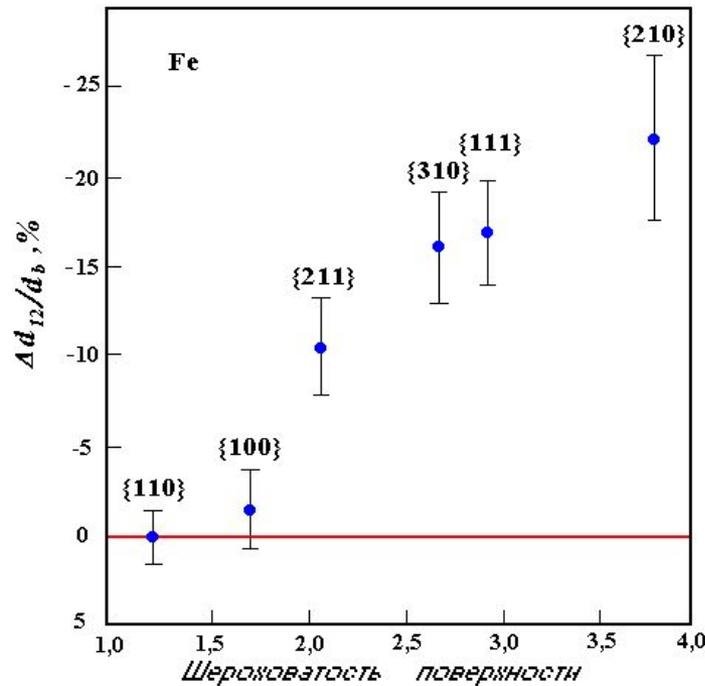


2.3. Изменение межплоскостных расстояний у поверхности

Основной метод



Дифракция медленных электронов



$$\frac{\Delta d}{d_b} \equiv \frac{d_{12} - d_b}{d_b}$$

- На поверхности – сжатие: $d_{12} < d_b$
- При уменьшении плотности атомов сжатие увеличивается.

Под шероховатостью поверхности понимается величина, обратная плотности атомов

Кристаллич. структура	Плотноупакованные грани		Рыхлые грани	
	Поверхность	$(\Delta d_{12}/d_b)\%$	Поверхность	$(\Delta d_{12}/d_b)\%$
оцк	<i>W(011)</i>	0	<i>W(001)</i> ($T \geq 300K$)	-6...-11
оцк	<i>Mo(011)</i>	0	<i>Mo(001)</i>	-9.5±2
оцк	<i>Fe(011)</i>	0	<i>Fe(001)</i>	-1.4
оцк			<i>Fe(111)</i>	-15
гцк	<i>Ni(111)</i>	-1	<i>Cu(011)</i>	-10
гцк	<i>Al(111)</i>	+2.5	<i>Al(011)</i>	-5...-15
гцк	<i>Pt(111)</i>	~0	<i>Ni(011)</i>	-5
гцк	<i>Ir(111)</i>	-2.5	<i>Ni(001)</i>	+2.5
	<i>Cu(111)</i>	-4,1	<i>Co(001)</i>	-4

Возможна более сложная ситуация

Возможна более сложная ситуация



Осциллирующее изменение межплоскостных расстояний, затухающее в объем.

Поверхность	$(\Delta d_{12}/d_b)100\%$	$(\Delta d_{23}/d_b)100\%$	$(\Delta d_{34}/d_b)100\%$
Cu(011)	-8.5	+2.3	
Cu(100)	-1.2	+0.9	
Ag(110)	-5.7	+2.2	-3.5
Al(110)	-9	+5	-2
Al(210)	-16±2	-1±3	+9±3
Al(311)	-12	-4	+9
Ni(110)	-9	+2	
Fe(211)	-10	+5	-1
Mo(211)	-16±2	+2±3	-2±3
Pt(210)	-23±4	-12±5	+4±7
Pd(210)	-3±6	+7±5	+3±5
Cu(110)	-9	+5	-2

Несколько вопросов

Несколько вопросов

- Почему происходит уменьшение межплоскостного расстояния на поверхности
- В чем причина значительно большего смещения в случае рыхлых граней
- С чем связан осциллирующий характер изменения межплоскостных расстояний.

Строгое
объяснение

Атомы располагаются таким способом, который обеспечивает минимально возможное значение энергии.

Простые модели не дают удовлетворительных результатов.

Пример - модель попарного взаимодействия.

Энергия взаимодействия каждой пары атомов системы не зависит от количества соседей и их расположения.

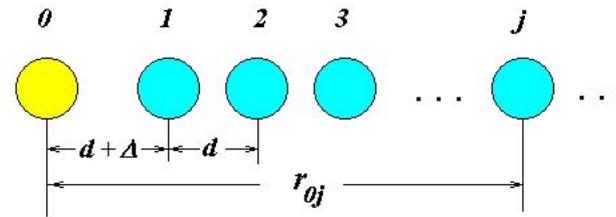
Энергия системы атомов



$$E = \sum_{i>j}^{\infty} \varepsilon_{ij}$$

Для описания ε_{ij} используем потенциал Леннарда-Джонса (6-12)

Пусть имеем цепочку



Для описания ε_{ij} используем потенциал Леннарда-Джонса (6-12)



$$\varepsilon_{0j} = -\frac{C_6}{r_{0j}^6} + \frac{C_{12}}{r_{0j}^{12}}$$

Энергия взаимодействия 0-атома с остальными в случае бесконечной цепочки

$$E_0 = 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left[-\frac{C_6}{(jd)^6} + \frac{C_{12}}{(jd)^{12}} \right]$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^k} = \zeta(k) \quad \text{- дзета-функция Римана}$$

$$E_0 = 2 \cdot \left(-\frac{C_6 \zeta(6)}{d^6} + \frac{C_{12} \zeta(12)}{d^{12}} \right)$$

$$\frac{dE_0}{dd} = \left(\frac{6\zeta(6)C_6}{d^7} - \frac{12\zeta(12)C_{12}}{d^{13}} \right) = 0$$



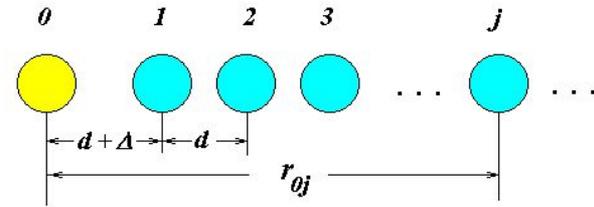
$$d^6 = \frac{2\zeta(12)C_{12}}{\zeta(6)C_6}$$

Конечная цепочка

Конечная цепочка



$$d_{01} = d + \Delta$$



$$E_{0S} = \sum_{j=1}^{\infty} \left[-\frac{C_6}{(jd + \Delta)^6} + \frac{C_{12}}{(jd + \Delta)^{12}} \right]$$

$$\frac{dE_{0S}}{d\Delta} = 0 = \sum_{j=1}^{\infty} \left[+\frac{6C_6}{(jd + \Delta)^7} - \frac{12C_{12}}{(jd + \Delta)^{13}} \right]$$



$$d^6 = \frac{2\zeta(12)C_{12}}{\zeta(6)C_6}$$

$$C_6 \left(\zeta(7) - 7 \frac{\Delta}{d} \zeta(8) \right) = \frac{2C_{12}}{d^6} \left(\zeta(13) - 13 \frac{\Delta}{d} \zeta(14) \right)$$

$$\Delta = d \frac{1}{(13\zeta(14) - 7\zeta(8))} \left(\frac{\zeta(6)\zeta(13)}{\zeta(12)} - \zeta(7) \right)$$

Е.Янке, Ф.Эмде, Ф.Лёш «Специальные функции. Формулы, графики, таблицы»

Ред.М.Абрамовиц, И.Стиган «Справочник по специальным функциям» 1979.

Притяжение являются более дальнедействующими, чем отталкивание. Вследствие этого расстояние между атомами в объеме оказывается меньше, чем равновесное расстояние между двумя отдельно взятыми атомами

$$\left[\frac{1}{13 \cdot 1.0000612 - 7 \cdot 1.00408} \left(\frac{1.01734 \cdot 1.0001227}{1.0001738} - 1.00835 \right) = \frac{1}{5.9722356} (1.017288022 - 1.00835) \right]$$

= 0.0014966

$$\Delta = +0.0015d.$$



Модель попарного взаимодействия предсказывает смещение верхнего слоя **наружу**

Причина



Притяжение являются более дальнедействующими, чем отталкивание. Вследствие этого расстояние между атомами в объеме оказывается меньше, чем равновесное расстояние между двумя отдельно взятыми атомами

Вычисление полной энергии системы позволяет добиться согласия

В случае рыхлой –
электронной плотности
“перетекает” с выступов во впадины, где появляется
отрицательный заряд.

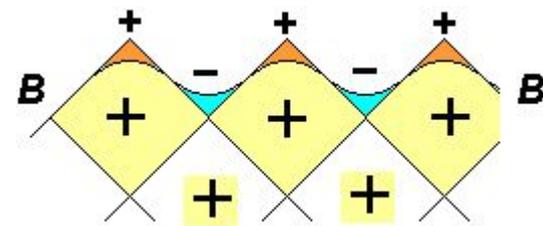
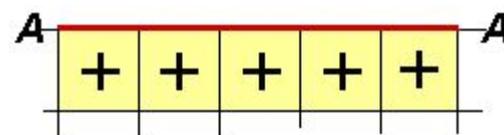
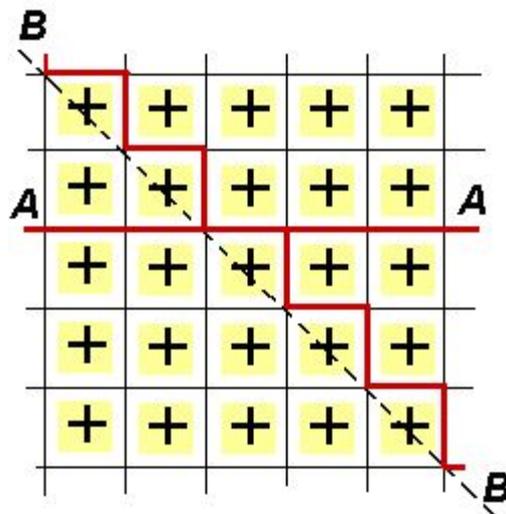
Качественно большее смещение поверхностного слоя в случае рыхлых граней
может быть объяснено следующим

Кристалл – совокупность
ячеек Вигнера-Зейтца

Разрежем кристалл

AA – плотноупакованная грань

BB – рыхлая грань



В случае рыхлой –
электронной плотности
“перетекает” с выступов
во впадины, где
появляется
отрицательный заряд.

Образуется
дипольный слой

Поле диполей
вдавливает ионные
остовы

Деление условно,
связь имеет
смешанный характер

Другая возможность
объяснения



Характер связи между
атомами в твердом теле.

Пять типов
связи:

- металлическая
- ковалентная
- ионная
- молекулярная
- водородная

Деление условно,
связь имеет
смешанный характер

Тип связи определяет структуру кристаллической решетки

Поверхностный слой
находится в
особых условиях



Характер связи может
отличаться от
имеющегося в объеме

Si, Ge

В объеме –
ковалентная связь

На поверхности возможно наличие
ионной и металлической доли связи

При образования поверхности некоторые локализованные связи должны быть разорваны

При образования поверхности некоторые локализованные связи должны быть разорваны



оборванные или болтающиеся связи.

Энергия электронов на оборванных связях повышается.



Выгодна перестройка связей в поверхностной области, чтобы уменьшить число оборванных связей.

Одна из возможностей



Увеличение кратности связи между оставшимися атомами

Например, углерод

длина одинарной связи (C-C) - 1.54 Å

двойной (C=C) - 1.34 Å

тройной (C≡C) - 1.20 Å.

Эмпирическое соотношение Полинга

$$d(m) = d(1) - 0,6 \ln m$$

m – кратность связи (может иметь дробную величину)

Осциллирующие электростатические силы, воздействующие на ионные остовы

Осцилляции межплоскостных расстояний

Поверхность является большим дефектом, приводит к осцилляции около него электронной плотности



Осциллирующие электростатические силы, воздействующие на ионные остовы