

表面二维结构表示法

主讲：刘晓芳

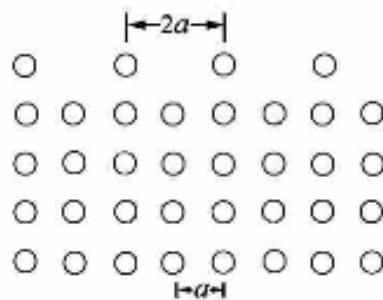
Email: liuxf05@buaa.edu.cn

办公地点：科研1号楼610

三 表面二维结构表示法

形成新的表面结构

❖ 重构层

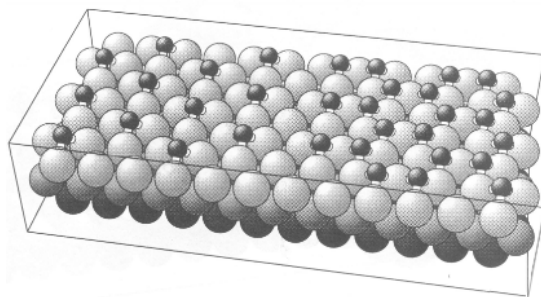


表面原子排列不同于晶体内部

❖ 吸附层

❖ 反应层

❖ 外延层



表面原子排列不同于基底

建立一种规则来描述新表面结构——二维结构表示法



三 表面二维结构表示法

❖ 学术界通用标记方法:

伍德标记法 **Wood's notation**

矩阵标记法 **Matrix notation**

把待研究的表面结构与已知基底结构进行比较，并用基底结构作参考来标记表面结构



三 表面二维结构表示

伍德标记法

1964年，基于X射线衍射结晶学，Wood提出了一种符号标记规则来表示实空间表面原子结构和基底原子结构之间的关系，称为伍德标记法。

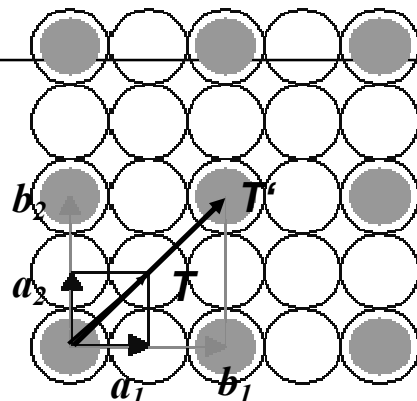
❖ 假设基底表面格子的平移矢量为

$$\vec{T} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$$

❖ 吸附层的平移矢量为

$$\vec{T}' = m'\vec{b}_1 + n'\vec{b}_2$$

建立 b_1 、 b_2 和 a_1 、 a_2 的关系



fcc(100) 表面



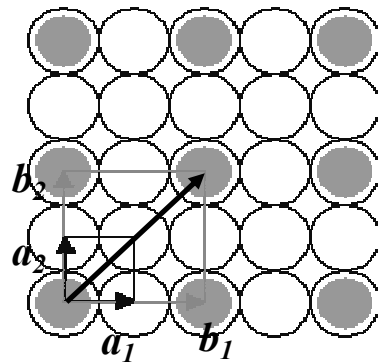
三 表面二维结构表示

◆ 最简单情况:

吸附层二维原格基矢和基底原格基矢平行, 且有

$$|b_1| = p|a_1|$$

$$|b_2| = q|a_2|$$



Wood标记法

吸附层简单表示为: $(p \times q)$



三 表面二维结构表示

完整的**Wood**标记法

基底元素
符号

← $R(h\ k\ l) - (p \times q) - D$

↓
基底晶面指数

↓
基矢比例系数

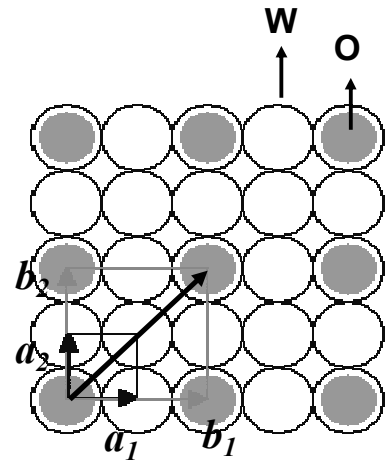
↓
吸附物元素名称,
如为基底原子重构
可不写



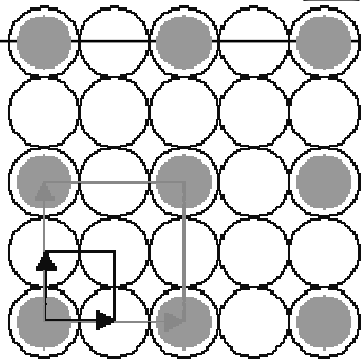
◆ 单晶W的(100)晶面上吸附了一层O原子

完整的Wood符号

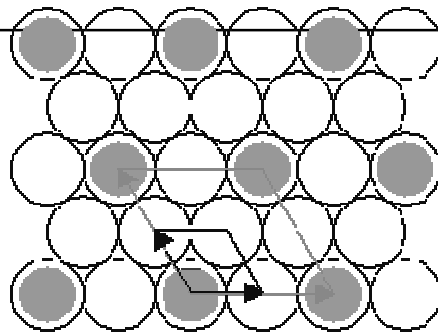
W(100)-(2×2)-O



(2×2) 结构 三 表面二维结构表示

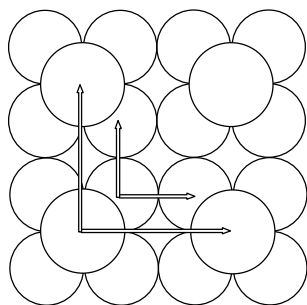


fcc(100)

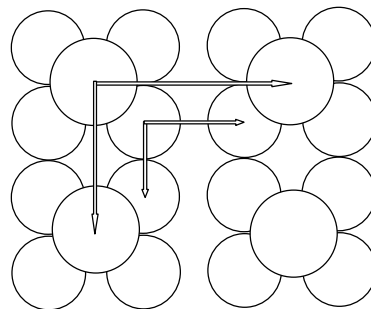


fcc(111)

顶吸附



fcc(100)

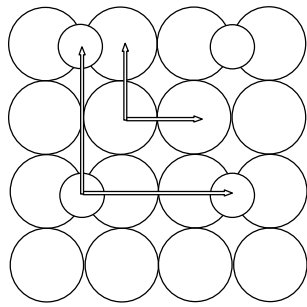


fcc(110)

中心吸附



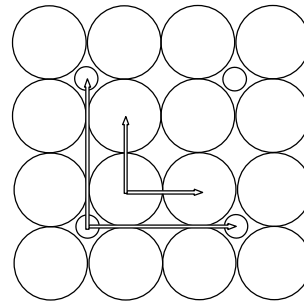
桥吸附



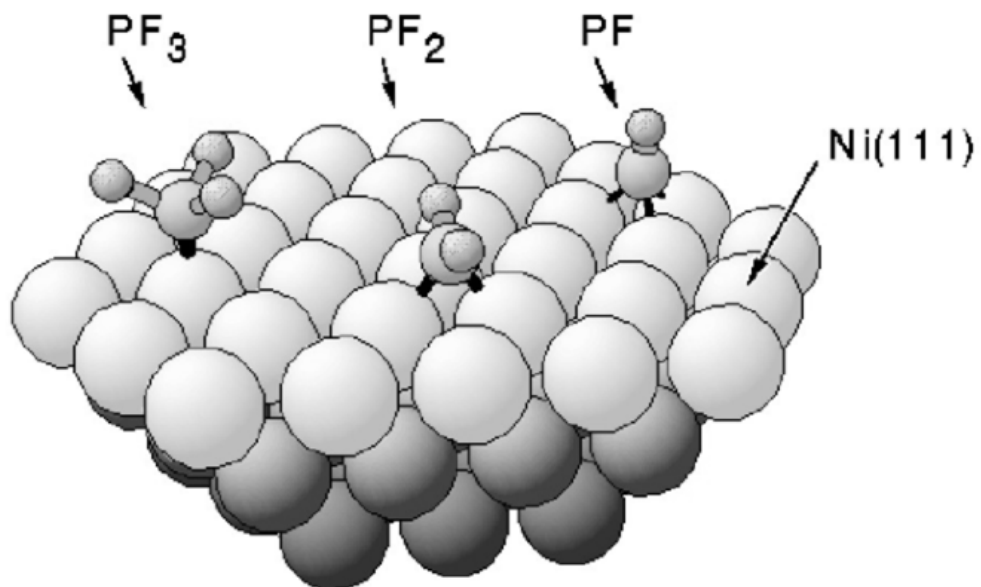
fcc(100)

 (2×2) 结构

填充吸附



fcc(100)

 (2×2) 结构

面心立方金属(111)表面的不同吸附位
 $\text{Ni}(111)\text{-PF}_3/\text{PF}_2/\text{PF}$ (顶位/桥位/中心位)

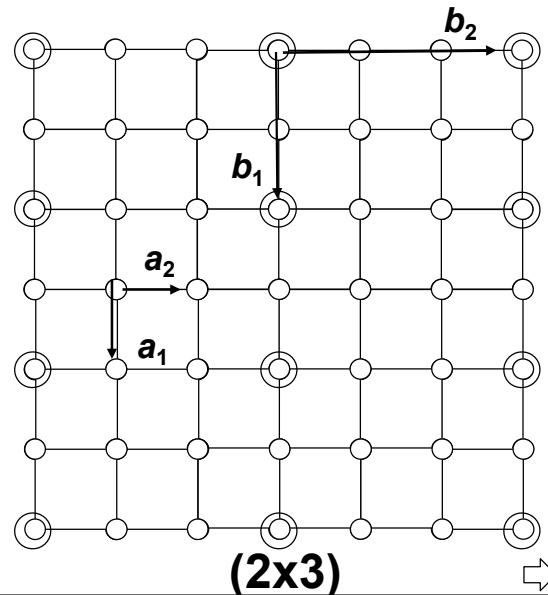
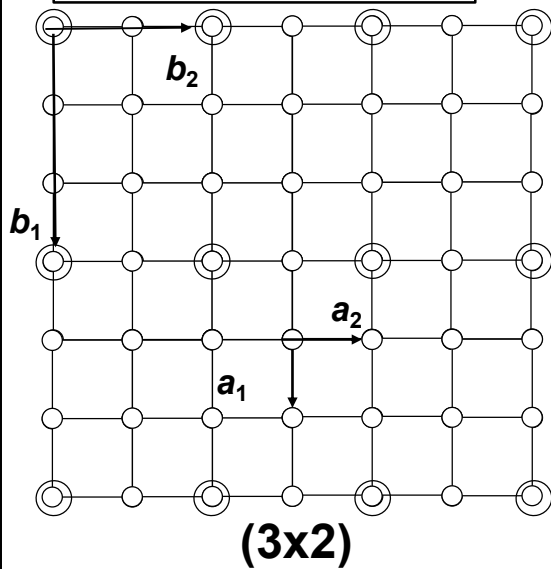


三 表面二维结构表示

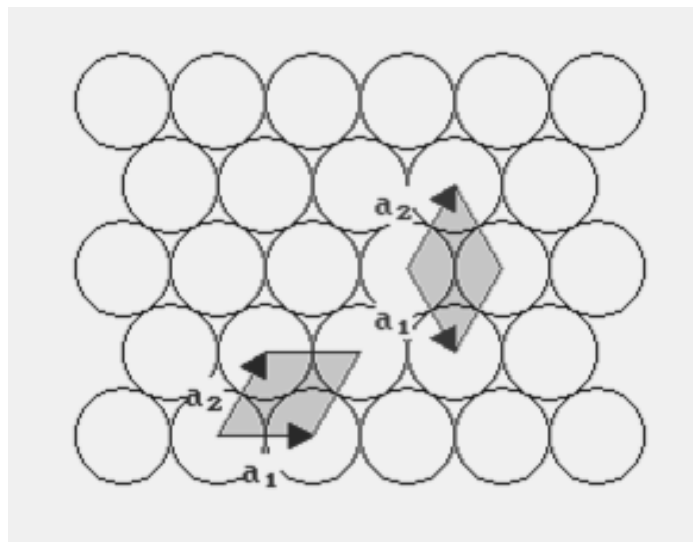
◆ 基矢选择的一般规则：

① a_1, a_2 逆时针排列，且 $|a_2| > |a_1|$

② $b_1 \parallel a_1, b_2 \parallel a_2$

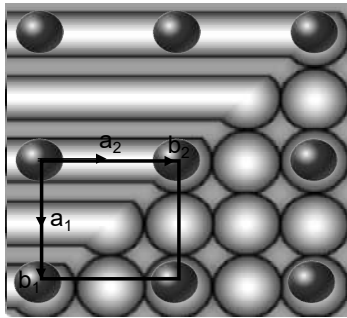


三 表面二维结构表示

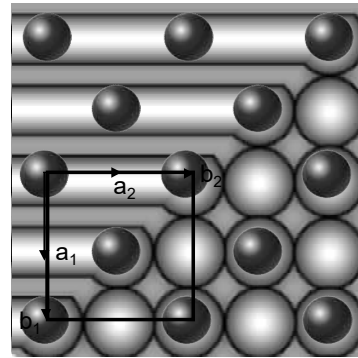


③ a_1, a_2 夹角 $> 90^\circ$

三 表面二维结构表示



P (2x2)



C (2x2)

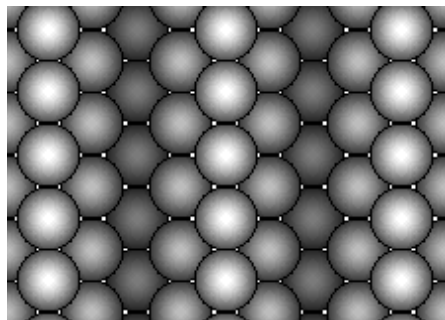
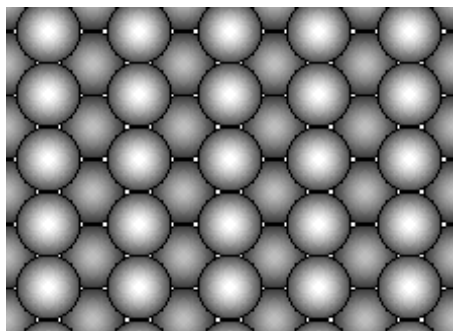
带心



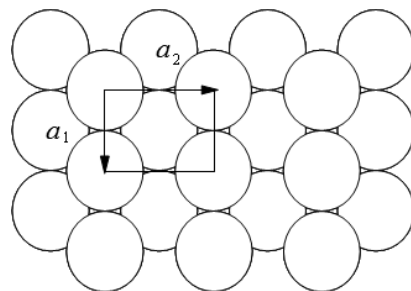
三 表面二维结构表示

重构表面

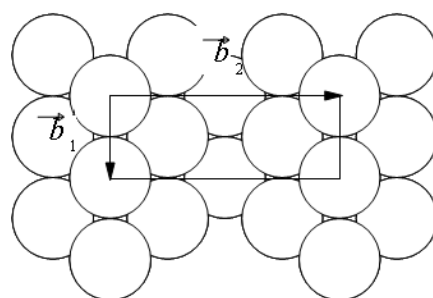
Pt(110)



Pt(110)-(1x1)

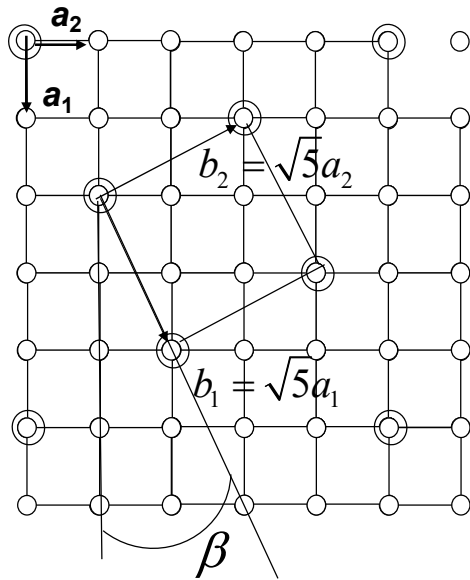


Pt(110)-(1x2)



三 表面二维结构表示

◆一般情况： b_1, b_2 不平行于 a_1, a_2



吸附层原格基矢表示为基底原格基矢的线形组合

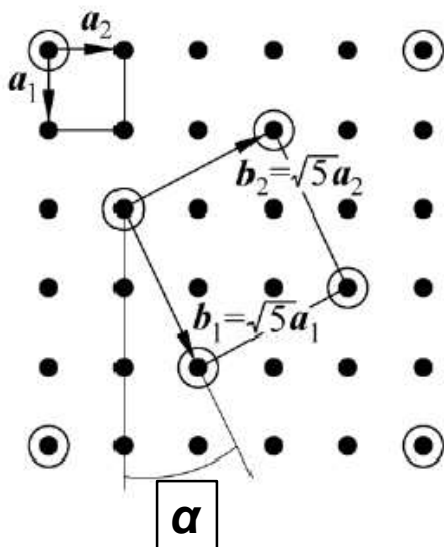
$$\begin{cases} \vec{b}_1 = p_1 \vec{a}_1 + q_1 \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 = p_2 \vec{a}_1 + q_2 \vec{a}_2 \\ \vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2 = \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2 \end{cases}$$



表面二维结构表示

$R(hkl) - (p \times q) - D$

吸附层结构: $R(hkl) - \left(\frac{|b_1|}{|a_1|} \times \frac{|b_2|}{|a_2|} \right) R\alpha - D$



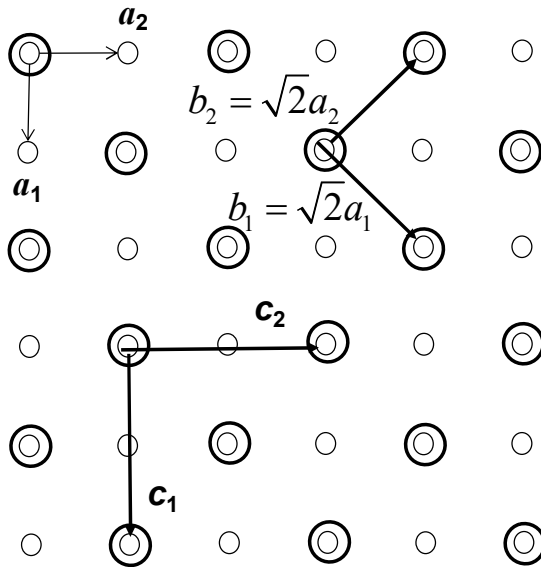
吸附层原格基矢相对基底原格基矢的转角

$$(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R\alpha$$



三 表面二维结构表示

Ni(001)晶面上吸附了一层S



Ni(001) – $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45 - S$

旋转的初始原格

Ni(001) – C(2 × 2) – S

带心原格



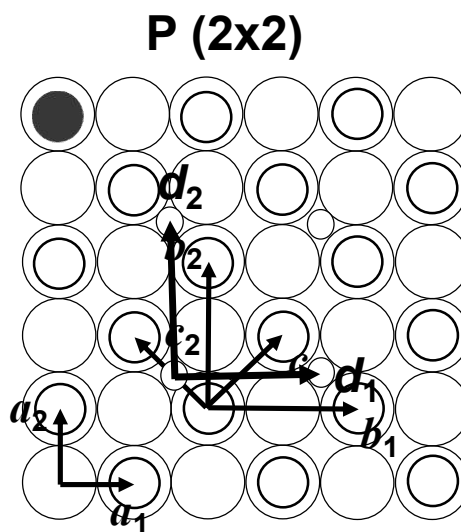
三 表面二维结构表示

同时吸附两种或多种分子（原子）

注意格点的选择！

基元：多种原子构成的基本结构单元

格点为基元的重心或任意完全相同的位置



P (2x2)

c(2x2) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$



三 表面二维结构表示

Wood法优点与局限性

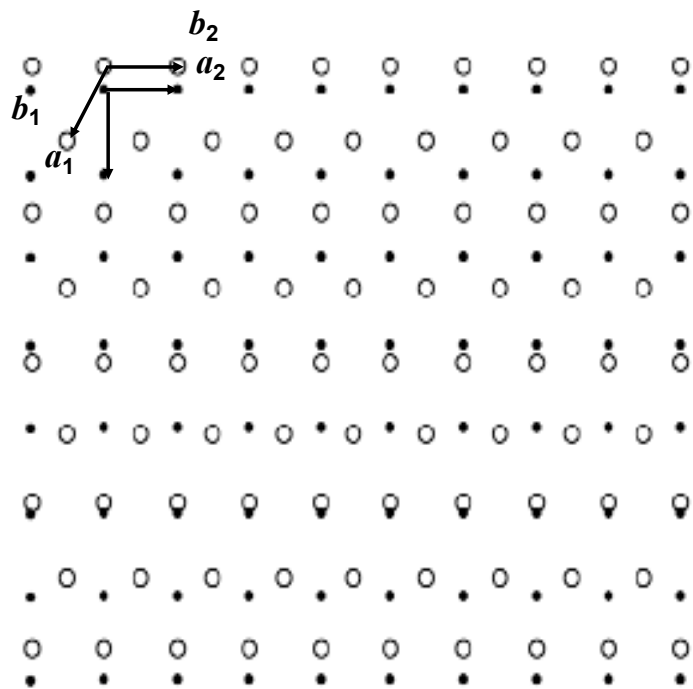
- ◆ 优点: **Wood**符号表示吸附层或重构层的结构十分简明、清晰
- ◆ 局限性: 若吸附层原格基矢和基底表面原格基矢之间没有简单的比例关系, 两个原格基矢之间不具有相等的夹角, 这时吸附层结构就比较复杂。



三 表面二维结构表示

Wood法局限性:

例如, 在一个正方形原格衬底上吸附形成六角形顶层, 这时用简单的**Wood**符号比较困难, 必须采用更为一般的方式来描述吸附层结构。



三 表面二维结构表示

矩阵标记 更具普适性

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2$$

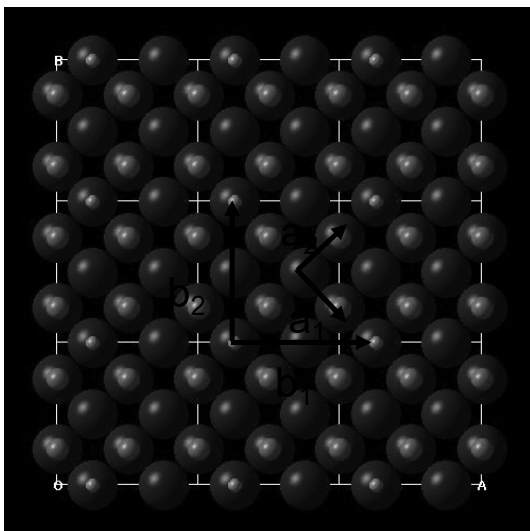
$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2$$

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}$$

$$b = \textcircled{M}a$$



三 表面二维结构表示



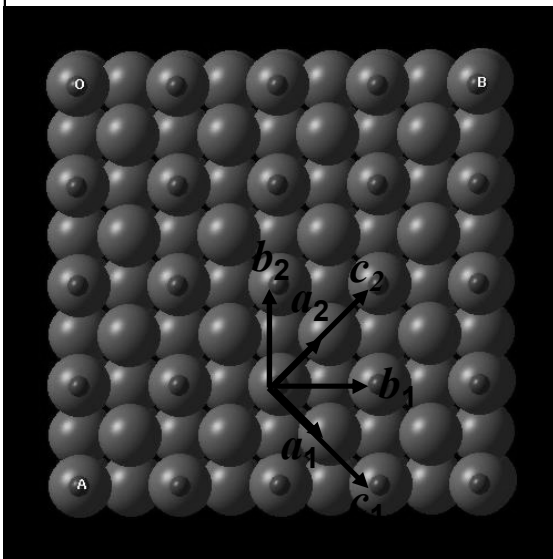
$$b_1 = 2a_1 + 2a_2$$

$$b_2 = -2a_1 + 2a_2$$

$$\Rightarrow M = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$$



三 表面二维结构表示



Matrix

$$\vec{b}_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$$

$$\vec{b}_2 = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

/

Wood's

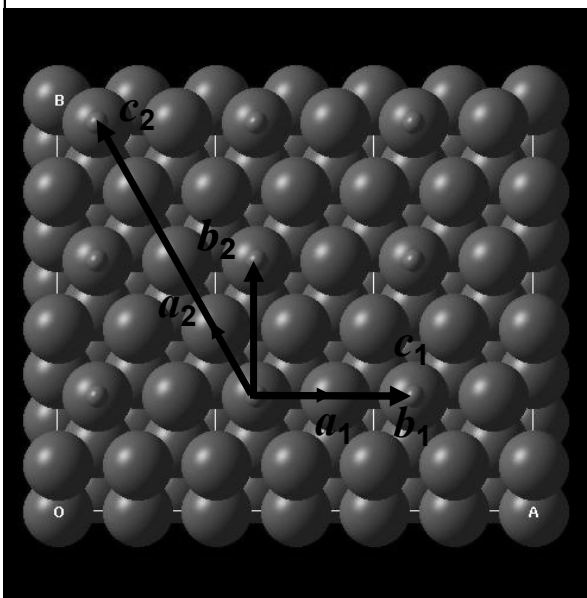
$$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$$

c(2x2)

注意：矩阵符号只能表示初始原格，不能表示带心原格。



三 表面二维结构表示



Matrix

$$\vec{b}_1 = 2\vec{a}_1$$

$$\vec{b}_2 = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

?

Wood's

?

c(2x4)

FCC(111)

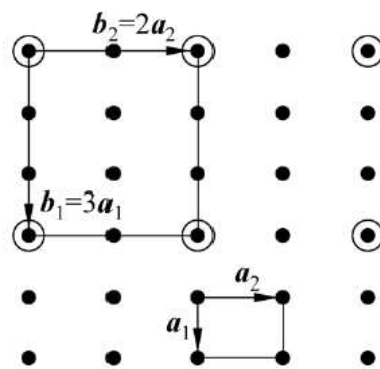


三 表面二维结构表示

根据矩阵元 m_{ij} 和行列式值 $\det M$ 的特点，可以将覆盖层原格结构分为：简单格子、重合格子和非相关格子。

(1) 简单格子

- 所有矩阵元 m_{ij} 及行列式值都是整数
- 吸附层与衬底原格之间为绝对相关



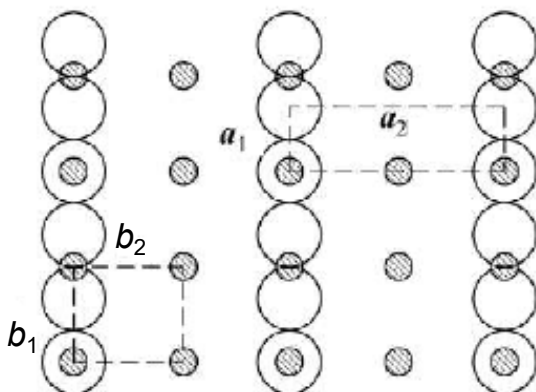
$$M = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$



三 表面二维结构表示

(2) 重合格子

- 所有矩阵元 m_{ij} 是有理数，行列式值是简单分数
- 吸附层和衬底之间为重合结构，具有共同的周期性，但原格基矢和衬底原格基矢之间有简单的非整数比例



$$M = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\det M = \frac{3}{4}$$



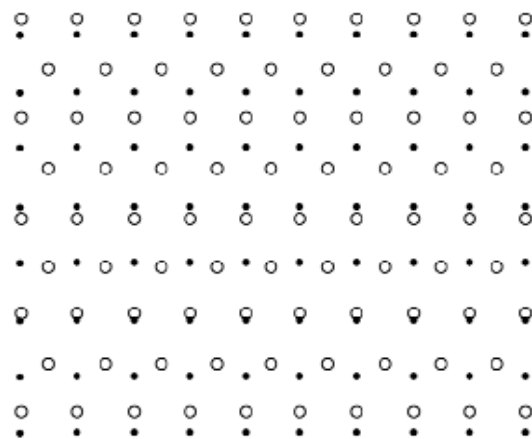
(3) 非相关格子 三 表面二维结构表示

- 矩阵元 m_{ij} 含无理数，且行列式值亦为无理数，两个格子永远不能以多个简单格点实现重合
- 吸附层和衬底之间不具有共同的周期性
- 在处理二维相转变的理论中，这类格子起到非常重要的作用

$$b_1 = \cos 30^\circ a_1 - \sin 30^\circ a_2$$

$$b_2 = a_2$$

$$\det M = \begin{vmatrix} \cos 30^\circ & -\sin 30^\circ \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \cos 30^\circ$$



正方格子基底上覆盖一层六角格子的吸附层

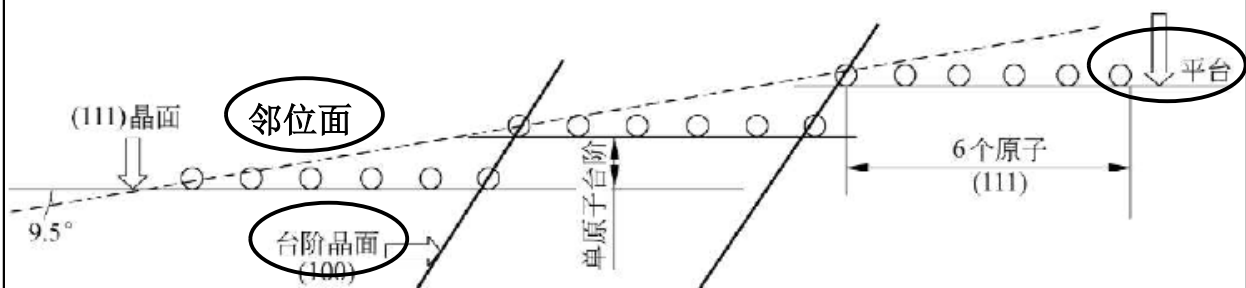


台阶表面结构表示

在催化、半导体以及表面物理研究中，经常遇到一种特殊的表面结构——台阶表面，这是一种比较规整的缺陷表面。

举例：金属Pt台阶

制备：取相对于Pt(111)晶面9.5°角进行解理

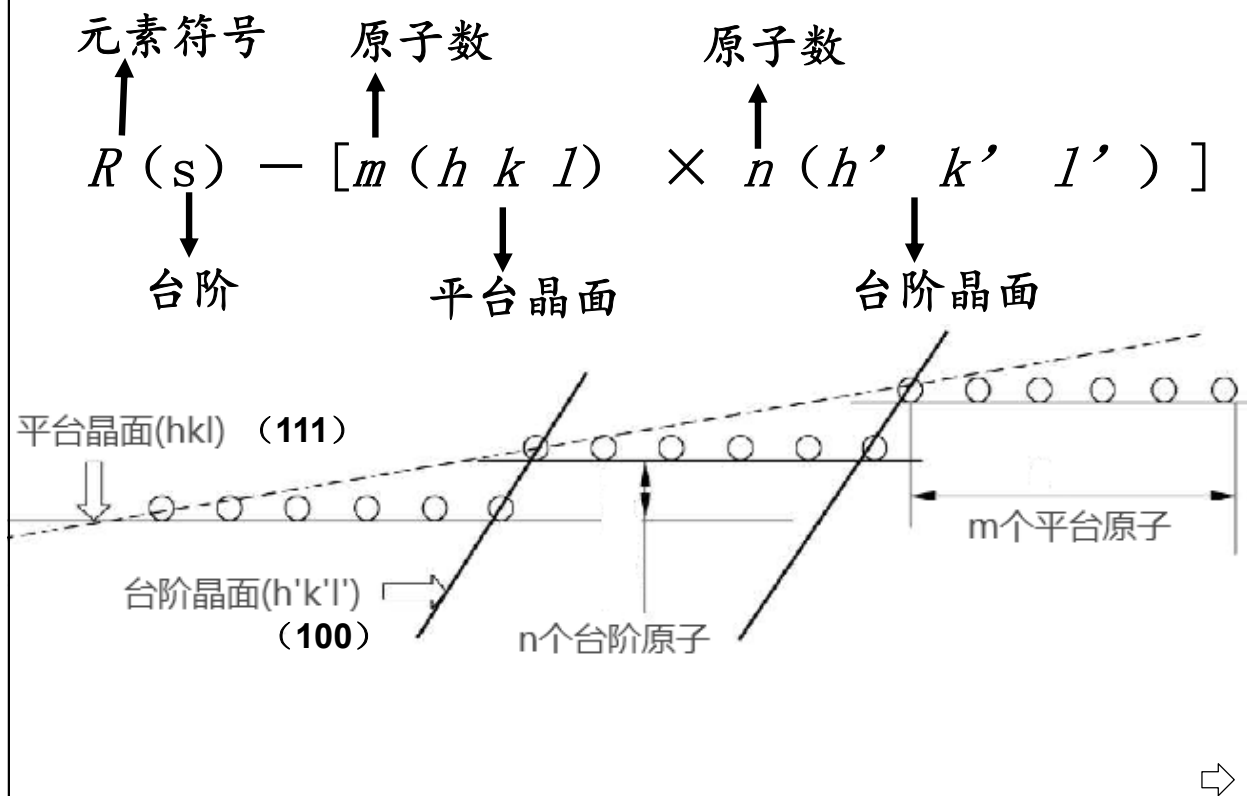


台阶面平台：含有6个Pt原子的Pt(111)晶面

台阶：Pt(100)晶面，单原子台阶

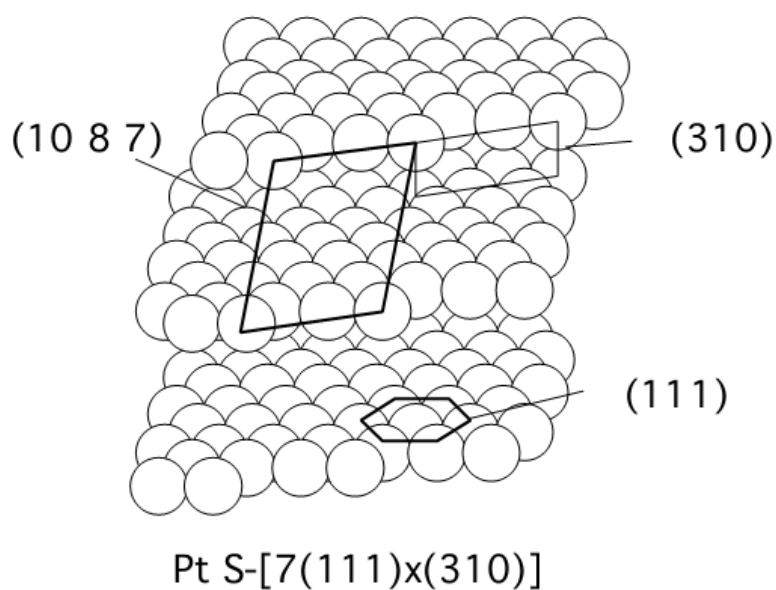


台阶表面结构表示



台阶表面结构表示

Pt(10 8 7)邻位面






台阶表面结构表示

如果相对于**Pt（111）**晶面以不同角度解理，可以得到结构不同的台阶表面

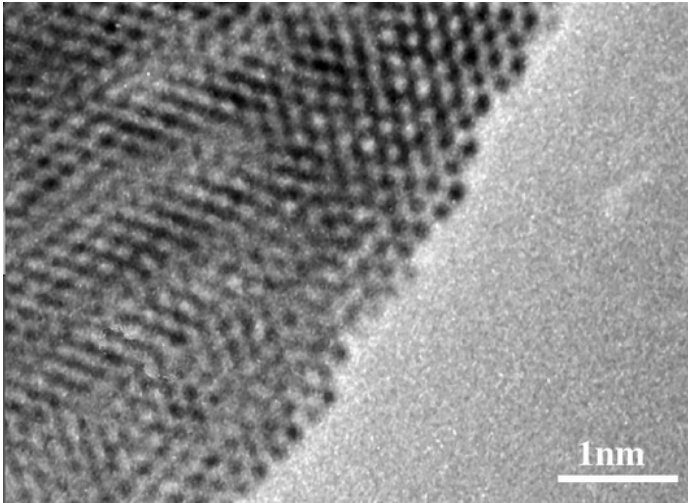
Pt 台阶表面的获得及其晶面指数

解理角度	晶面 Miller 指数	台阶面记号表示
偏(111)晶面 6.2°	(533)	Pt(s)-[9(111)×(100)]
偏(111)晶面 9.5°	(755)	Pt(s)-[6(111)×(100)]
偏(111)晶面 14.5°	(544)	Pt(s)-[4(111)×(100)]
偏(111)晶面 9.5°,再转 20°	(976)	Pt(s)-[7(111)×(100)]

➡



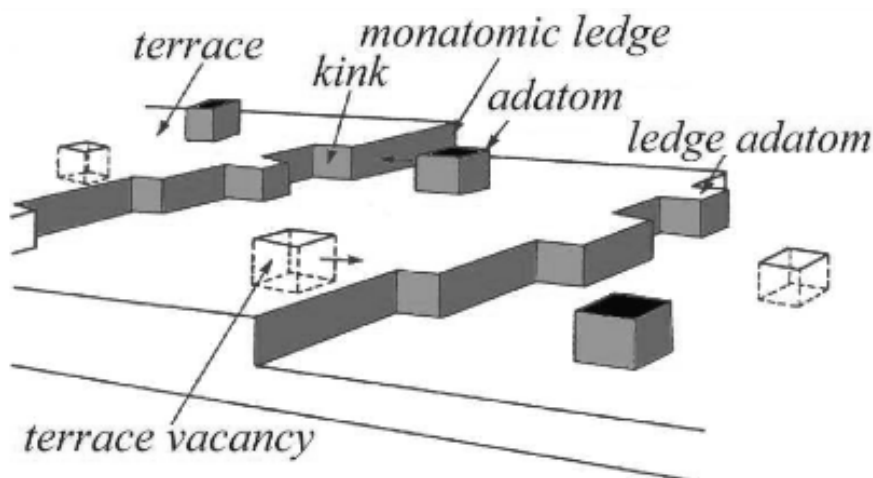
台阶表面结构表示



Pd枝晶的台阶表面

➡

台阶表面结构表示



台阶在较大尺度上会出现**TLK**模型所概况的各种缺陷
具有特殊的电子结构和化学反应能力

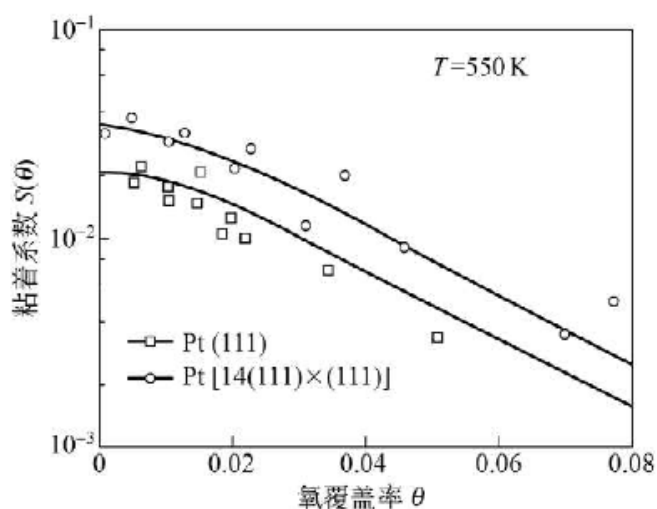


台阶表面结构表示

(1) 粘着系数

Hopster等对 O_2 在**Pt(111)**及其台阶表面的吸附行为进行了研究。

- ❖ 与**(111)**晶面相比，台阶面上的粘着系数高出**2倍**。
- ❖ O_2 首先吸附在台阶处，随覆盖率增加，粘着系数下降。



台阶缺陷具有较高活性



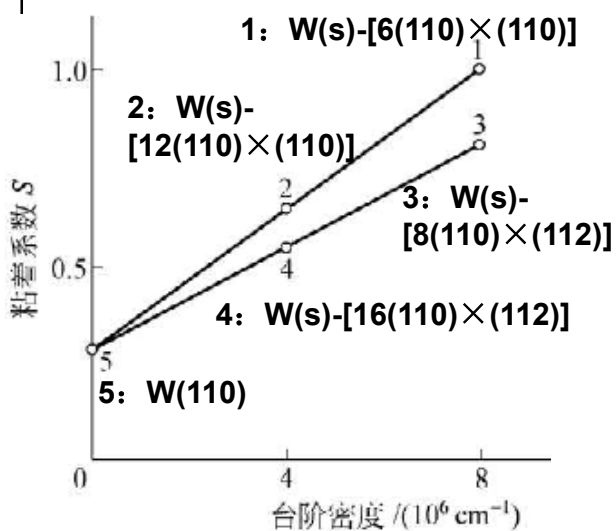
台阶表面结构表示

(1) 粘着系数

N_2 在金属W不同台阶表面上粘着系数随台阶密度的变化。

❖ N_2 在所有台阶表面上的粘着系数均高于W(110)晶面上的数值。

❖ 1、3两种台阶晶面具有非常高的台阶密度，粘着系数最高。



台阶表面结构表示

(2) 反应能力

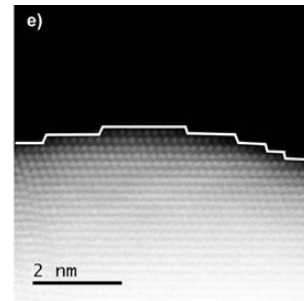
Somorjai等在Pt(111)及其台阶表面上进行 $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ 交换反应动力学研究，在300~1000K温度范围内，Pt(111)晶面上几乎测不到HD信号，在该晶面上没有发生同位素交换反应；但是在Pt(s)-[6(111) × (100)]台阶面上，有5~10%的 D_2 转变成HD，证明台阶表面有较高的催化反应能力。



台阶表面结构表示

- ❖ **TLK**表面的台阶和扭折对晶体生长、气体吸附和反应速率等影响极大。
- ❖ 台阶和扭折是催化和固相反应的活化中心。
- ❖ 台阶上的局部电场强度极高，会使其附近的分子极化，也可使它们裂解。
 ➡ 例如能裂解**H-H**键和**C-H**键，而扭折处具有加成**C-C**键和裂解**C=O**双键的能力。

缺陷处往往就是活性位。



课堂练习

用伍德法和矩阵法表示下列吸附层结构

