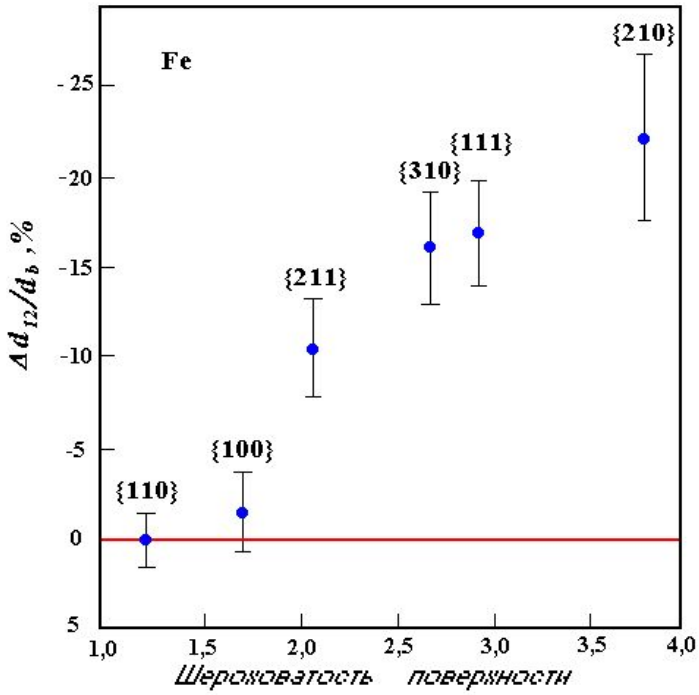
2.3. Изменение межплоскостных расстояний у поверхности

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	*W(011)*	*0*	*W(001)(T≥300K)*	*-6...-11*
оцк	*Mo(011)*	*0*	*Mo(001)*	*-9.5±2*
оцк	*Fe(011)*	*0*	*Fe(001)*	*-1.4*
оцк			*Fe(111)*	*-15*
гцк	*Ni(111)*	*-1*	*Cu(011)*	*-10*
гцк	*Al(111)*	*+2.5*	*Al(011)*	*-5...-15*
гцк	*Pt(111)*	*~0*	*Ni(011)*	*-5*
гцк	*Ir(111)*	*-2.5*	*Ni(001)*	*+2.5*
	Cu(111)	*-4,1*	*Co(001)*	*-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

- 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.

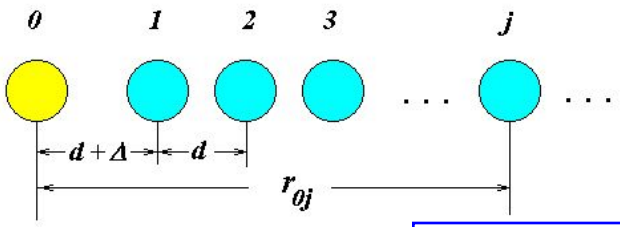
Энергия взаимодействия каждой пары атомов системы не зависит от количества соседей и их расположения.

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

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

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

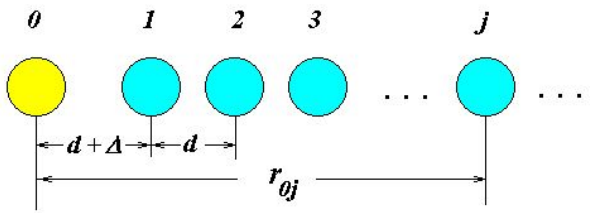
$$E_0 = 2\cdot\left(-\frac{C_6\varsigma(6)}{d^6} + \frac{C_{12}\varsigma(12)}{d^{12}}\right)$$

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

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

Конечная цепочка

Конечная цепочка ⇒ $d_{01} = d + \Delta$



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

$$\frac{dE_{0S}}{d\Delta} = 0 = \sum_{j=1}^{\infty}\left[+\frac{6C_6}{(jd+\Delta)^7} - \frac{12C_{12}}{(jd+\Delta)^{13}}\right] \Rightarrow d^6 = \frac{2\zeta(12)C_{12}}{\zeta(6)C_6}$$

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

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

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

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

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

$$\left[\frac{1}{13\cdot 1.0000612-7\cdot 1.00408}\left(\frac{1.01734\cdot 1.0001227}{1.0001738}-1.00835\right)=\frac{1}{5.9722356}\left(1.0172880226-1.00835\right)=0.0014966\right]$$

$\Delta=+0.0015d.$ ⇒ Модель попарного взаимодействия предсказывает смещение верхнего слоя ***наружу***

Причина ⇒ Притяжение являются более дальнодействующими, 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.

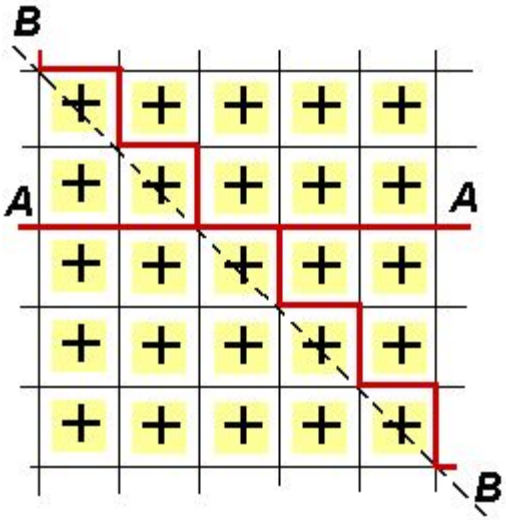
Качественно большее смещение поверхностного слоя в случае рыхлых граней может быть объяснено следующим

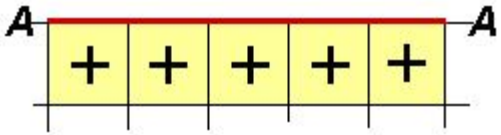
Кристалл – совокупность ячеек Вигнера-Зейтца

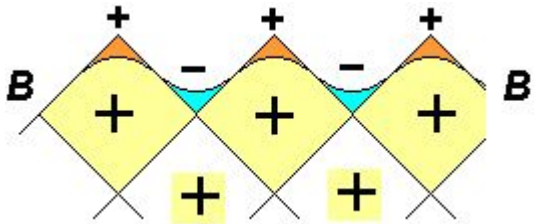
Разрежем кристалл

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