

# Fizyka powierzchni

## 3

**Dr Piotr Sitarek**

**Katedra Fizyki Doświadczalnej,  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wrocławska**

# Temat wykładu

## **Termodynamika statystyczna**

# Termodynamika statystyczna

- Zaletą termodynamiki równowagowej powierzchni jest niezależność od modelu opisującego powierzchnię.
- Wielkości (makroskopowe) tamże zdefiniowane nie przenoszą się do podejścia atomowego opisu powierzchni.

# Termodynamika statystyczna

Energię wewnętrzną układu można zapisać jako:

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \equiv k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$i$  numeruje (obserwowalne) stany kwantowe układu

- dotyczy dużych układów atomów
- równanie to można rozwiązać tylko w kilku prostych przypadkach

# Termodynamika statystyczna

- praca mechaniczna, w stałej temperaturze, wykonana nad układem  $\delta W$  (liczba cząstek i objętość pozostają stałe) zwiększa energię swobodną Helmholtza  $F$  układu o wielkość  $\delta F = \delta W$ .

- energię swobodną można zapisać poprzez energię wewnętrzną jako

$$F = -T \int_0^T \frac{U(T')}{T'^2} dT'$$

i

$$F = -k_B T \ln \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \equiv -k_B T \ln Z$$

**suma statystyczna** układu o określonej liczbie cząstek (układ mikrokanoniczny – jednakowe prawdopodobieństwo dla wszystkich stanów)

# Termodynamika statystyczna

## Gaz idealny

Sumę statystyczną można policzyć dla układu  $N$  niezależnych cząstek mających translacyjne stopnie swobody względem wszystkich trzech osi.

Dla cząstki swobodnej

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Układ jest periodyczny zgodnie z długością  $L$

$$k_{x,y,z} = 2\pi n_{x,y,z} / L \quad -\infty < n_{x,y,z} < \infty$$

Suma statystyczna pojedynczej cząstki jest wynikiem iloczynu niezależnych translacji  $Z_x$ ,  $Z_y$ ,  $Z_z$

$$Z_x = \sum_{k_x} e^{-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}} = \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{2mk_B \pi L^2}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{h^2 x^2}{2mk_B \pi L^2}} dx = \frac{L}{h} (2\pi mk_B T)^{1/2}$$

# Termodynamika statystyczna

Dla  $N$  niezależnych cząstek suma statystyczna

$$Z = (Z_x Z_y Z_z)^N / N! = \left( V (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2} \right)^N / N!$$

eliminuje powtarzające się konfiguracje

Korzystając ze wzoru Stirlinga  $\ln N! \cong N \ln N - N$  możemy zapisać wyrażenie na energię swobodną

$$F = k_B T N \left( -1 + \ln \frac{N}{V} (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} \right)$$

Dla gazu doskonałego  $p = N k_B T / V$ , więc

$$F = k_B T N \left( -1 + \ln \frac{p}{k_B T} (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} \right)$$

# Termodynamika statystyczna

W przypadku cząstek wieloatomowych sumy statystyczne dla rotacyjnych i wibracyjnych stopni swobody  $Z_{\text{rot}}$  i  $Z_{\text{vib}}$  mają wkład do energii swobodnej.

Dla  $Z_{\text{vib}}$  – z energiami oscylatora harmonicznego  $E_i = (n + 1/2)\hbar\omega_i$

mamy

$$Z_{\text{vib}} = \prod_i e^{-\hbar\omega_i/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T})^{-1}$$

i

$$Z_{\text{rot}} = 2Ik_B T / \hbar^2$$

Ostatecznie potencjał chemiczny układu cząsteczek gazu idealnego wynosi

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, N, \dots} = k_B T \ln \frac{p}{k_B T} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}}$$

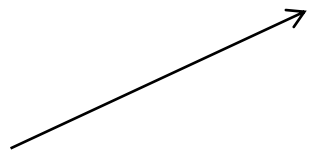


# Termodynamika statystyczna

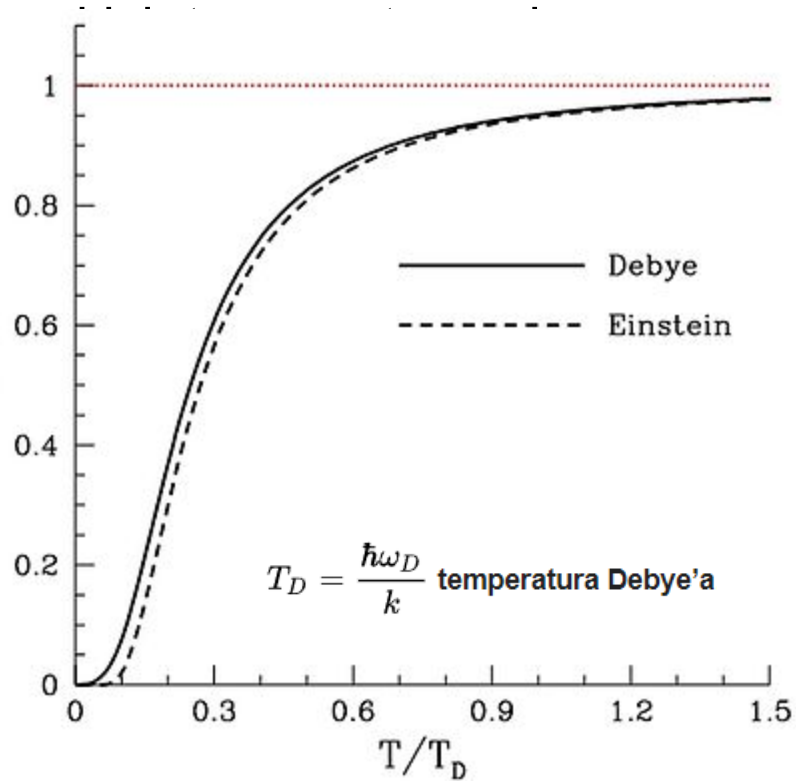
## Prężność par nad ciałem stałym

- Warunek równowagi dwóch faz pociąga za sobą równość odpowiadających im potencjałów chemicznych.
- Musimy przyrównać potencjał chemiczny par z potencjałem chemicznym ciała stałego w zakresie zależności

$$\mu_s = -E_{coh} - 3k_B \frac{C_v}{3Nk}$$



**energia kohezji** – energia wiązania atomu „w załamie” względem jego stanu podstawowego w próżni



# Termodynamika statystyczna

Korzystając z powyższego możemy wyznaczyć ciśnienie równowagowe par nad powierzchnią ciała stałego  $p_{\text{vap}}$

$$p_{\text{vap}} = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 e^{-\frac{E_{\text{coh}}}{k_B T}}$$

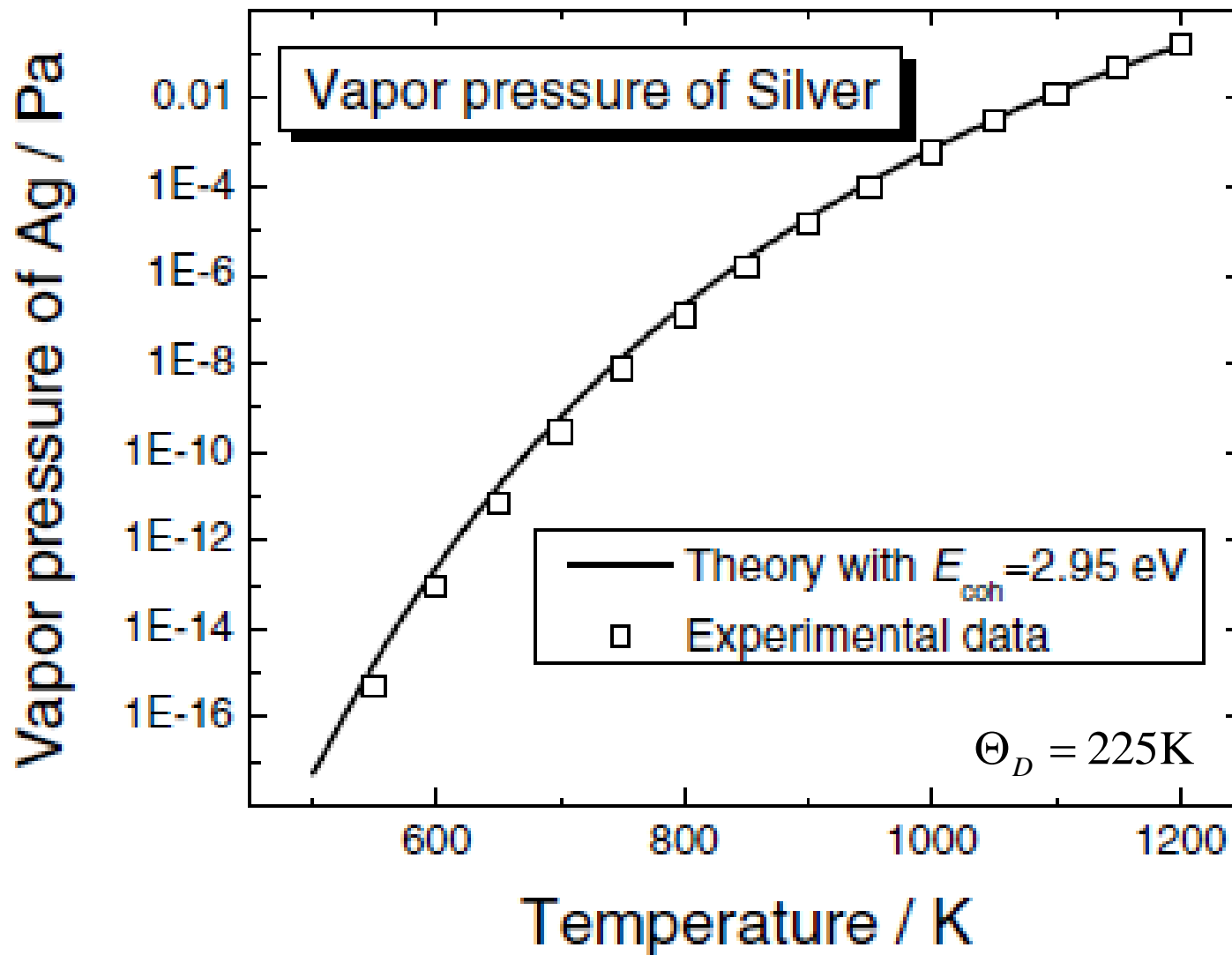
korzystając z wyrażenia Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{Q}{k_B T}$$

dostajemy ciepło parowania na atom

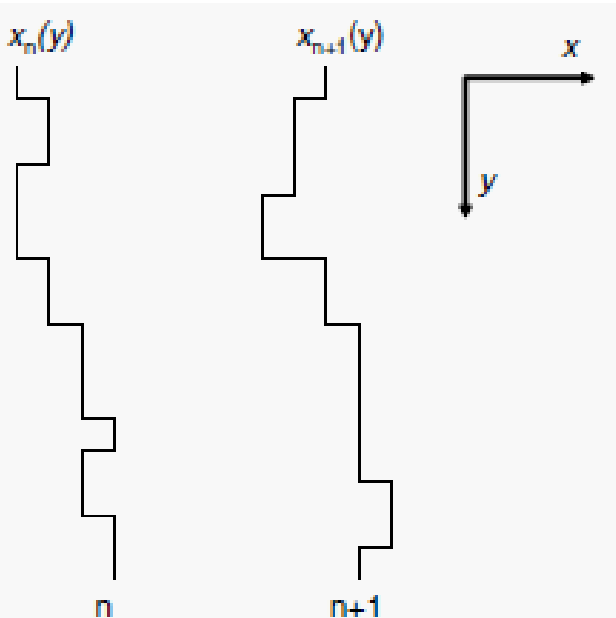
$$Q = E_{\text{coh}} - \frac{1}{2} k_B T$$

# Termodynamika statystyczna



# Model - Terrace Step Kink (TSK)

- Model TSK zakłada, że powierzchnia składa się z płaskich stopni (tarasów?) rozdzielonych w taki sposób, że możliwa jest jednoznaczna numeracja stopni indeksem  $n$ .
- Stopnie mogą mieć załamania ale niedopuszczalne są „nawisy”.  
Położenie stopnia jest jednoznacznie określone poprzez współrzędną  $x_n(y)$ .

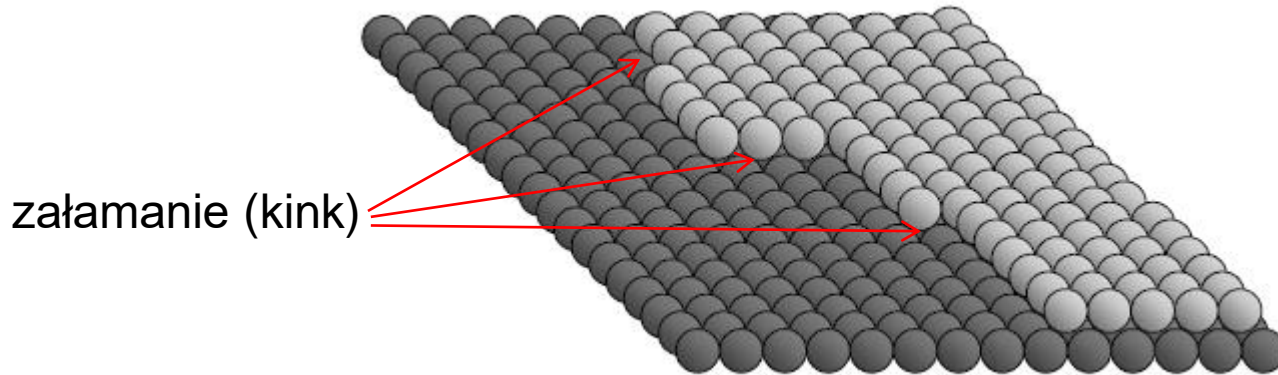


- Wysokość teras po prawej i lewej stronie stopnia różnią się o wysokość stopnia  $h$ .

(ściany domenowe, adsorbat, cienkie warstwy magnetyczne – układy liniowe)

(e.g. 110 steps on {100} surfaces of an fcc-material)

# Model - Terrace Step Kink (TSK)



- Prawdopodobieństwo znalezienia załamania o długości  $n$  w jednostkach stałych sieci wynosi  $a_{\perp}$

$$P_k(n) = \frac{2e^{-\frac{\varepsilon_k(n)}{k_B T}}}{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k(n)}{k_B T}}}$$

energia potrzebna do utworzenia załamania

suma statystyczna dla stopnia z nieoddziałującymi stopniami

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

- Tak więc średnia kwadratowa długości załamania w jednostkach  $a_{\perp}$  wynosi

$$\langle n^2 \rangle = 2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\frac{\varepsilon_k(n)}{k_B T}}}{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k(n)}{k_B T}}}$$

Losowość wymaga aby średnia kwadratowa przemieszczenia stopnia w kierunku  $x$  była liniową funkcją współrzędnej  $y$ . Współczynnikiem proporcjonalności jest  $\langle n^2 \rangle$ .

Możemy więc zdefiniować „step stiffness” (energia na stopień) jako

$$\tilde{\beta} = \frac{k_B T a_{\parallel}}{\langle n^2 \rangle a_{\perp}^2}$$

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

Dalsze rozważania wymagają znajomości zależności „kink energy” od długości stopnia. Wyniki eksperymentalne (dot. Si (100)) pokazują, że

$$\varepsilon_k(n) = \varepsilon_c + \varepsilon_l n$$

↙ ↘  
„corner energy”      człon liniowy

Uwzględniając powyższe

$$\langle n^2 \rangle = \frac{2cq(1+q)}{(1-q)^2(1-q+2cq^2)}$$

$$c = e^{-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}}$$

$$q = e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}$$

i

$$\langle n^2 \rangle = \frac{2}{q + q^{-1} - 2}$$

gdy zaniedbamy „corner energy”.

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

- Energia swobodna na atom stopnia wynosi

$$f \equiv \beta(T)a_{\parallel} = \beta(0)a_{\parallel} - k_B T \ln \left( 1 + \frac{2e^{-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}} \right)$$

energia swobodna stopnia na atom

$$\varepsilon_k(n) = \varepsilon_c + \varepsilon_l$$

W niskich temperaturach

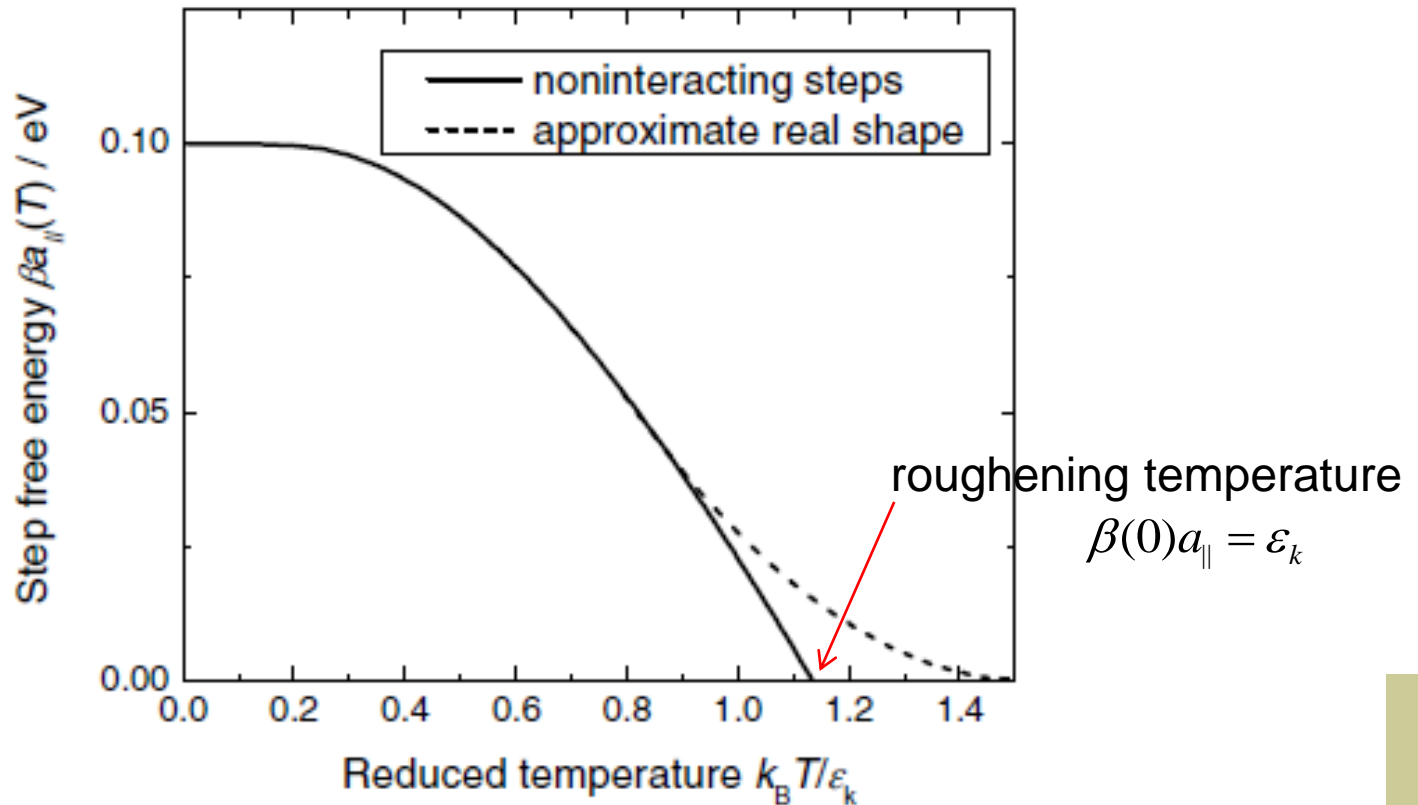
$$\beta(T)a_{\parallel} = \beta(0)a_{\parallel} - 2k_B T e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}$$

entropia konfiguracji wynikająca z krążenia termicznego w przestrzeni

Wraz ze wzrostem temperatury energia członu entropicznego może być porównywalna z energią stopnia więc swobodna energia stopnia „znika”. W tej temperaturze stopnie tworzą się spontanicznie i powierzchnia staje się termodynamicznie szorstka.



# Model - Terrace Step Kink (TSK)



W rzeczywistości stopnie odpychają się (np. elastycznie).  
Ze względu na to koszt energetyczny tworzenia nowych stopni wzrasta z gęstością stopni istniejących.  
W konsekwencji energia swobodna osiąga zero stopniowo w temperaturze  $T_R$ .

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

## Oddziaływanie stopień – stopień (elastyczne) dla powierzchni wicinalnych

Stopnie odpychają się (generalnie), ze względu na:

- elastyczne oddziaływanie (dipolowe) pomiędzy stopniami,
- entropię tworzenia się stopni – stopnie wzajemnie sobie „przeszkadzają”.

Przy założeniu, że:

- ograniczymy się do oddziaływania pomiędzy sąsiednimi stopniami,
- „kink energy” jest proporcjonalna tylko do długości „kinka”

Energia swobodna układu określona jest przez wielką sumę statystyczną

$$F = -k_B T \ln[\text{Tr} \exp(-H\{x_n(y)\}/k_B T)]$$

↑  
Hamiltonian

Ostatecznie amplituda prawdopodobieństwa znalezienia stopnia w miejscu określonym przez  $x$  wynosi

$$-k_B T e^{-\varepsilon/k_B T} a_{\perp}^2 \psi''(x) + V(x)\psi(x) = (f + 2k_B T e^{-\varepsilon/k_B T})\psi(x)$$

↑  
swobodna energia stopnia na jego szerokość

↑  
wielocząstkowa funkcja falowa

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

## Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych Gruber-Mullins model – wkład entropiczny

„cząstka w pudle” – stopień może przemieszczać się pomiędzy dwoma sąsiednimi stopniami, średnio między  $-L$  i  $+L$ .

W tym przypadku dostajemy

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos(x\pi / 2L)$$

i prawdopodobieństwo znalezienia stopnia w  $x$

$$P(x) = \frac{1}{L} \cos^2(x\pi / 2L)$$

- rozwiązanie Grubera-Mullina problemu oddziaływania stopień-stopień

Położenie stopnia  $x = 0$  odpowiada szerokości stopnia  $L = \langle L \rangle$ .

Znormalizowany rozkład szerokości stopni można zapisać:

$$P(s) = \sin^2(\pi s / 2)$$

gdzie  $s = L/\langle L \rangle$ .

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

## Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych Gruber-Mullins model – wkład entropiczny

Wstawiając funkcję falową do

$$-k_B T e^{-\varepsilon/k_B T} a_{\perp}^2 \psi''(x) + V(x)\psi(x) = (f + 2k_B T e^{-\varepsilon/k_B T})\psi(x)$$

dostajemy wyrażenie na energię swobodną na długość atomu

$$f = -2k_B T e^{-\varepsilon/k_B T} + k_B T \frac{\pi^2 a_{\perp}^2}{4L^2} e^{-\varepsilon/k_B T}$$

Niestety dla  $T = 0$  dostajemy wartość 0.

Należy więc uwzględnić energię wewnętrzną:

$$\beta(T)a_{\parallel} = \beta(0)a_{\parallel} - 2k_B T e^{-\varepsilon/k_B T} + k_B T \frac{\pi^2 a_{\perp}^2}{4L^2} e^{-\varepsilon/k_B T}$$

czynniki entropowy

zasadniczo zawyżony (powinno być 6) – dla swobodnych fermionów (np. elektronów)

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

**Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych**  
**Oscylator harmoniczny – wkład elastyczny**

- pojedynczy stopień znajduje się w potencjale

$$V(x) = a_{\parallel} A \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{(nL-x)^2} + \frac{1}{(nL+x)^2} \right) \cong \frac{a_{\parallel} A \pi^2}{6L^2} + \frac{a_{\parallel} A \pi^4}{15L^4} x^2 \dots$$

(x – odchylenie od położenia środkowego względem sąsiadujących stopni)

Znormalizowany rozkład szerokości teras wynosi w tym przypadku

$$P(s) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(s-1)^2}{2w^2}}$$

Ostatecznie swobodną energię na stopień można zapisać jako

$$\beta(T)a_{\parallel} = \beta(0)a_{\parallel} - 2k_{\text{B}}T e^{-\varepsilon/k_{\text{B}}T} + \frac{\pi^2 a_{\parallel} A}{6L^2} \left( 1 + \sqrt{\frac{12a_{\perp}^2 k_{\text{B}}T \exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T)}{5a_{\parallel} A}} \right)$$

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

**Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych**  
**Oscylator harmoniczny – wkład elastyczny**

$$\beta(T)a_{\parallel} = \beta(0)a_{\parallel} - 2k_{\text{B}}T e^{-\varepsilon/k_{\text{B}}T} + \frac{\pi^2 a_{\parallel} A}{6L^2} \left( 1 + \sqrt{\frac{12a_{\perp}^2 k_{\text{B}}T \exp(-\varepsilon/k_{\text{B}}T)}{5a_{\parallel} A}} \right)$$

- jak się spodziewaliśmy, energia swobodna rośnie z siłą oddziaływania stopień-stopień. Największy wkład daje człon niezależny od temperatury pochodzący od czynnika stałego w wyrażeniu na potencjał.

Gruber-Mullin i oscylator harmoniczny dają symetryczny rozkład szerokości stopni. Zwykle nie jest to prawdziwe – rozkład jest „skrzywiony” w stronę większych odległości między stopniami.

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

**Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych**  
**Oscylator harmoniczny – wkład elastyczny**

Na podstawie „random matrix theory” Einstein i Pierre-Louis zaproponowali znormalizowany rozkład szerokości stopni:

$$P(s) = a_{\rho} s^{\rho} e^{-b_{\rho} s^2}$$

gdzie  $\rho$  wyznacza się ze stałej oddziaływania  $A$ :

$$A = \frac{2a_{\perp}^2 e^{-\varepsilon/k_B T} k_B T}{a_{\parallel}} \frac{\rho(\rho - 2)}{4}$$

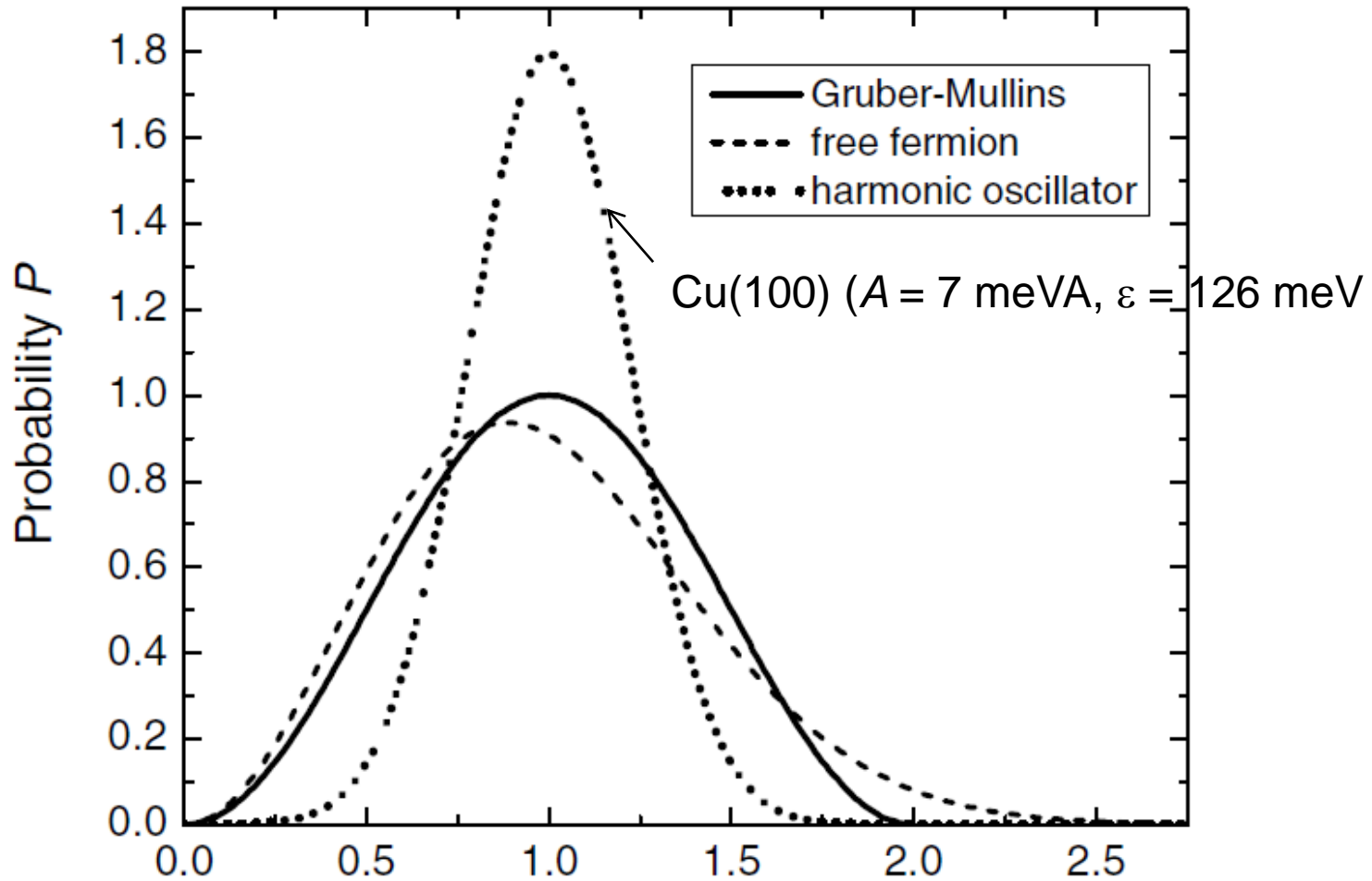
(pozostałe stałe wyznacza się z warunków normowania  $P(s)$ ).

Dokładne rozwiązania dostajemy dla  $\rho = 1, 2$  i  $4$ .  $\rho = 2$  odpowiada  $A = 0$  – czyli nieoddziałującym fermionom.

Wyniki eksperymentalne raczej opisuje się korzystając z powyższej zależności.

# Model - Terrace Step Kink (TSK)

Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych  
Gruber-Mullins model

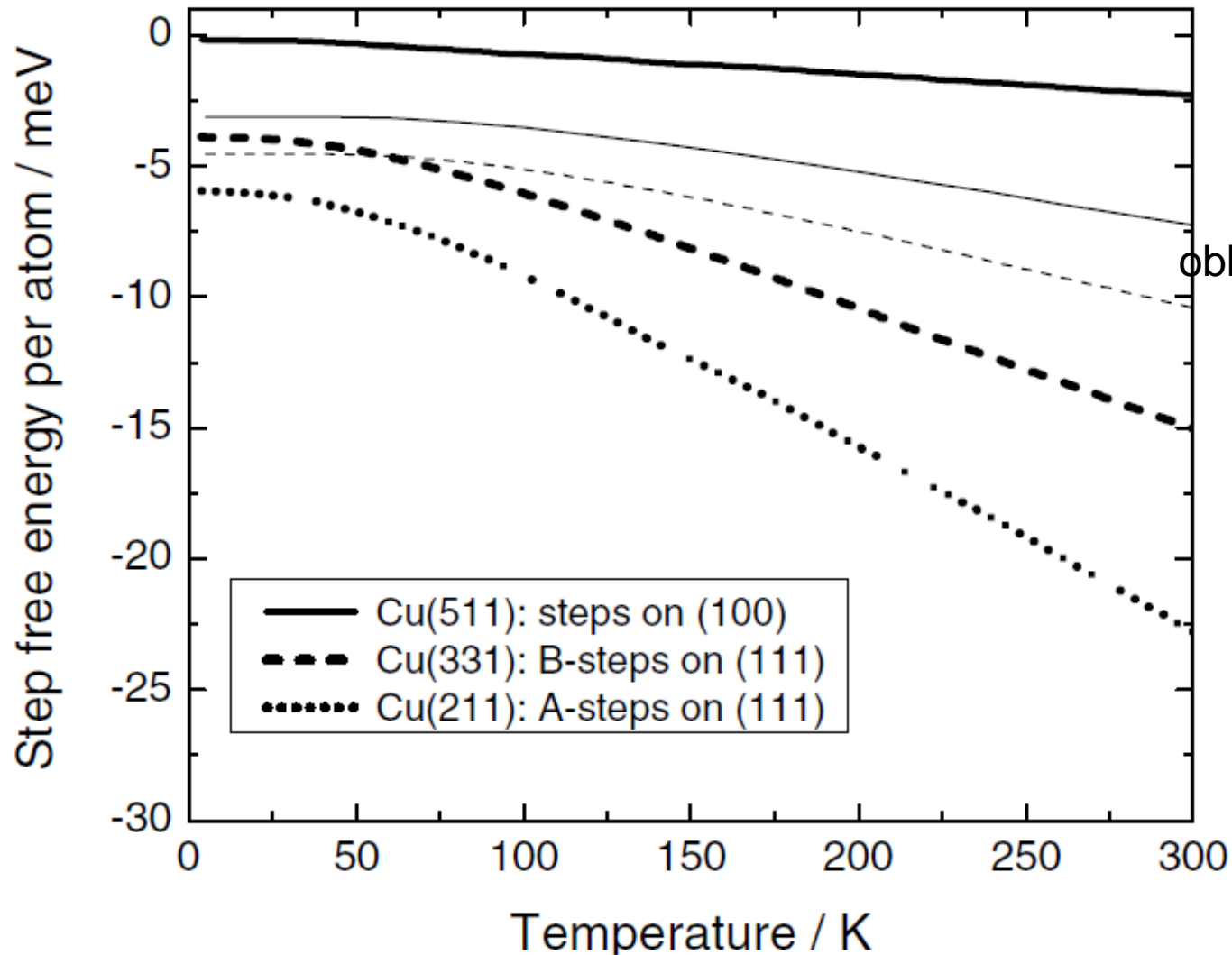


znormalizowany rozkład szerokości teras  $L/\langle L \rangle$



# Model - Terrace Step Kink (TSK)

Oddziaływanie stopień – stopień dla powierzchni wicinalnych



# Model Isinga, równowagowy kształt kryształu

Hamiltonian w modelu Isinga

da się rozwiązać w 2D

$$H_{\text{Ising}} = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

$i, j$  numerują najbliższych sąsiadów  
 $J_{ij}$  siła oddziaływania  
 $S_i = \pm 1$  spin

Zakładając, że energia oddziaływania najbliższych sąsiadów wynosi  $V_0$  i wprowadzając niezerowy potencjał chemiczny dostajemy

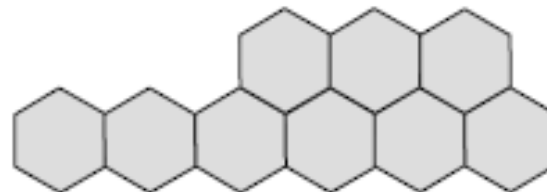
$$H_{\text{Ising}} = \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

W tej formie Hamiltonian wykorzystuje się do analizy dwuwymiarowych faz i przejść fazowych – np. kształtu równowagowego dwuwymiarowych wysp.

# Model Isinga, równowagowy kształt kryształu



- sieć kwadratowa - kink energy  
równa jest energii stopnia na atom



- plaster miodu (heksagonalna), energia  
stopnia na atom jest dwa razy większa  
od kink energy

## Kształty równowagowe

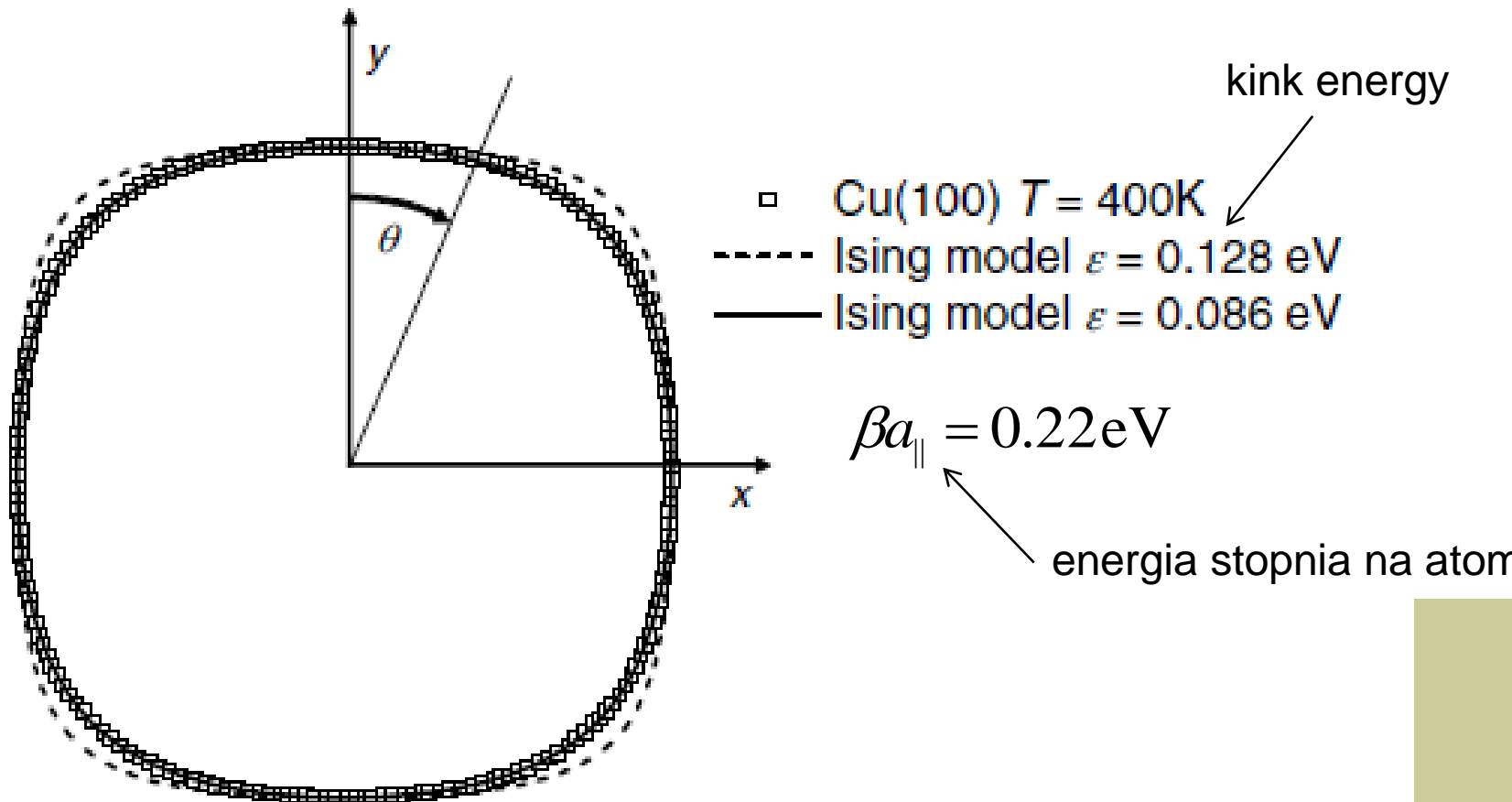
$$\cosh\left[\frac{\varepsilon(x-y)}{2k_B T}\right] \cosh\left[\frac{\varepsilon(x+y)}{2k_B T}\right] = \frac{1}{2} \cosh\left[\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right] \coth\left[\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right]$$

kink energy

$$\cosh\left[\frac{2y\varepsilon}{k_B T}\right] + \cosh\left[\frac{(\sqrt{3}x+y)\varepsilon}{k_B T}\right] + \cosh\left[\frac{(\sqrt{3}x-y)\varepsilon}{k_B T}\right] = \frac{\cosh^3[2K] + \sinh^3[2K]}{\sinh[2K]}$$

$$\tanh[K] = e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}$$

# Model Isinga, równowagowy kształt kryształu



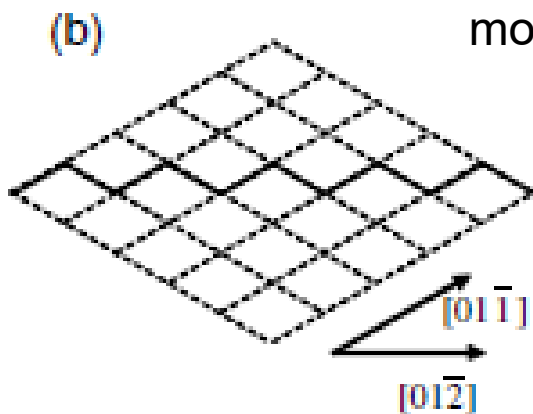
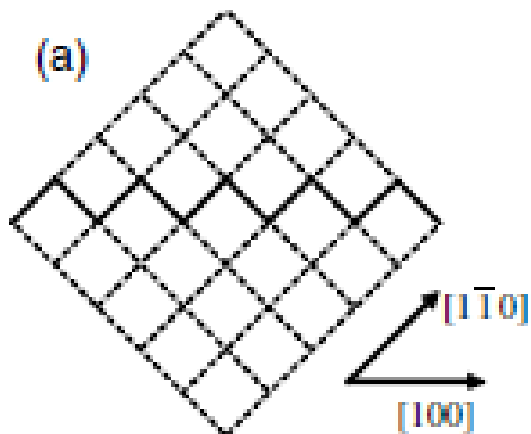
# Model Isinga, równowagowy kształt kryształu

## Aspect ratio (umiarkowanie niskie temperatury)

- te współczynniki reprezentują stosunek energii swobodnej stopnia kiedy każdy atom jest typu kink (100% kinks) do energii swobodnej stopnia tylko z „thermal kinks” – sieć kwadratowa  $r(45^\circ)/r(0^\circ)$  i sieć heksagonalna  $r(30^\circ)/r(0^\circ)$ ,
- z modelu Isinga mamy:

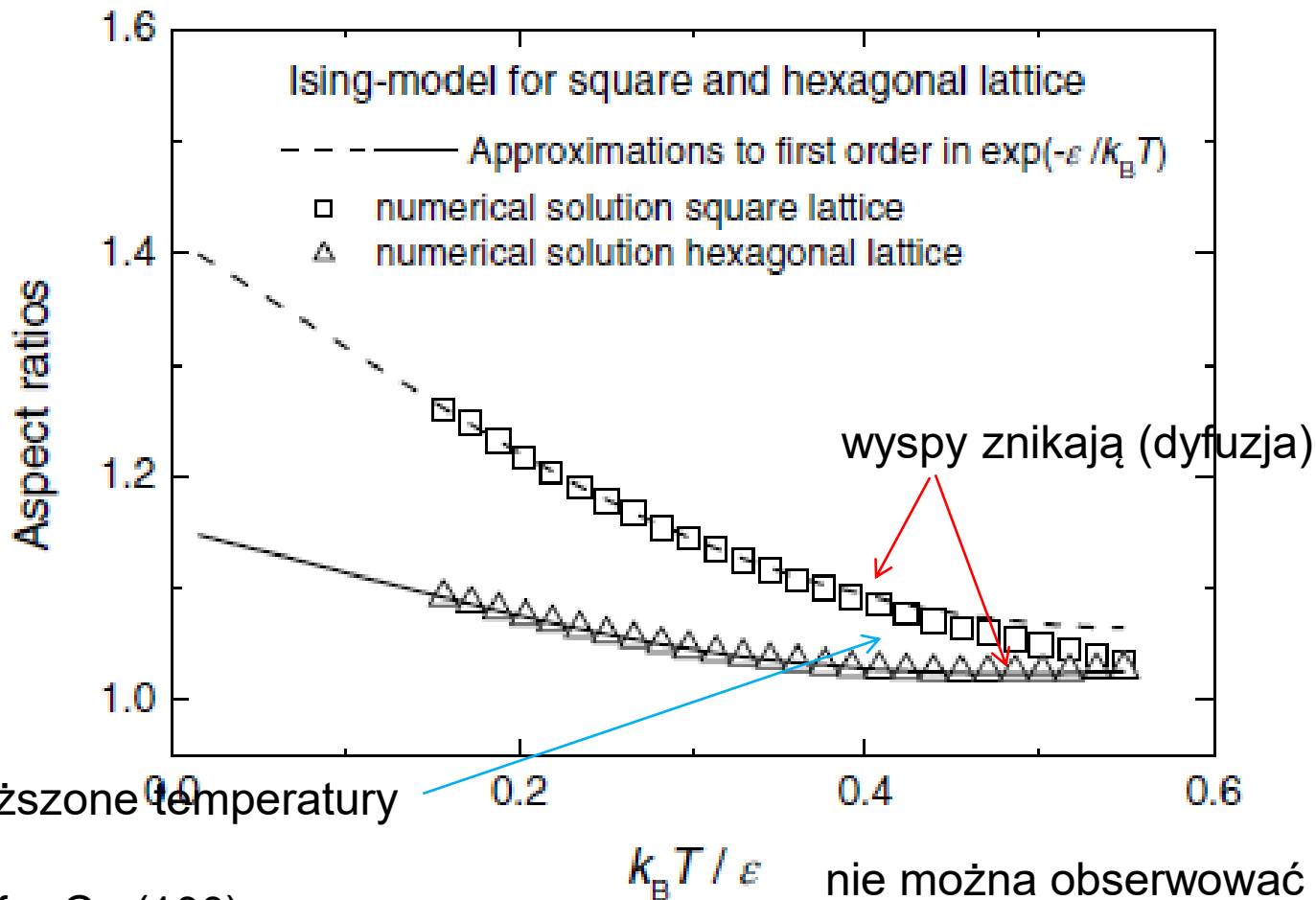
$$\frac{r_{45^\circ}}{r_{0^\circ}} \cong \sqrt{2} \left( 1 - \frac{\ln 2}{\varepsilon} k_B T \right) \Bigg/ \left( 1 - \frac{2k_B T}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)$$

$$\frac{r_{30^\circ}}{r_{0^\circ}} \cong \frac{2}{\sqrt{3}} \left( 1 - \frac{\ln 2}{2\varepsilon} k_B T \right) \Bigg/ \left( 1 - \frac{k_B T}{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)$$



możliwe ścieżki dla 100% kinków

# Model Isinga, równowagowy kształt kryształu

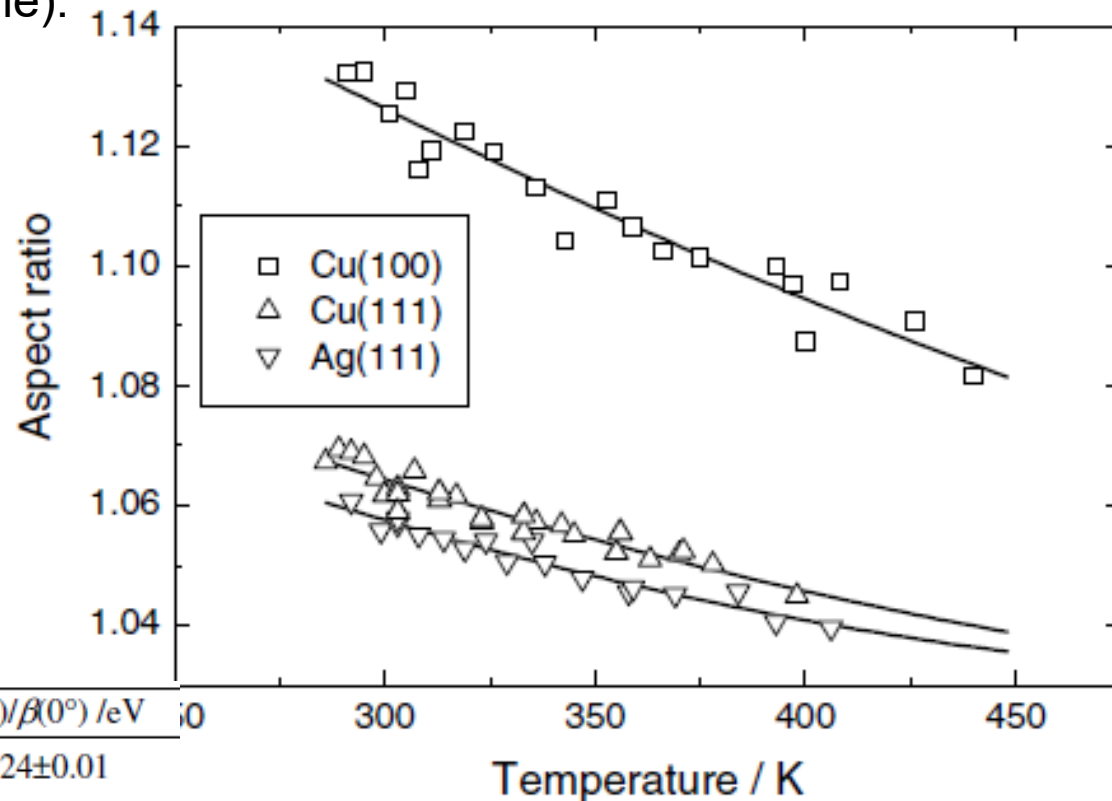


np. 700 K for Cu (100)  
 680 K Cu (111)  
 580 K Ag (111)

nie można obserwować kształtów równowagowych (dla wysp)

# Ising-model, crystal equilibrium shape

Równania „aspect ratio” dają dodatkową możliwość wyznaczenia „step energy” z doświadczalnych kształtów równowagowych wysp poprzez dopasowanie do zaobserwowanych temperaturowych zależności „aspect ratios” (energia kinka może być określona niezależnie).



Surface	$a_{  }\beta/eV$	$\beta(\theta_k)/\beta(0^\circ)/eV$
Cu(100)	$0.22\pm 0.02$	$1.24\pm 0.01$
Cu(111)	$0.27\pm 0.03$	$1.138\pm 0.008$
Ag(111)	$0.25\pm 0.03$	$1.136\pm 0.009$

Energie swobodne na stopień i „ratio” energii na stopień dla stosunku „corners/straight sections” w  $T = 0 K$ .

# Lattice gas models

## Lattice gas models

- Energia oddziaływań atomów (molekuł) chemicznie związanych z powierzchnią zmienia się znacznie wraz z umiejscowieniem zaadsorbowanych składników.
- Zaadsorbowane chemicznie atomy początkowo przyłączają się w dobrze określonych miejscach. Na powierzchni krystalicznej, te określone miejsca mają także strukturę periodyczną.
- Modele biorące pod uwagę takie periodyczne umiejscowienie zaadsorbowanych atomów nazywamy modelami gazu sieciowego - *lattice gas models*.

1. Adsorbat może zająć dowolną pozycję (z tych dozwolonych) pod warunkiem, że pokrycie powierzchni (fractional coverage) jest mniejsze od 1 – atomy adsorbatu tworzą gaz sieciowy (*lattice gas*).

2. Adsorbat może tworzyć wysoce zorientowane konglomeraty lub nawet struktury uporządkowane.



# Lattice gas models

## Lattice gas – brak oddziaływań

- najprostsze przybliżenie,
- jeden typ centrów na powierzchni i energia adsorpcji jest niezależna od obsadzenia sąsiednich centrów – brak oddziaływania.
- Można w prosty sposób wprowadzić oddziaływania poprzez uśrednione pole oddziaływań.
- Dość dobrze opisuje rzeczywistą sytuację z dokładnością do segregacji na powierzchni i opisu izoterm adsorpcji.
- Nie opisuje dobrze ewolucji danej fazy jako funkcji pokrycia powierzchni i przejść pomiędzy różnymi fazami.

# Lattice gas models

Dla gazu idealnego energię swobodną można zapisać jako

$$F = k_B T N \left( -1 + \ln \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right)$$

a potencjał chemiczny adsorbatu

$$\mu_{ad} = E_{ad} + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}}$$

energia adsorbatu

funkcja pokrycia powierzchni (fractional coverage) – średnie obsadzenie na centrum powierzchniowe

# Lattice gas models

Zaadsorbowane atomy i molekuly mogą mieć stany wibracyjne o niskiej energii – stąd dodatkowy człon zawierający wibracyjną funkcję stanu

$$\mu_{ad} = E_{ad} + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} - k_B T \ln Z_{vib,ad}$$

- Suma stanów podstawowych (wibracyjnych) daje niezależny od temperatury wkład do  $E_{ad}$ .
- Pozostały wkład od stanów wibracyjnych zwykle jest zaniedbywalny dla większości adsorbatów.

Oddziaływania pomiędzy adsorbatami mogą być zasymulowane jako średnie pole oddziaływań poprzez dodanie zależnej od funkcji pokrycia energii  $W(\Theta_{ad})$ . Przybliżenie to sprawuje się nadspodziewanie dobrze dla izoterm.

$$\mu_{ad} = E_{ad} + W(\Theta_{ad}) + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} - k_B T \ln Z_{vib,ad}$$

← Bragg-Williams approximation

# Lattice gas models

## Model dwuwymiarowy gazu van-der-Waalsa

Zaniedbajmy powierzchniowe pofałdowanie potencjału i założmy, że atomy są związane z powierzchnią w jednym wymiarze – atomy mogą być traktowane jako dwuwymiarowy gaz van-der-Waalsa, w którym atomy mogą oddziaływać ze sobą jedynie parami poprzez silne odpychanie i przemieszczać dowolnie po powierzchni.

W tym przypadku potencjał chemiczny adsorbatu ma postać

$$\mu_{2DvdW} = E_{ad} + k_B T \ln \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}} - k_B T \ln \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \frac{1}{A_{ad}} \frac{\Theta_{ad}}{1 - \Theta_{ad}}$$

funkcja pokrycia,  $\Theta_{ad} = N \frac{A_{ad}}{A}$

liczba atomów na powierzchni

powierzchnia zajmowana przez atom

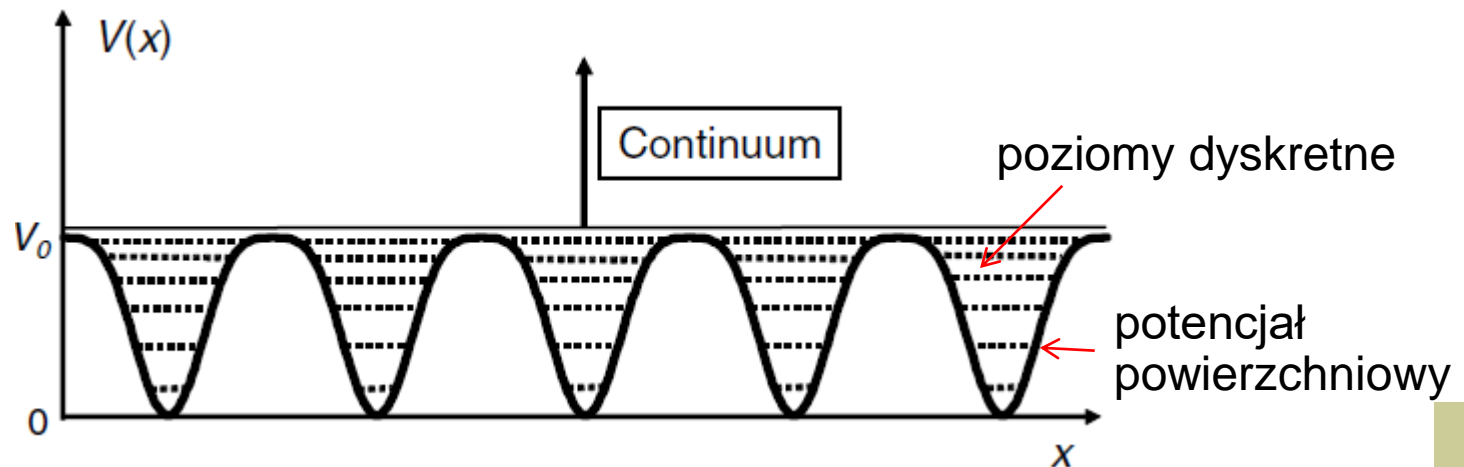
całkowita powierzchnia

# Lattice gas models

Kiedy adsorbat jest lepiej opisywany przez

- model gazu sieciowego lub
- model gazu van-der-Waalsa

Zależy to od amplitudy potencjału powierzchniowego i od temperatury.



- w modelu lattice gas - atomy znajdują się w stanie podstawowym
- w modelu gazu 2D opisany jest potencjał chemiczny od atomów dla stanów rozciągniętych (powyżej maksimum potencjału).
- w wystarczająco wysokich temperaturach atomy obsadzają stany continuum i model gazu 2D będzie odpowiedni,
- w niskich temperaturach atomy będą w stanie podstawowym, więc model lattice gas może wystarczyć.

Pytanie, czy możemy znaleźć kryterium dla temperatury przejścia?

# Lattice gas models

Pytanie, czy możemy znaleźć kryterium dla temperatury przejścia?

Dla potencjału 2D typu cosinus (za Hill'em, Doll'em i Steele'm) przejście pomiędzy gazem sieciowym a gazem swobodnym następuje w temperaturze  $T_c = 0.2 V_0 / k_B$ , gdzie  $V_0$  jest energią aktywacji dla dyfuzji.

Określenie temperatury przejścia możliwe jest także poprzez porównanie potencjałów chemicznych adsorbentu dla odpowiednich modeli.

## Podsumowując:

- silnie adsorbowane chemicznie atomy (C, O, N) powinny tworzyć gaz sieciowy,
- słabo adsorbowane chemicznie gazy (jak CO, zwłaszcza na metalach z wypełnioną powłoką  $d$ ) bliskie są granicy pomiędzy modelami,
- adsorbowane fizycznie warstwy tworzą gaz 2D

# Lattice gas models

**Segregacja** – prosty przykład zastosowania modelu gazu sieciowego

- Jeśli temperatura jest wystarczająco wysoka dla efektywnej dyfuzji, atomy zanieczyszczeń z bulku przedyfundują do powierzchni tworząc warstwę adsorpcyjną (np. węgiel i siarka na powierzchni metali)
- Segregacja może stanowić istotny problem przy przygotowaniu czystej powierzchni.

Gdy koncentracja zanieczyszczeń w bulku jest bardzo mała, możemy zapisać potencjał chemiczny dla rozcieńczonych zanieczyszczeń

$$\mu_s = E_s + k_B T \ln c_s$$

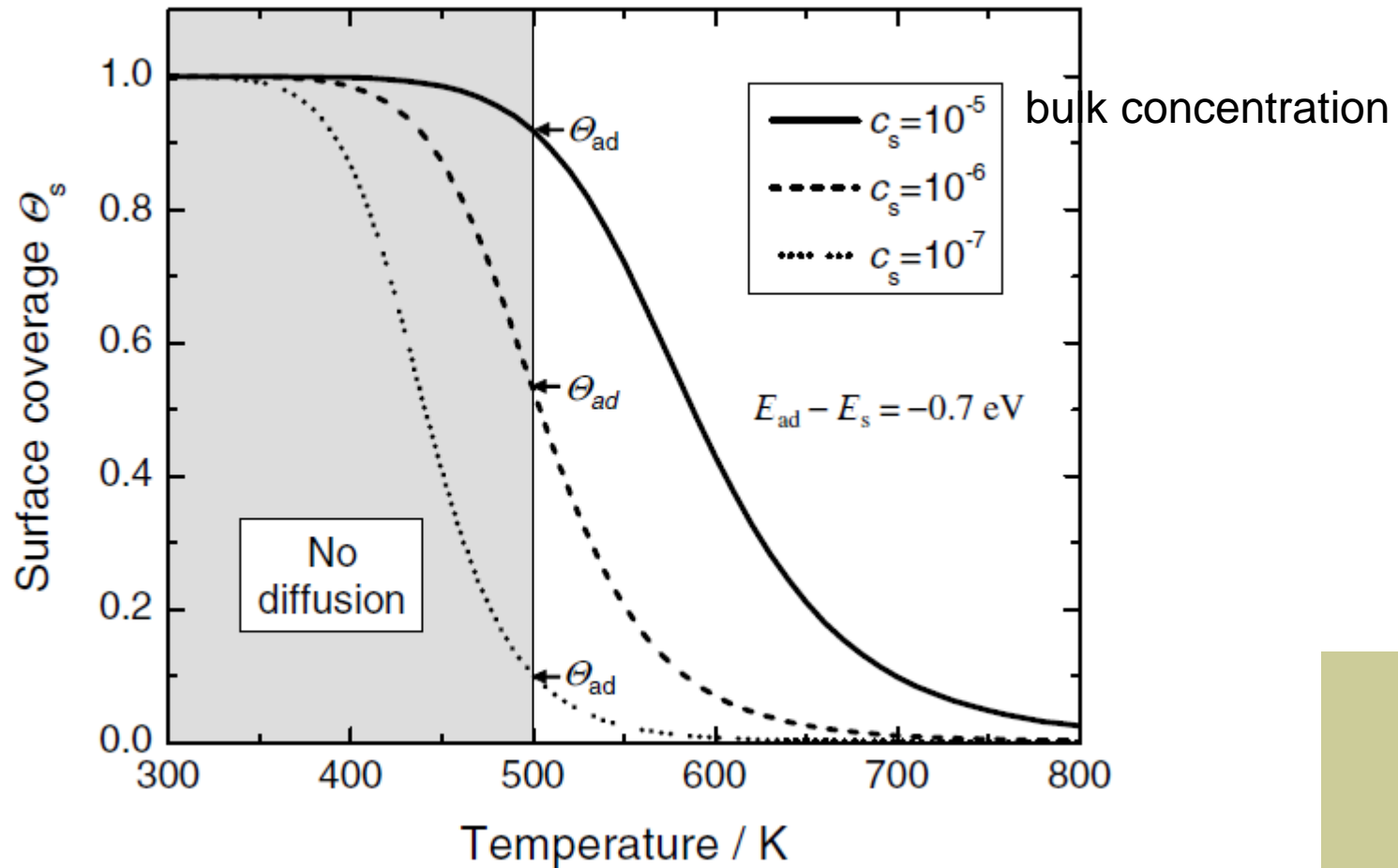
energia zanieczyszczeń w bulku

koncentracja na dostępne centrum w bulku

Przyrównując  $\mu_{ad}$  i  $\mu_s$  dostajemy wartość równowagową funkcji pokrycia (equilibrium surface coverage).

$$\Theta_{ad} = \frac{1}{1 + c_s^{-1} e^{\frac{E_{ad} - E_s}{k_B T}}}$$

# Lattice gas models



Powierzchniowa koncentracja równowagowa zanieczyszczenia podlegającego segregacji w funkcji temperatury – poniżej pewnej temperatury zanieczyszczenia pozostają na powierzchni.



# Lattice gas models

