

Struktur der Adsorbate

- Bindungsenergie zw. Adsorbat und Unterlage
 - Bindung zw. Atomen
- ⇒ Unvollständige Deckschicht

Stufe

Geordnete Adsorption

Ungeordnete Adsorption

Adsorptionsplätze

on top

Brückenplatz

2-fach

4-fach-koordiniert



Experiment

STKL: CO auf Ni(110) Oberfläch

(geordnet)

oder O₂ auf Al(111) Oberfläch

(statisch verteilt)

Struktur von Adsorbaten

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= G_{11} \vec{a} + G_{12} \vec{b} \\ \vec{b}' &= G_{21} \vec{a} + G_{22} \vec{b} \end{aligned}$$

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

det G = ganze Zahl ⇒ einfach Zuordnung
 Bruch ⇒ zufällig

Thermodynamik der Festkörpersoberfläche

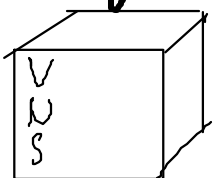
Festkörperoberfläche 10^{15} cm^{-2} Atome mit 10^3 Monolagen

Literatur

A. Langmuir „Physics of Surfaces“

M.C. Desjournes „Concepts in Surface Physics“

Thermodynamik eines Festkörpers



Gleichgewicht mit Umgebung
 T

• Innere Energie $U(S, V, N)$

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

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad \text{fundamentale Relation}$$

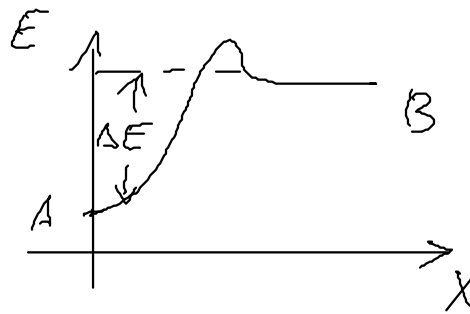
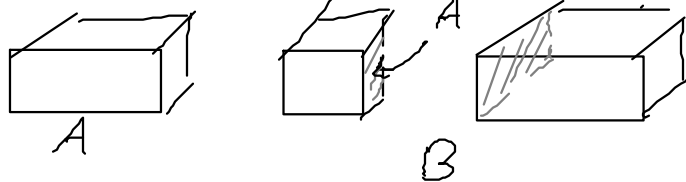
$\Rightarrow T, P, \mu$ definiert

• U extensiv (Skalierbar) $U(nS, nV, nN) = n U(S, V, N)$

$$U = TS - PV + \mu N \quad \text{Euler-Gleichung}$$

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad \text{Gibbs-Duhem-Gleichung}$$

• Übergang von $A \rightarrow B$



Kristall spalten

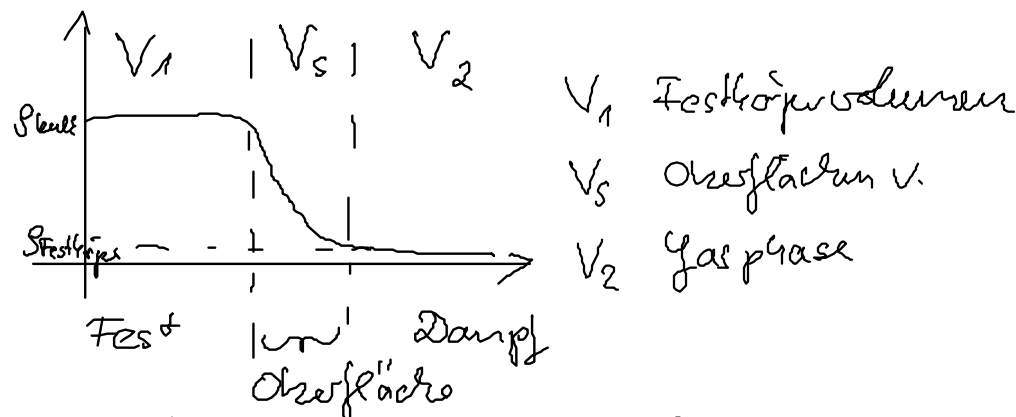
Energieaufwand $\Delta E \propto A$ (Fläche die geteilt wird)

$$\Delta E = \gamma A$$

• Gibbs-Duhem Gl. erweitert

$$U = TS - PV + \mu N + \gamma A$$

\uparrow Dichte der freien Energie pro cm^2



V_1 Festkörpervolumen
 V_s Oberfläche
 V_2 Gasphase

gesamte Entropie $S = S_1 + S_s + S_2$
 Volumen $V = V_1 + V_s + V_2$
 Teilchen $N = N_1 + N_s + N_2$

$S_i = s_i V_i \quad i=1,2$
 $N_i = \rho_i V_i \quad \text{Dichten: } s_i, \rho_i$
 $V_i = V_1, V_s, V_2$

$$\Rightarrow \Delta S_s = -\Delta S_1 - \Delta S_2$$

$$\Delta V_s = -\Delta V_1 - \Delta V_2$$

$$\Delta N_s = -\Delta N_1 - \Delta N_2$$

mechanische
Eigenschaft von α

$\frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_{S, V, N}$

Änderung von U
pro Änderung
des zwischenatomaren
Abstands

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N, A} dS + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{N, A, S} dV + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{A, S, V} dN + A \sum_{ij} \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_{S, V, N} d\epsilon_{ij}$$

$$\alpha = A \sum_{ij} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$$

• Tensor der Oberflächenspannung, σ_{ij}
 $\hat{=}$ Belastbarkeit der Oberfläche

$$A d\delta + S dT - V dP + N d\mu + A \sum_{ij} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = 0$$

$$dA = A \sum_{ij} \delta \rho_{ij} \epsilon_{ij} \quad A \sum_{ij} (\delta \rho_{ij} - \sigma_{ij}) d\epsilon_{ij}$$

$$S_1 dT - V_1 dP + N_1 d\mu = 0$$

$$S_2 dT - V_2 dP + N_2 d\mu = 0$$

$$A d\delta + S_s dT - V_s dP + N_s d\mu + A \sum_{ij} (\delta \rho_{ij} - \sigma_{ij}) d\epsilon_{ij} = 0$$

• System vollständig beschreiben durch 5 Variablen
 $d\delta, dT, dP, d\mu, d\epsilon$

\Rightarrow auf 3 Variablen reduzierbar mit
 $dp(dT)$
 $d\mu(dT)$

$$A d\delta + \left(S_s - V_s \frac{S_1 P_2 - S_2 P_1}{P_2 - P_1} + N_s \left(\frac{S_1 - S_2}{P_2 - P_1} \right) \right) dT + A \sum_{ij} (\delta \rho_{ij} - \sigma_{ij}) d\epsilon_{ij} = 0$$

unabhängig von der Wahl was getrennt wird

• setze $V_s = N_s = 0$

$$\Rightarrow A d\delta + S_s dT + A \sum_{ij} (\delta \rho_{ij} - \sigma_{ij}) d\epsilon_{ij} = 0$$

• Dieser Ausdruck gilt bei

$$S_s = -A \frac{\partial \delta}{\partial T} \Big|_{\epsilon} \quad \sigma_{ij} = \delta \rho_{ij} + \frac{\partial \delta}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_T \quad \text{mit } \delta \neq \sigma$$

Kramers Potential (großkanonisches Potential)

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

$$\Omega = -p(V_1 + V_2) + \gamma A$$

$$G_S = \mu N$$

$$F_S = \gamma A$$

$$S_S = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_A = -A \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right|_A$$

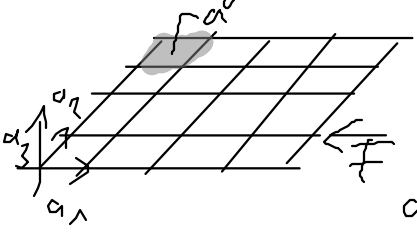
$$U_S = F_S - TS = A \left(\gamma - T \left. \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right|_A \right)$$

$$H_S = G_S + TS_S = TS_S$$

$$C_S|_V = T \left. \frac{\partial S_S}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F_S}{\partial T^2} \right|_V = -T A \left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} \right|_V$$

Beispiel: Oberfläche unter stress (Weg + F)

Änderung von F bei Ausübung von Druck auf das System



$N, 2D$ $A + dA$
 $a = \text{Fläche pro Atom}$ $A = Na$
 $dA = a dN + N da$

↳ Änderung der Einheitsfläche

• Fall 1: plastische Deformierung der Oberfläche

$$a = \text{const} \quad N \nearrow \text{ (wächst) }$$

$$dF_S = \gamma_a dN = \gamma da$$

• Fall 2: elastische $F \sim \Delta x$ (Deformierung)

$$N = \text{const} \quad a \succ \quad F_S = \gamma A = \gamma_a N$$

$$dF_S = a N d\gamma + \gamma N da = N (a d\gamma + \gamma da)$$

$$\Rightarrow dF_S = \left(\gamma + a \frac{\partial \gamma}{\partial a} \right) N da$$

• Fall 1, 2: $dF_S = dW_S = g dA$

$$g_1 = \gamma \quad \text{↳ effektiver stress}$$

$$g_2 = \gamma + a \frac{\partial \gamma}{\partial a}$$

Kristallenergie

$$E_{\text{coh}} \sim \text{BeV} \quad \gamma \approx E_{\text{coh}} \frac{z_s}{2} N_s$$

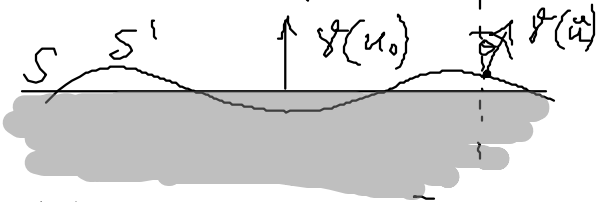
$$z_s = 1 \quad N_s \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

$$z = 8 \quad \gamma \approx 0 \dots 3000 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 0 \dots \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

(Ar, Mg ... C)

Wulff Konstruktion

Warum klappert perfekte Oberfläche um zu flacherer ?



(001) "perfekte" Oberfl.

$|\gamma| \sim$ lokale Oberflächenenergie