Struktur der Oberfläche

Ordnung an der Oberfläche beeinflusst durch Bulk
⟹ keine rein statistische Verteilung der Atome an der Oberfläche

Adsorbate:

"ordentlich" – wie Kristall
"ungeordnet" – stat. Belegung von Bindungsplätzen

adsorbat auf Oberfläche

Beschreibung: Basisvektor Bulk · M = Basisvektor Adsorbat

M – Basiswechsel-Matrix

$M: \quad X\,\{hkl\}\,(p \times q)\; R\varphi$

X – Bulk-Basis mit Basis-Vektoren v_1 und v_2

$(p \times q)$ – $p \cdot v_1 + q \cdot v_2$

$R\varphi$ – Rotation um φ

Basis Adsorbat: $\vec{w}_1, \vec{w}_2$

Basis Bulk: $\vec{v}_1, \vec{v}_2$

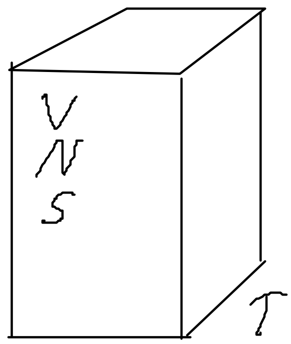
$$\vec{w}_1 = (\vec{v}_1 \cdot p + \vec{v}_2 \cdot q) \cdot R(\varphi)$$

$R(\varphi)$ – Rotationsmatrix

Thermodynamik der Adsorbate

im Bulk: $\sim 10^{23}\ \frac{\text{Teilchen}}{cm^3}$

an Oberfläche / Adsorbat: $\sim 10^{15} - 10^{18}\ \frac{\text{Teilchen}}{cm^2}$



innere Energie $U(S,V,N)$

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} dN$$

$$= T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

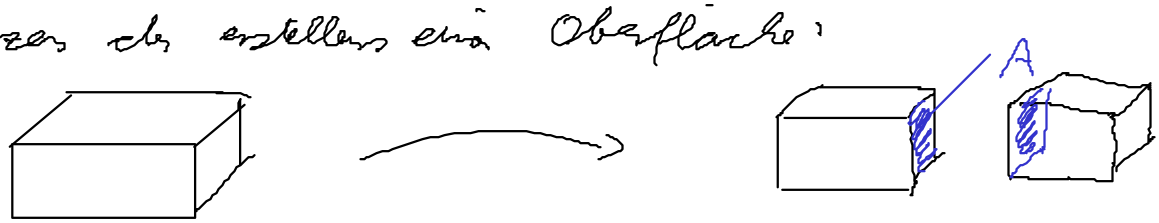
U ist extensiv: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S,V,N)$

$U = TS - pV + \mu N$ (Euler-Gleichung)

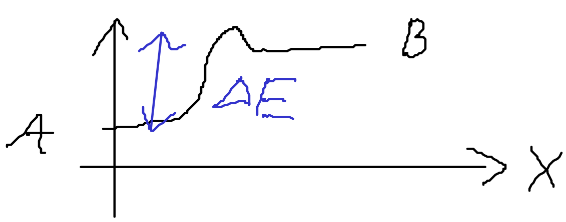
im Gleichgewicht: $dU = 0 = S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$

(Gibbs-Duhem-Gl.)

Prozess des erstellens einer Oberfläche:



Energie zum Spalten



$\Delta E \sim A$ (Energie ~ Fläche die entsteht)

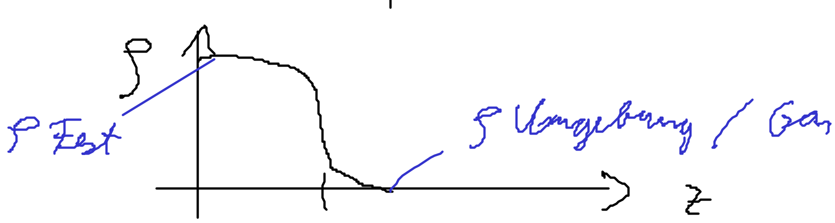
nehme an $\Delta E = \gamma A$

$\Rightarrow$ neue innere Energie

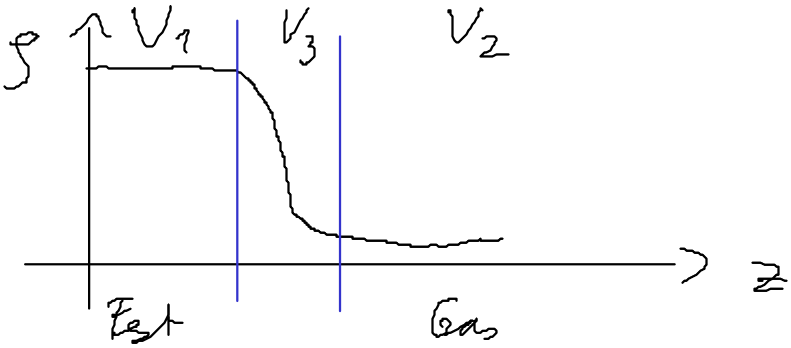
$$U = TS - pV + \mu N + \gamma A \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{\partial U}{\partial A}$$

Energie pro Oberfläche

Was war eine Oberfläche?



Aufteilen: 2 Phasen mit Übergang



V_1 : Festkörper

V_2 : Gas

V_3 : Übergang

= Oberfläche

Entropiedichte

Gesamtsystem: $S = S_1 + S_2 + S_3 \qquad S_i = s_i V_i$

$V = V_1 + V_2 + V_3 \qquad V_i = V_i$

$N = N_1 + N_2 + N_3 \qquad N_i = \rho_i V_i$

Dichte

$$\Delta S_3 = -\Delta S_1 - \Delta S_2$$

$$\Delta V_3 = -\Delta V_1 - \Delta V_2$$

$$\Delta N_3 = -\Delta N_1 - \Delta N_2$$

Bulk und Gas definieren die Oberfläche vollständig

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VNA} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SNA} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SVA} dN + \left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_{SVN} dA$$

$$\gamma\, dA = A \sum_{ij} \left.\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}\right|_{SVN} d\varepsilon_{ij}$$

ε : zwischenatomarer Abstand

ε Richtungsabhängig

$$\text{def } \alpha = A \sum_{ij} \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij}$$

Tensor der Oberflächenspannung $\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}$

$$dA = A \sum_{ij} \delta_{ij}\, \varepsilon_{ij}$$ ⇐ fällt vom Himmel !!

$$A\,d\gamma + S\,dT - V\,dP + N\,d\mu + \underbrace{A\sum_{ij}\sigma_{ij}\,d\varepsilon_{ij}}_{A\sum_{ij}(\gamma\delta_{ij}-\sigma_{ij})\,d\varepsilon_{ij}} = 0$$

$$S_1\,dT - V_1\,dp + N_1\,d\mu = 0$$
$$S_2\,dT - V_2\,dp + N_2\,d\mu = 0$$

$$A\,d\gamma + S_3\,dT - V_3\,dp + N_3\,d\mu + A\sum(\gamma\delta_{ij}-\sigma_{ij})\,d\varepsilon_{ij} = 0$$

System durch diese Gleichungen beschrieben

$\Rightarrow$ 5 Variablen $d\gamma, dT, dp, d\mu, d\varepsilon$

Aber: die ersten beiden Gleichungen ergeben, dass sich das Syst. auf 3 Variablen reduzieren lässt:

$dp(dT)$ $\qquad$ $d\mu(dT)$

$$\Rightarrow A\,d\gamma + \underline{\left[S_3 - V_3\,\frac{s_1\rho_2 - s_2\rho_1}{\rho_2-\rho_1} + N_3\left(\frac{s_1-s_2}{\rho_2-\rho_1}\right)\right]}\,dT$$
$$+ A\sum_{ij}(\gamma\delta_{ij}-\sigma_{ij})\,d\varepsilon_{ij} = 0$$

unabh. von der Wahl der Umgebung (Bulk + Gas)

$\Rightarrow$ wähle $z = 0$

$$\Rightarrow A\,d\gamma + S_3\,dT + A\sum(\gamma\delta_{ij}-\sigma_{ij})\,d\varepsilon_{ij} = 0$$

$$S_3 = -A\,\frac{\partial\gamma}{\partial T}\Big|_{\varepsilon} \qquad \sigma_{ij} = \gamma\delta_{ij} + \frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon_{ij}}\Big|_{T}$$

$$\Omega = F - G = -pV$$

Kramers-Pot.

$$\Omega = -p(V_1+V_2) + \gamma A$$
$$G_3 = \mu N$$
$$F_3 = \gamma A$$

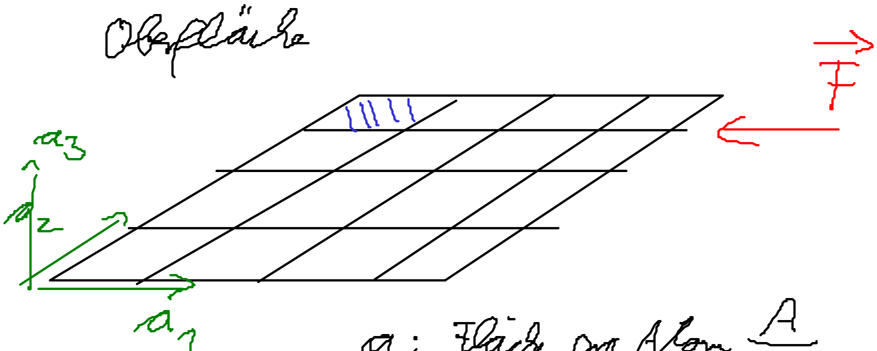
$$S_3 = -\frac{\partial \Omega_3}{\partial T}\Big|_A = -A\,\frac{\partial \gamma}{\partial T}\Big|_A$$

$$U_3 = F_3 - T S_3 = A\left[\gamma - T\frac{\partial\gamma}{\partial T}\Big|_A\right]$$

$$H_3 = G_3 + T S_3 = T S_3$$

$$(c_3)_V = T\frac{\partial S_3}{\partial T}\Big|_V = -T\,\frac{\partial^2 F_3}{\partial T^2}\Big|_{VA} = -T A\,\frac{\partial^2\gamma}{\partial T^2}\Big|_{VA}$$

Oberfläche



Kraft ⇒ Änderung der Fläche

$A + dA$

$A = N a$

a : Fläche pro Atom $\frac{A}{N}$

$$dA = a\,dN + N\,da$$

plast. Deformation

$a = \text{const}$, N wächst

$$dF_3 = \gamma\, a\, dN = \gamma\, dA$$

$g = \gamma$

elastische Deformation

$N = \text{const}$, a schrumpft

$$dF_3 = \gamma N\,da + a N\,d\gamma = N(a\,d\gamma + \gamma\,da)$$

$g = \gamma + a\frac{\partial\gamma}{\partial a}$

$$= N\,d(a\gamma)$$

$$dF_3 = \left(\gamma + a\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right) N\,da$$ = elast. + plast.

$$dF_3 = dW_3 = g\,dA$$

g: effektiver Stress

g elast./plast.

γ: Freie Energie pro Fläche

$E_{coh} \approx 3\,eV$

Kohäsionsenergie: Energie 1 Atom aus Bulk zu entfernen

geöffnete Bindungen

$$\gamma \cong E_{coh} \frac{Z_3}{Z} N_3$$

gesamt. Bindungen pro Atom

$Z_3 = 1 \qquad N_3 \approx 10^{15} \qquad E_{coh} \approx 3\,eV$

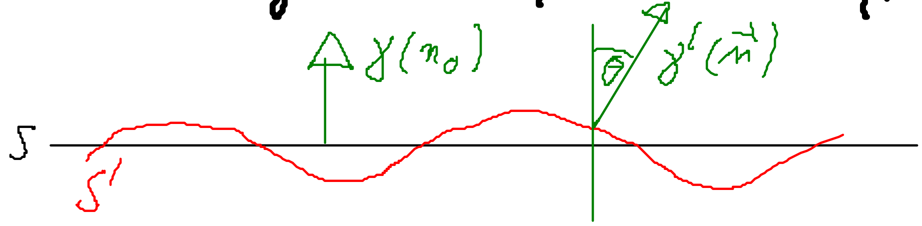
$Z = 8$

Bereich:

$0 \; \ldots \; 3000 \; \frac{erg}{cm^2}$

Ne, Ar ---- C

Umordnung ein Oberfläche / Wulff-Konstruktion



(0 0 1) perfekt, glatt

real

$|\gamma| \propto$ lokalen Oberflächenenergie

facettierte Oberfläche