

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(1) Z轴伸缩改变

是许多表面在被吸附物时，原来垂直表面z方向第一、二层之间常有收缩现象，而吸附其它气体原子或离子后，可以使底物表面和二层之间的键长恢复为等于体相值或有时比体相值还大些，而且只要有单层一半的被吸附物就足以达到要求。

此点LEED和离子散射实验都曾证实。

Fe (100) - (1×1) - O和Ni (110) - C (2×2) - S, 氧和硫的吸附都分别使吸附层下面的金属键长膨胀，而且超过Fe或Ni体相键长。

Ti (0001) - (1×1) - N表面前三层形成TiN化合物形式的结构，同时使原来收缩的最顶层Ti-Ti层空隙又有稍许膨胀。

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(3) 诱导表面重组及发生化学反应

氢在低覆盖率时作为一个特例可以诱导表面重组。提高覆盖度后，氢的行为又和其它吸附物相同。

未重组的W (100)，室温下氢化学吸附其上后就可以使它变化为C (2×2) 重组结构，如无氢吸附必须冷却后才能形成。CO在W上吸附，它使表面从(1×1)变为C (2×2)，表面发生了重组，但是此例在重组时并未发生化学反应，因为吸附时仍为CO。

氧在Ni上吸附，不仅表面原子移动造成表面重组，同时LEED证实表面显示出NiO图象，即吸附氧与表面镍发生了化学反应。

2.4 气体化学吸附及表面结构

上述这些事实表明，吸附作用可以使表面和被吸附物发生重排和再定位，相互作用的影响不仅仅局限于成键的部位。

要了解某一吸附物和固体表面之间的相互作用（键合），就必须掌握被吸附原子和吸附质原子彼此相对位置的信息。这些信息可以通过价键理论中的价键类型以及价键相关的表面态能级变化来获取。

理论：价键理论、分子轨道理论、晶体场理论、前线轨道理论、

算法：密度泛函从头算法

分析方法：LEED

UPS XES (X-ray 发射光谱) 两者互为补充

XAS(X-ray 吸收光谱) Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

(NEXAFS)

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(2) 本征的表面重组发生改变

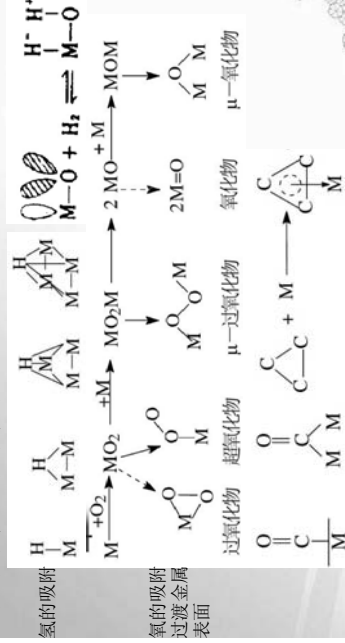
纯净表面结构，表面有各种重组现象发生，

然而当有气体化学吸附后，此重组的表面可能被破坏，并倾向于恢复原来未重组的结构，而且表面只要有单层的百分之几被吸附物就够了。

实质上，吸附原子正好起到底物表面上部所缺少的那一半原子的作用。

2.4 气体化学吸附及表面结构

化学吸附态和吸附位置



2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

1. 设想将一个无限晶体插进一个平面面将晶体分成两部分，此时除了给晶体加了一组边界条件外，没有其他任何变化，被分开的表面叫“理想表面”。

但是理想表面实际上是不存在的，由于垂直表面方向上三维平移对称性被破坏，在表面附近的电子波函数不同于晶内体相内相应处的电子波函数，即形成了新的电子态。

典型情况

弛豫-垂直于表面方向上周期变化，
重构-与表面平行的方向上周期变化，
台阶-切割剥离理面也能出现台阶

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(2) 本征的表面重组发生改变和破坏

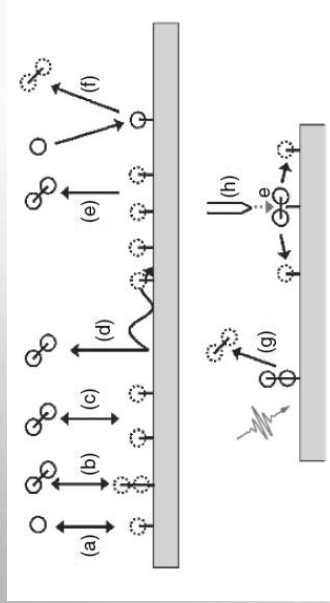
铱Ir (110) - (2×1) 表面结构，当氧吸附四分之三单层就使Ir (110) 面变回未重组的(1×1) 表面结构，而且使顶层与第二层之间收缩的键长又恢复到未重组的纯净Ir (110) 表面与第二层间距相同的数值。

Si (100) - (2×1) 表面，当表面有高覆盖度氧存在时，重组的表面结构消失并恢复到体相的几何结构，明显的氧的吸附使原来表面配成键的Si-Si悬空键断裂之以Si悬空键与氧成键。

在硅或锗共价半层面上的吸附作用可以消除干净表面的重组。Henzler指出氧在锗上吸附大约0.1单层，就足以使表面重组结构改变为与体相相同的(1×1) 底物结构。

2.4 气体化学吸附及表面结构

吸附和脱附



2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

2. “清洁表面”：新电子态下对应的没有任何杂质玷污的表面。

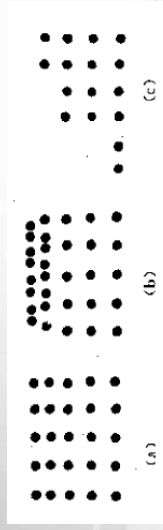
实现方法：超真空下解理；

真空下加热样品使温度升高到足以蒸发掉表面

污染物；

离子轰击加退火；

场致蒸发等方法

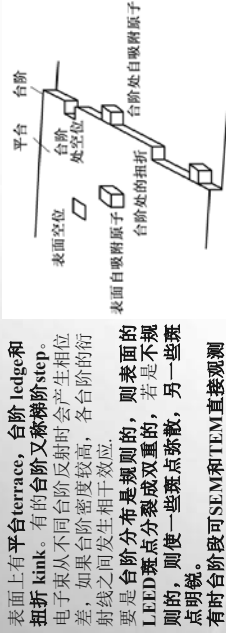


2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

3 “清洁表面”缺陷:

(1) TLK表面模型 许多单晶晶体表面实际上不是原子级的平坦



表面上有平台terrace, 台阶 ledge和扭折 kink。有的台阶又称梯阶step。电子束从不同台阶反射时会产生相位差, 如果台阶密度较高, 各台阶的衍射线之间发生干涉效应。
要是台阶分布是规则的, 则表面的LED斑点分裂成双重的, 若是不规则的, 则使一些斑点弥散, 另一些斑点明锐。
有时台阶段可SEM和TEM直接观测

10

2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

3 “清洁表面”缺陷:

(2) 点缺陷和线缺陷

表面上的热平衡点缺陷远大于体内点缺陷。线位错往往在主要表面露头, 可以看作是直径为原子尺寸的一根管道, 从体内通到表面。
螺旋位错, 则在表面形成一个小台阶。

13

2.5 固体表面态

2.5.2 清洁表面本征表面态可区分出三种表面态

1. 酸或碱位置

在这种位置上能与吸附物共享电子对。向吸附物提供电子对的为碱位置, 接受吸附物电子对的为酸位置。

2. 离子表面态

这种表面态能接受体带或吸附物的未成对电子, 或向体带和吸附物提供未成对电子, 前者是受体态, 与阳离子有关, 后者是给体态, 与阴离子有关。

这种离子表面态也称为塔姆态, 其起因是表面原子和体相原子(吸附物)之间电子亲和能不同。

16

2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

3 “清洁表面”缺陷:

(1) TLK表面模型

米勒指数较大的表面, 实际上是由平台台阶和扭折所组成, 称为阶梯表面stepped surface; 米勒指数更大, 称为扭折表面kinked surface。

如fcc晶体的(775)面, 是由1111平台(大约6个原子宽)和1个原子高度的111台阶所组成。

高米勒指数的表面, 从原子尺度上看是不平整的, 比低米勒指数的面有更多的缺陷, 因而具有较高的表面能, 活动性大, 稳定性差。
当温度升高时, 台阶上的扭折数会增加, 扭折间距 a_n 与温度满足关系式

a 为原子间距 E_L 为台阶生成能

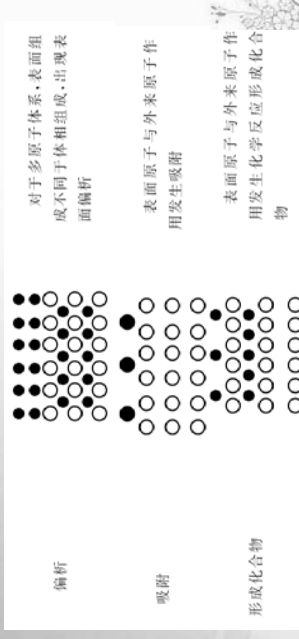
$$a_n = \frac{a}{2} \exp\left(\frac{E_L}{kT}\right)$$

11

2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

4 “实际表面” ---存在外来(或内来)原子或分子的固体表面。衬底表面与外来(或内来)原子(分子或离子)之间有相互作用。

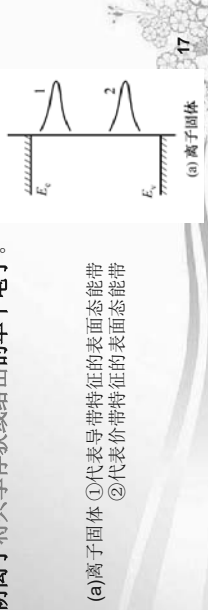


2.5 固体表面态

2.5.2 清洁表面本征表面态可区分出三种表面态

第一、二类表面态与表面离子的未杂化原子轨道相联系, 在能带图中阳离子能级对应俘获单个电子的能量, 阴离子能级对应给出单个电子的能量。

在清洁表面上每个离子是等同的, 波函数有一定程度的重叠, 因此单一能级的能量将变成能带, 这意味着全部表面阳离子或阴离子将共享俘获或给出的单个电子。



17

2.5 固体表面态

2.5.1 清洁表面与实际表面

3 “清洁表面”缺陷:

(1) TLK表面模型

在TLK模型中, 不同位置原子的最近邻数N是不同的平台为面心立方的(111)面,

平台上吸附原子的N为3,
平台上吸附原子的N为4,
台阶上吸附原子的N为5,
台阶扭折处原子的N为6,
台阶内原子的N为7,
平台内原子的N为9

TLK表面的台阶和扭折对晶体生长、气体吸附和反应速度影响极大, 是催化和固相反应的活化中心。

12

2.5 固体表面态

不同的表面对应不同的表面态

2.5.2 本征表面态 --- 清洁表面上由于周期性中断而出现的局部能级

2.5.3 外诱表面态 (或非本征表面态) --- 表面存在杂质或吸附物, 这些外来原子与底物原子相互作用, 也产生新的表面态。

15

2.5 固体表面态

2.5.2 清洁表面本征表面态可区分出三种表面态

3. 共价固体的悬挂键表面态, 即肖克莱态

共价固体相原子的价电子轨道有很大的重叠, 但是表面原子处配位不完整, 有未成对的电子-悬挂键。
悬挂键十分活泼, 可能与体带能带交换电子, 或在有吸附物时成为强共价键的吸附位置。

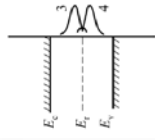
18

2.5 固体表面态

2.5.2 清洁表面本征表面态可区分出三种表面态

第三类表面态的未配对电子是能量很高的构型，它力求与本层的或次外层的电子配对（导致表面区原子的弛豫或重构），因而悬挂键能级分裂成成键和反键能级。

共价固体悬挂键表面态能带一般也是由两个带组成，一个是成键带，另一个是反键带。



(b) 共价固体 ③悬挂键成键轨道 ④悬挂键反键轨道

19

2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

1. 化学吸附可以分为离子吸附和化学键吸附。化学键吸附

(1) 共价键（共价半导体表面）

在共价半导体硅、锗的表面有未配对的s-p杂化轨道（悬挂键），因此外来物吸附的最普遍成键方式就是与此悬挂键结合成的简单共价键。

电子有移向电负性较大粒子的倾向，因此虽然是共价键，也有一定的离子性。绝缘性的离子固体几乎不会有共价键吸附存在。

22

2.5 固体表面态与键合

2.5.3 非本征表面态

1. 化学吸附可以分为离子吸附和化学键吸附。离子吸附

指在吸附过程中固体衬底与被吸附粒子之间发生了完全的电子转移。

固体导带的自由电子或价带的自由空穴被吸附粒子俘获（或注入），

这种电子转移过程是释放或吸收能量的唯一过程。

20

2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

1. 化学吸附可以分为离子吸附和化学键吸附。化学键吸附

(2) 酸碱共价键（离子型半导体表面）

离子型固体中阴离子电负性较大，如Na₂O的氧已占轨道与吸附的气态酸（如酚）共享电子而表现出碱性；

阳离子有较大的电子亲和力，如ZnCl₂的锌有空轨道，可以用来吸附气态碱（如氨）共享电子对而表现出酸性。这就是离子半导体上的酸碱共价键。

随着阳离子和阴离子电负性差别的缩小，阳离子和阴离子的键变得较为同极，产生杂化轨道，这些杂化轨道与共价半导体一样，在表面形成悬挂键，从而与吸附粒子形成共价键。

23

2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

2. 非本征表面态
化学吸附时，被吸附物与表面成键在很大程度上是由本征表面态所决定的。

化学吸附后，本征表面态一般都发生变化，形成吸附表面态（或称外诱表面态）。

如硅的（111）面吸附氢原子后，表面原有的悬挂键被饱和，从而悬挂键表面态（即本征表面态）能带消失，Si-H键成为新的表面态存在于与表面平行的波矢空间。

25

2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

1. 化学吸附可以分为离子吸附和化学键吸附。化学键吸附

吸附时没有电子从固体能带转移出来，只有被吸附粒子的固体与一个或几个表面粒子间的化学键合。

此时吸附与被吸附粒子之间的电子转移是不完全的，由两者之一或双方提供二者的共有化电子，形成局部的化学键。

21

2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

1. 化学吸附可以分为离子吸附和化学键吸附。化学键吸附

(3) 配位键（过渡族材料表面）

过渡金属化合物上化学吸附气体的化学键，与衬底原子的电子构型和底物表面结构有关。

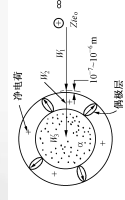
24

2.6 近表面结构

2.6.1 电极界面双电层

电极界面（理想极化电极）

电势 $\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + Z_i e_0 \phi^0$



试验电荷从该相逸出而必须摆脱与该相物质间的化学作用及越过表面时所做的功

$\text{Cu} // \text{Ag} \times \text{AgCl}(s) | \text{KCl}(\alpha), \text{S} | \text{Hg} | \text{Cu}$ S为水相中表面活性剂且不电离

把界面取在 $r_{H,0} = 0$ 处，则其他表面浓度都相对水而言，则有

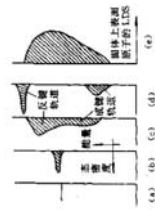
$$-d\gamma = qdE + \int_{\infty}^{r_{H,0}} dU_{\text{KCl}} + \int_{\infty}^{r_{H,0}} dU_S \quad d(\phi^{\text{Cu}} - \phi^{\text{Cu}'} - \psi^{\text{Cu}}) = dE$$

界面双层电容表达式、界面张力存在一个极大值，在该点 $E = E_Z$ ，叫零电荷电势， $q = 0$ ，

$$C_d = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\mu_{\text{KCl}}, \mu_S} = \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{\mu_{\text{KCl}}, \mu_S}$$

$$\gamma = \int_{E_Z}^E C_d dE$$

27



2.5 固体表面态

2.5.3 非本征表面态

3. 哈密顿近似模型型

吸附表面电子态原则上由所有的粒子（吸附的和被吸附的）相互作用来决定

典型的哈密顿近似法模型—相互作用的表面分子

图a表示一个被吸附原子的能级，图c表示衬底原子的局域态密度（LDS）分布，

图b表示当两者间有弱相互作用时，被吸附物粒子能级只稍稍受到扰动，

图c表面在中等程度相互作用下，被吸附物粒子能级展宽成带，

图d表示如果是强相互作用，则产生成键与反键能级

26

2.6 近表面结构

2.6.1 电极界面双电层

1 Helmholtz模型(平板电容器模型)

液相中的“过剩”反号离子受到固体表面层电荷的吸引，紧接着固体表面排成规整的反电荷层，好像一个平板电容器，二者距离为 δ ，在这种双层内，电势 ψ 随离开固体表面距离 x 而线性下降(假如电极表面带正电)。

$$\psi_0 = \frac{\delta}{\epsilon} q$$

2 GC扩散双电层模型 1910年Gouy以及1913年Chapman

(1) 假设

- ① 因相表面是平板型(y、z方向无限大)，而且表面上电荷分布均匀。
- ② 离子扩散只存在于x方向，可把离子看成是点电荷且服从Boltzman分布。
- ③ 溶剂的介电常数 ϵ 在整个双层内认为不变。
- ④ 溶液中电荷分布符合Poisson方程。

(c) 面电荷密度及 K^{-1} 与 K_Z^{-1} 的物理意义

$$q = -\int_0^{\infty} \rho dx \quad \text{Poisson方程} \quad \rho = -\epsilon \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

$$q = -\int_0^{\infty} -\epsilon \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \epsilon \frac{d\psi}{dx} \Big|_0 = 0 - \epsilon \frac{d\psi}{dx} \Big|_0 = -\epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$$

$$Z_i e_i \psi_0 < kT$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -K\psi_0 \exp(-Kx) \Big|_{x=0} = -K\psi_0$$

$$q = K\psi_0 \epsilon = \frac{\epsilon}{K^{-1}} \psi_0 \quad \psi_0 = \frac{K^{-1}}{\epsilon} q$$

$$\psi_0 = \frac{\delta}{\epsilon} q$$

K^{-1} 与 K_Z^{-1} 的物理意义：相当于平板电容器的厚度，所以通常将 K^{-1} 作为扩散双层的厚度

(2) 双电层电势分布

设与固相表面相距 x 处电位是 ψ ，电荷密度为 ρ ， i 粒子的单位体积积内数目为 n_i ，在溶液本体内的单位体积中个数为 n_{i0} ，粒子的价数为 Z_i

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{2kT}{\epsilon} \sum n_{i0} Z_i^2} \exp\left(-\frac{Z_i e_i \psi}{kT}\right) - 1$$

(a) 当 ψ 很小时， $Z_i e_i \psi < kT$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{e^2}{8kT} \sum n_{i0} Z_i^2} \cdot \psi = -K\psi$$

$$\psi = A \exp(-Kx)$$

当 $x=0$ ， $\psi = \psi_0$ ，则 $A = \psi_0$

$$\psi = \psi_0 \exp(-Kx)$$

微分得 $d\psi = -K\psi_0 \exp(-Kx) dx$

(b) Z-Z型电解质 $n_{+0}=n_{-0}$ ，且只有正、负两种离子， $Z_+ = Z_- = -z$ ，加和号 \sum

$$\ln \frac{n_{\pm}}{n_{\pm 0}} = K_{\pm} x \quad V = V_0 \exp(-K_{\pm} x)$$

$$\psi = \frac{2kT}{Z_0} \ln \frac{1 + V_0 \exp(-K_+ x)}{1 - V_0 \exp(-K_- x)} \quad K_{\pm} = \sqrt{\frac{2Z_0^2 e_0^2 n_{\pm 0}}{kT \epsilon}}$$

$$V_0 = \frac{\exp\left(\frac{Z_+ e_0 \psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z_+ e_0 \psi_0}{2kT}\right) + 1} \quad V = \frac{\exp\left(\frac{Z_+ e_0 \psi}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z_+ e_0 \psi}{2kT}\right) + 1}$$

$Z_+ e_0 \psi_0 < 2kT$ 不管 ψ 如何，总有

$$V_0 = Z_+ e_0 \psi_0 / 4kT$$

$$\psi = \psi_0 \exp(-K_+ x)$$

与下式在形式上一致的

$$\psi = \psi_0 \exp(-Kx)$$

$Z_+ e_0 \psi < kT$ 尽管 ψ 较大，若 ψ 足够大

则有

$$V = \frac{Z_+ e_0 \psi / 2kT}{2 + Z_+ e_0 \psi / 2kT} \approx \frac{Z_+ e_0 \psi / 2kT}{2kT}$$

$$\psi = \frac{4kT}{Z_0} V_0 \exp(-K_+ x)$$