перечислены все возможные фазы и превращения при адсорбции на атомной цепочке в нанометровом диапазоне. Ряд дефектных и идеальных фаз существуют (при низких температурах) только при ненулевом поле. Впервые рассчитана изотерма одномерной адсорбции. Результаты можно сопоставить с экспериментом при достаточно низких температурах.

В рамках развитого подхода возможен учет более сложного взаимодействия, граничных условий других видов и влияния температуры.

# Библиографический список

1. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. — М., 1991.

2. Бонч-Бруевич А.М., Вартанян Т.А., Максимов Ю.Н. и др. Адсорбция атомов цезия на структурных дефектах поверхности сапфира. — ЖЭТФ. — 1997. — Т. 112, вып. 1 (7).

 Удодов В.Н., Потекаев А.И., Попов А.А. и др. Моделирование фазовых превращений в низкоразмерных дефектных наноструктурах. — Абакан, 2008.

4. Рябищенкова А.Г., Отроков М.М., Кузнецов В.М., Чулков Е.В. Адсорбция, диффузия и интеркаляция атомов щелочных металлов на поверхности (0001) топологического изолятора Bi2Se3: исследование ab initio. — ЖЭТФ. — 2015. — Т. 148, вып. 3 (9). DOI: 10.1134/S1063776115090186

5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. — М., 1976.

6. Попов А.А., Удодов В.Н., Потекаев А.И. Влияние размеров модели, дальнего и многочастичного взаимодействия на диаграммы основных состояний для систем с политипными переходами // Известия вузов. Физика. — 1998. — Т. 41, № 6.

7. Gosalvez M.A., Otrokov M.M., Ferrando N., Ryabishchenkova A.G., Ayuela A., Echenique P.M., Chulkov E.V. Low-coverage surface diffusion in complex periodic energy landscapes: analytical solution for system with symmetric hops and application to intercalation in topological insulators. Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, is. 7. DOI: 10.1103 PhysRevB93 075429. 8. Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Фелью Х.М. Адсорбция меди на Pt (100) и ступенчатых гранях Pt (610), Pt (410) монокристаллических платиновых электродов // Электрохимия. — 2016. — Т. 52, № 9. DOI: 10.7868/ S0424857015110110.

9. Fefelov V.F., Stishenko, P.V., Kutanov V.M., Myshlyavtsev A.V., Myshlyavtseva M.D. Monte Carlo study of adsorption of additive gas mixture // Adsorption. — 2016. — V. 22. Issue: 4–6. DOI: 10.1007/s10450-015-9753-x.

10. Смирнов Б.М. Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам. УФН. — 2017. — Т. 187, № 12. DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038073.

11. Дзюба Ж.В., Удодов В.Н. Выполнение гипотез динамического и статического скейлинга для изинговского наномагнетика // Известия АлтГУ. — 2017. — № 4 (96). DOI: 10.14258/izvasu(2017)4-04

12. Otrokov M.M., Ernst A., Mohseni K., Fulara H. et al. Geometric and electronic structure of the Cs-doped Bi2Se3 (0001) surface. Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95, is. 20. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.205429

13. Рехвиашвили С.Ш., Мурга З.В. Адсорбция водорода на фрактальной поверхности. Конденсированные среды и межфазные границы. — 2017. — Т. 19, № 4.

14. Музыченко Д.А., Орешкин А.И., Орешкин С.И. и др. Особенности роста поверхностных структур, вызванных адсорбцией Ge на поверхности Au(lll) // Письма в ЖЭТФ. — 2017. — Т. 106, вып. 4. DOI: 10.7868/ S0370274X17160032.