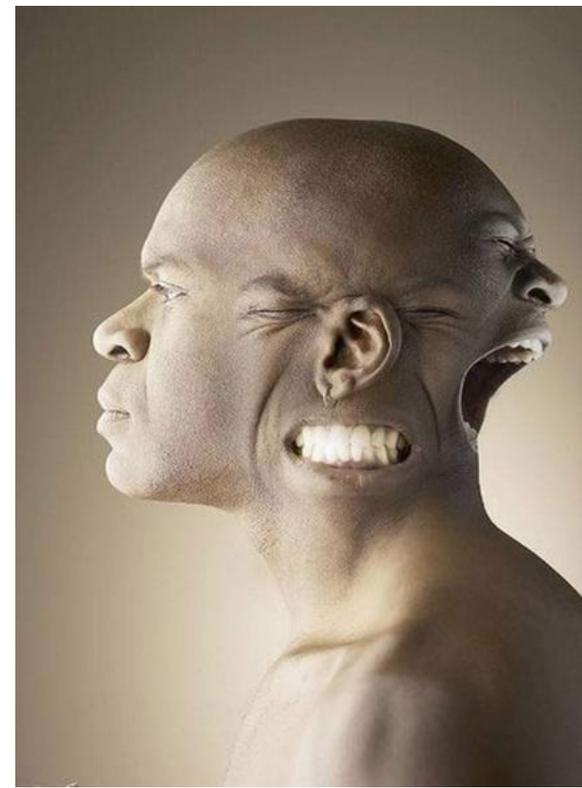
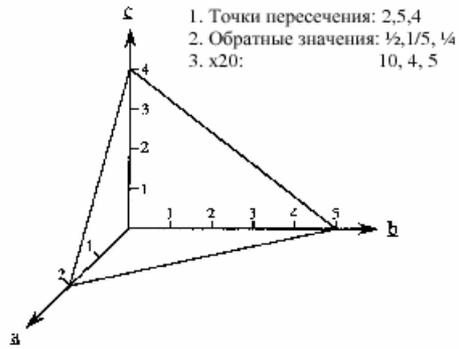


ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

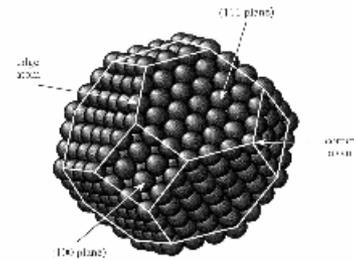
В ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ:

ШИЗОФРЕНИЧЕСКАЯ РАЗДВОЕННОСТЬ

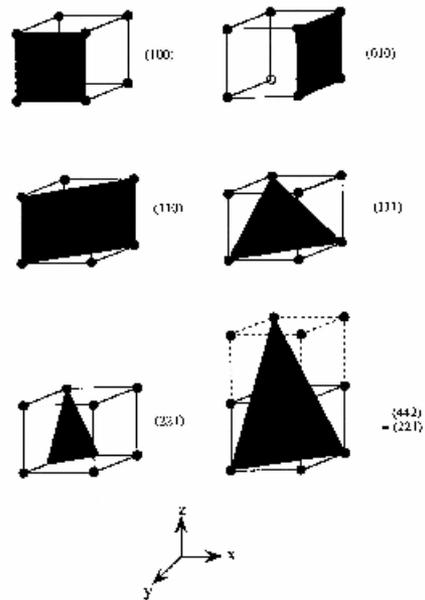




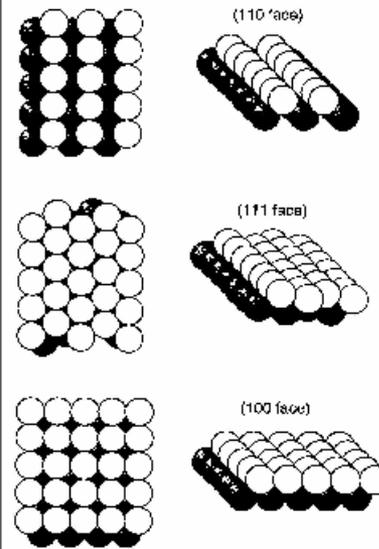
Миллеровские индексы



Типичная частица металла



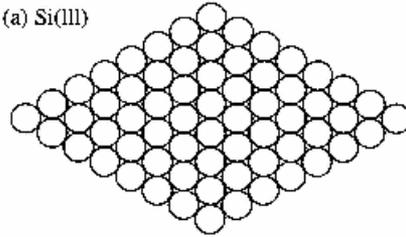
Грани примитивного кубического кристалла



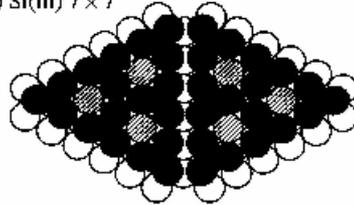
гранцентрированного кубического кристалла

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

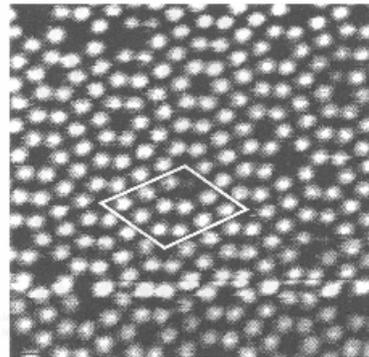
(a) Si(111)



(b) Si(111) 7×7



- Top-layer atoms
- Second-layer pyramid atoms
- ▨ Second-layer with dangling bonds
- Third-layer atoms



РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

(a) Expected structure



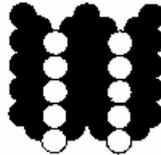
Plan view



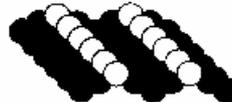
Profile

Au(110)

(b) Observed structure

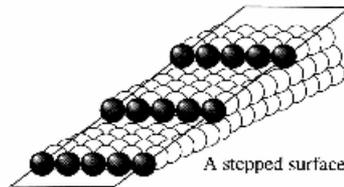


Plan view

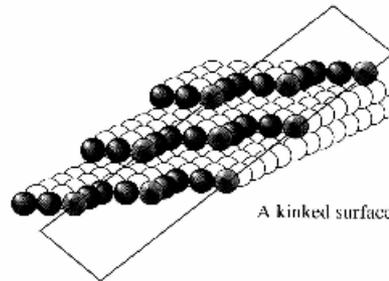


Profile

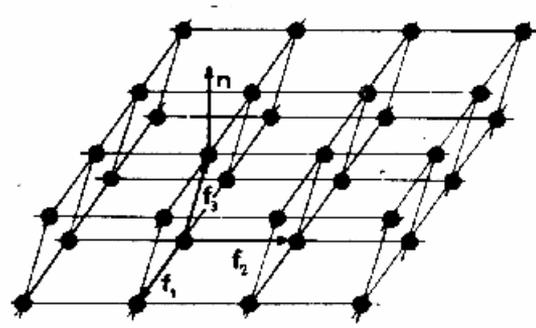
НЕРОВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ



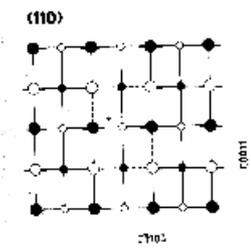
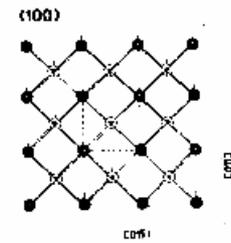
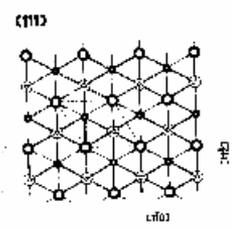
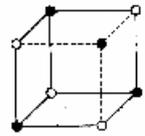
A stepped surface



A kinked surface

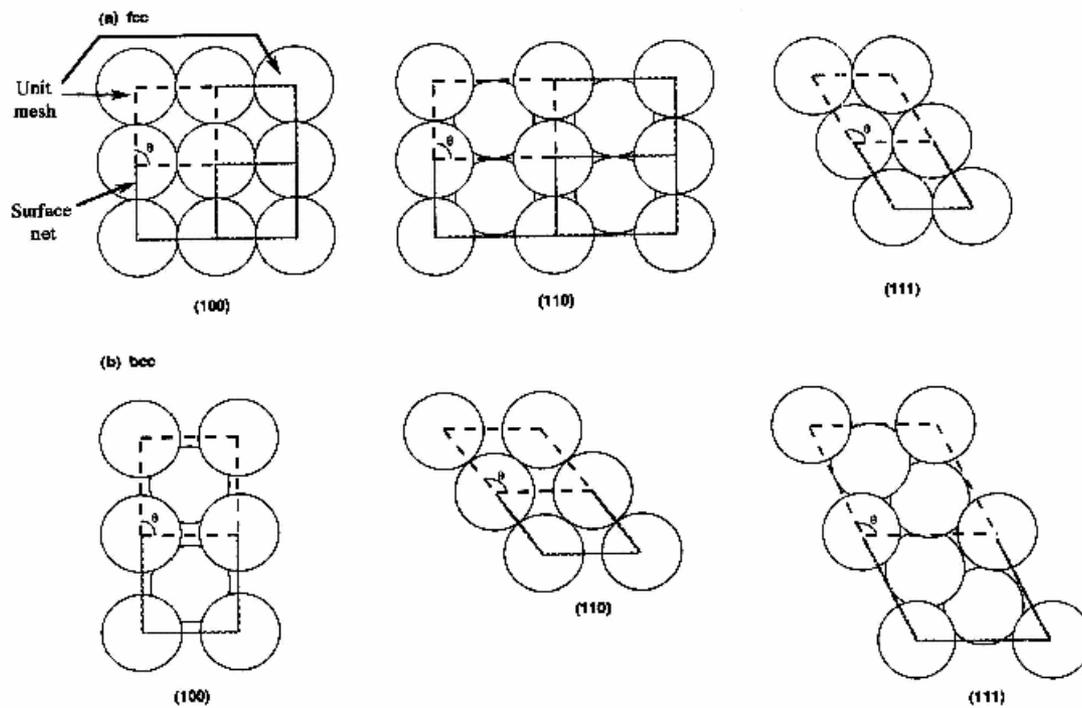


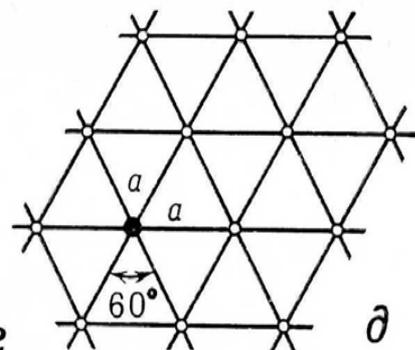
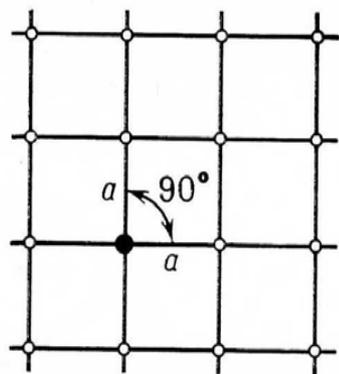
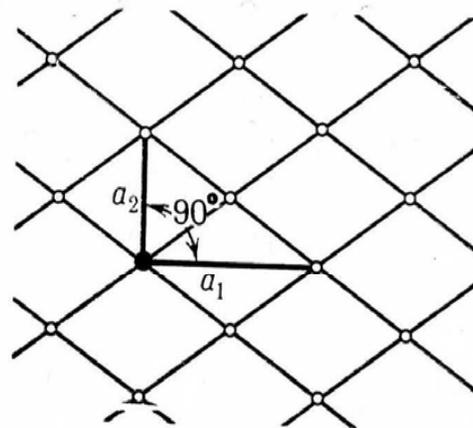
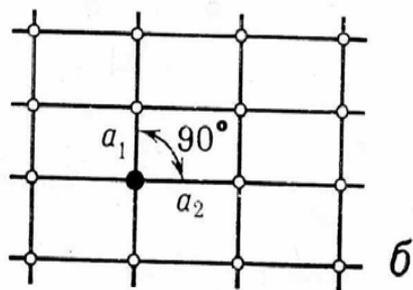
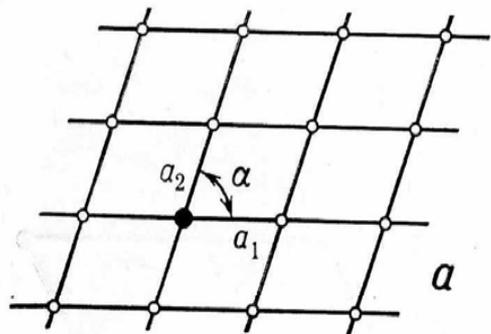
Каменная соль

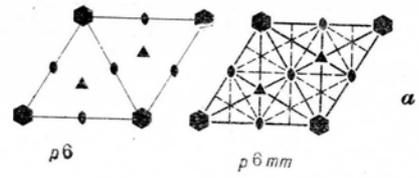
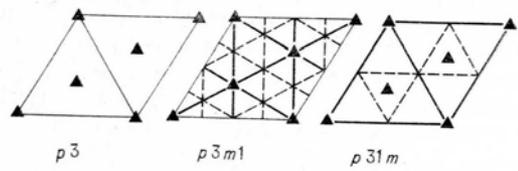
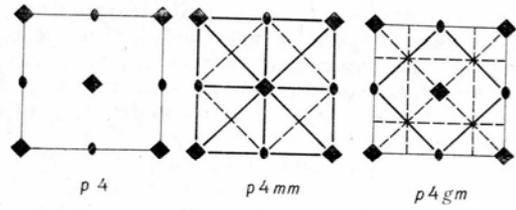
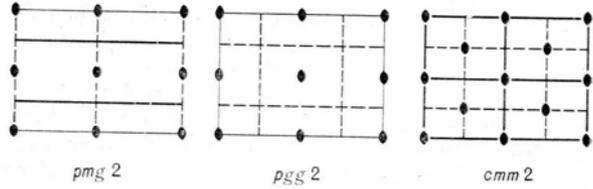
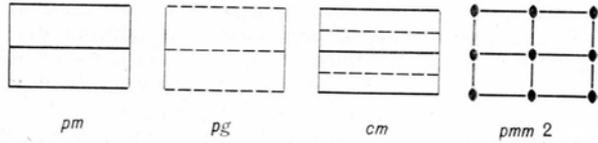
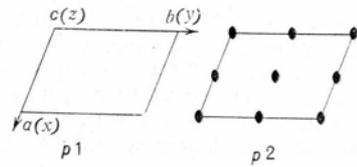


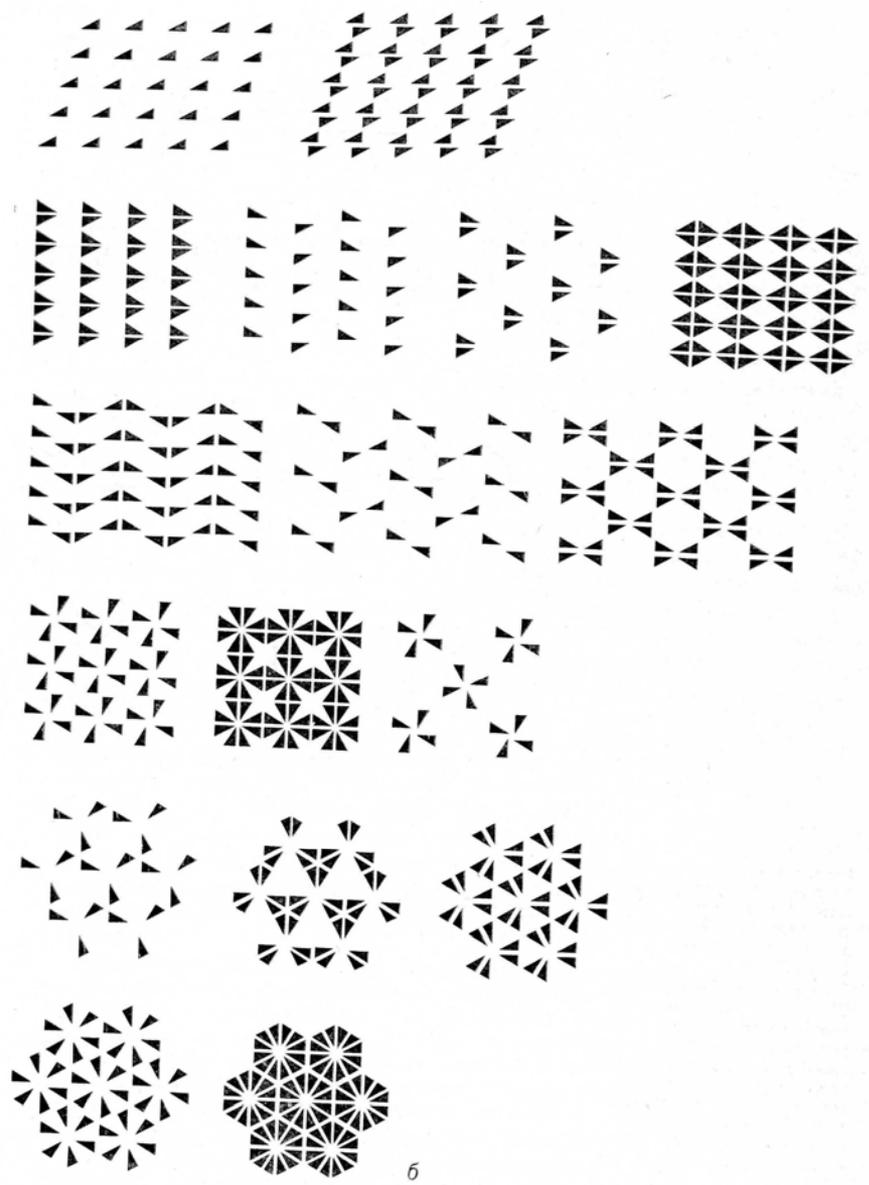
- | (111) | (100) | (110) |
|-------|-------|-------|
| ● 1A | ● 1A | ● 1A |
| ○ 2B | ○ 1B | ○ 1B |
| ● 3A | ● 2A | ● 2A |
| ○ 4B | ○ 2B | ○ 2B |
| ● 5A | | |
| ○ 6B | | |

ПРИМЕРЫ ДВУМЕРНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

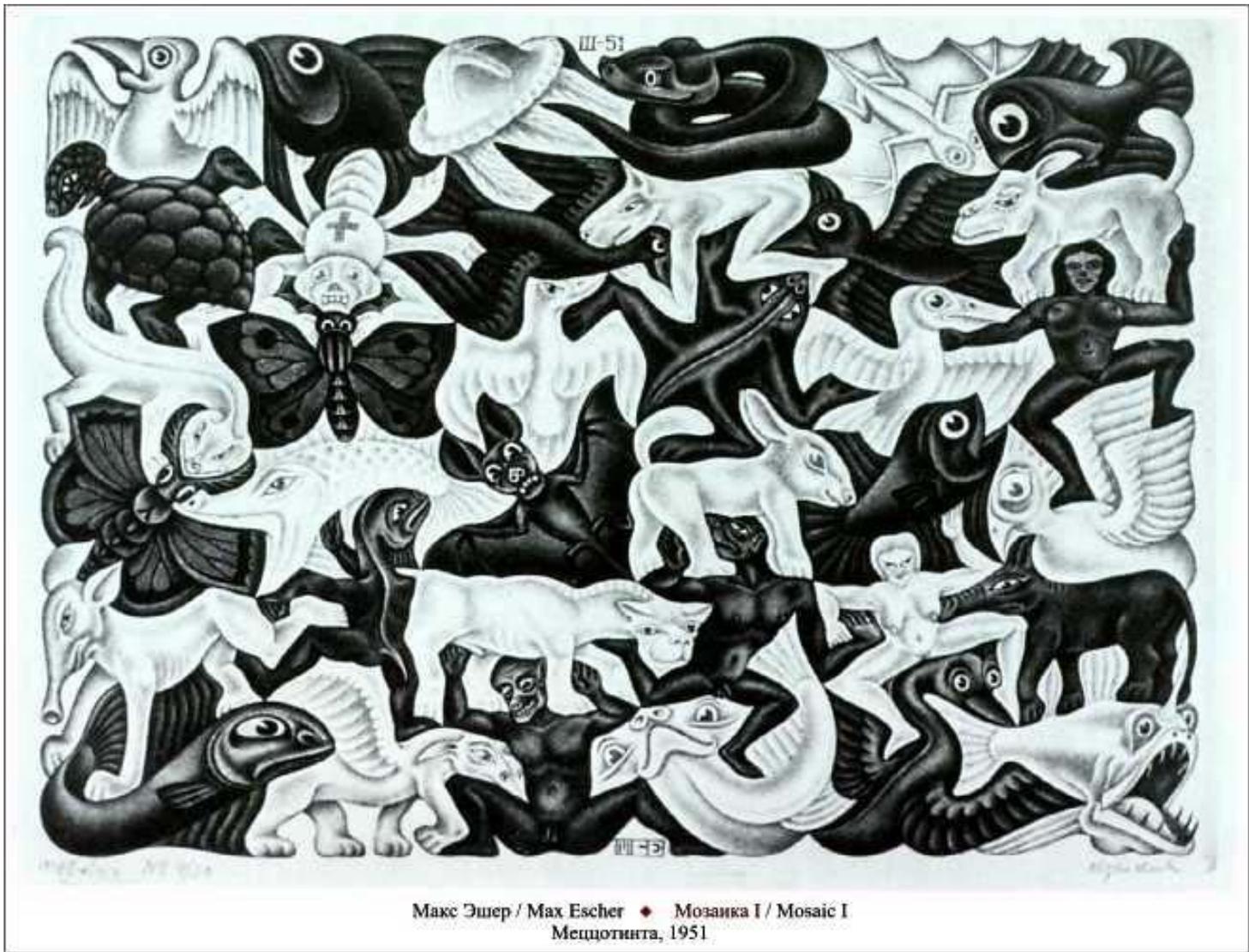






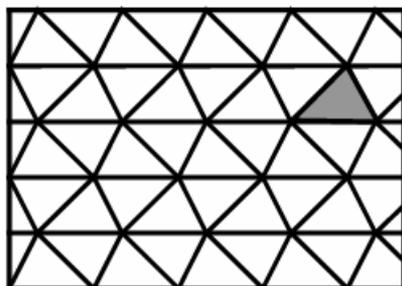




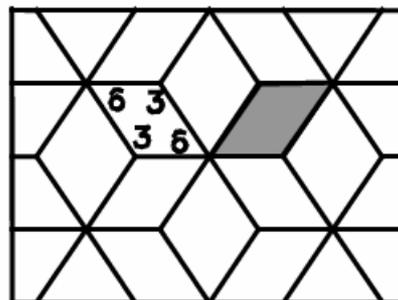


Макс Эшер / Max Escher ♦ Мозаика I / Mosaic I
Меццогинта, 1951

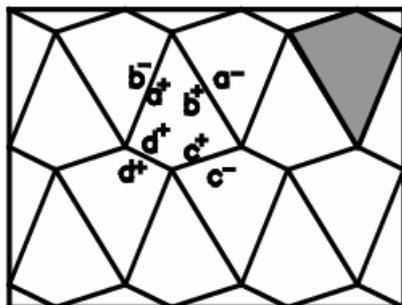
PLANIGONS / ПЛАНИГОНЫ



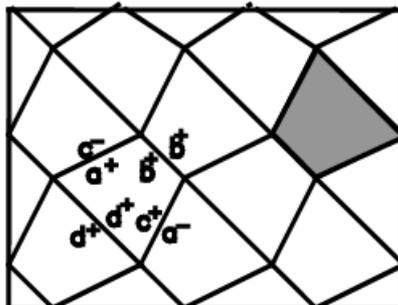
pmg
 $v_e=3$



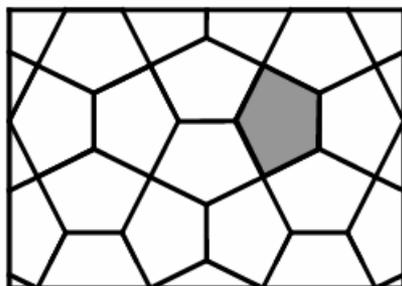
p3
 $v_e=4$



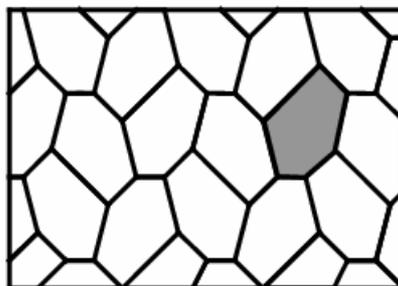
pgg
 $v_e=4$ $b^- a^+ c^- d^+$



pgg
 $v_e=4$ $c^- b^+ a^- d^+$



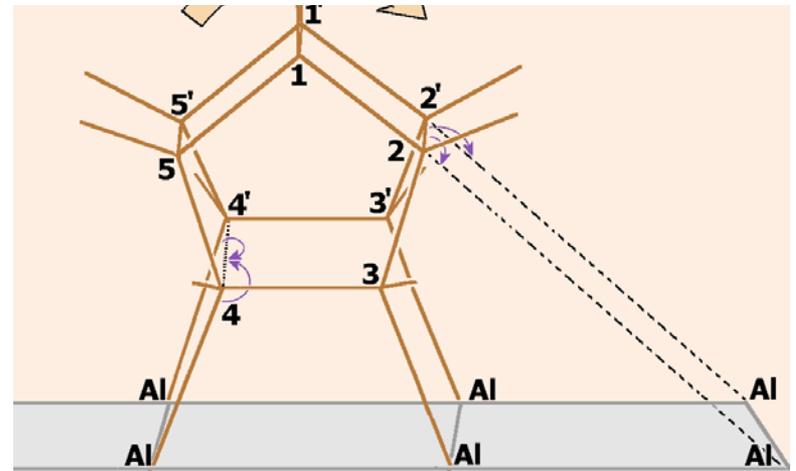
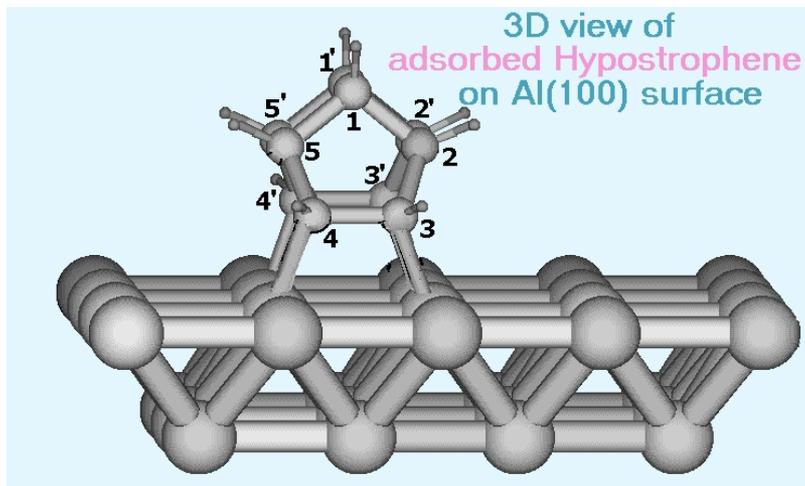
p4
 $v_e=5$



pgg
 $v_e=6$

ШИЗОФРЕНИЧЕСКАЯ РАЗДВОЕННОСТЬ

Как молекула взаимодействует с поверхностью?



LOCALIZED VS DELOCALIZED

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

```
graph TD; A[МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ] --> B[НЕПЕРИОДИЧЕСКИЕ:]; A --> C[ПЕРИОДИЧЕСКИЕ:]; B --> B1[Свободный кластер (free cluster)]; B --> B2[Насыщенный кластер (saturated cluster)]; B --> B3[Погруженный кластер (embedded cluster)]; C --> C1[Суперячейка (supercell)]; C --> C2[Циклический кластер (cyclic cluster)];
```

НЕПЕРИОДИЧЕСКИЕ:

Свободный кластер
(free cluster)

Насыщенный кластер
(saturated cluster)

Погруженный кластер
(embedded cluster)

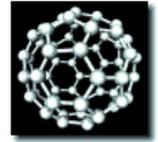
ПЕРИОДИЧЕСКИЕ:

Суперячейка
(supercell)

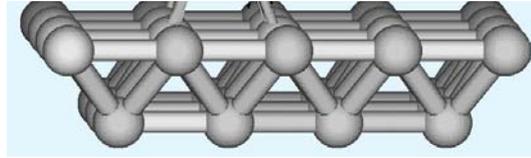
Циклический кластер
(cyclic cluster)

Оба подхода начали развиваться одновременно в начале 1960-х

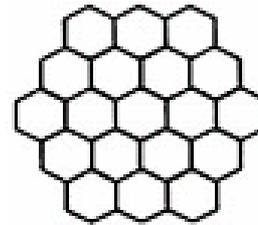
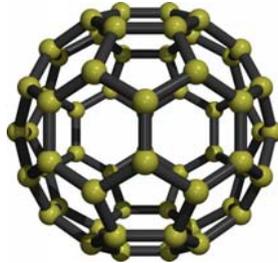
КЛАСТЕРЫ



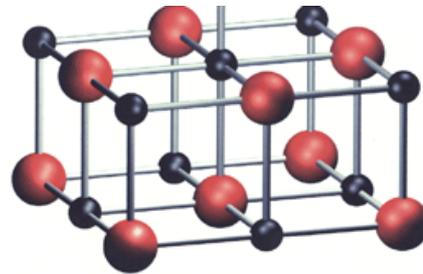
Металлические



Ковалентные



Ионные



ПРОСТЫЕ КЛАСТЕРЫ

Ковалентные

Металлические

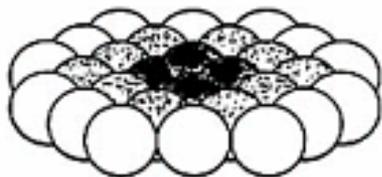
Ионные



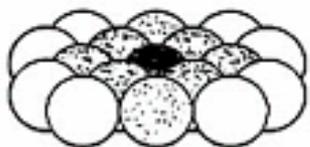
НАСЫЩЕННЫЕ КЛАСТЕРЫ

ПОГРУЖЕННЫЕ КЛАСТЕРЫ

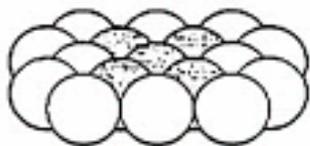
ПОГРУЖЕННЫЕ КЛАСТЕРЫ: МЕТАЛЛЫ



28 атомов



17 атомов

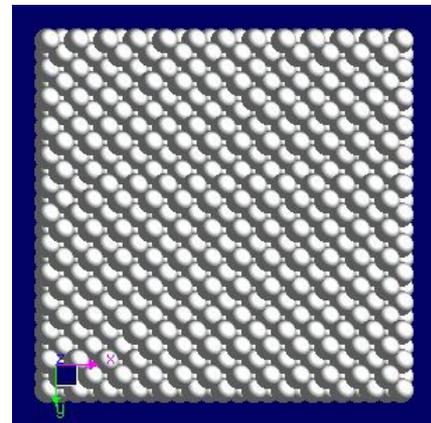


17 атомов

Ni(111)

Три слоя

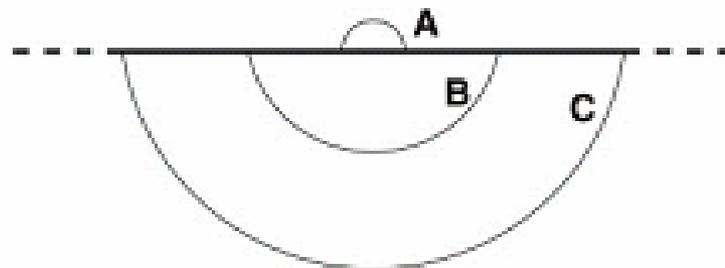
62 атома



«Сердцевина»: 3d, 4s и 4p

Второй слой: 4s

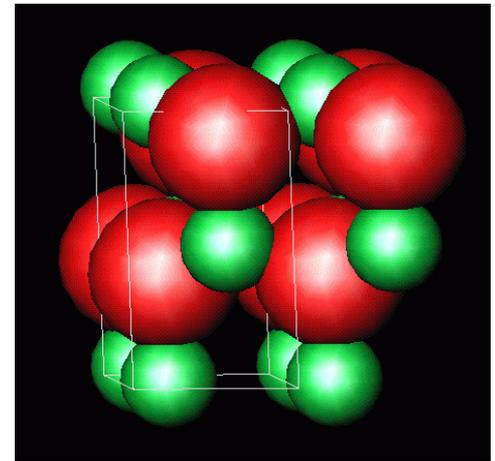
Третий слой: потенциал



ПОГРУЖЕННЫЕ КЛАСТЕРЫ: ИОННЫЕ

ZnO(0001)

1. QM-область активных центров адсорбции
2. Область катионов, моделируемых с помощью псевдопотенциалов; создают «потенциал погружения» для QM-области; между собой и со следующей областью взаимодействия описываются классическим силовым полем
3. Активная MM-область, в которой все центры полностью релаксированы
4. MM-область с замороженными центрами
5. Терминальные точечные заряды, моделирующие поле остального кристалла.



ПЕРИОДИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Блоховские функции

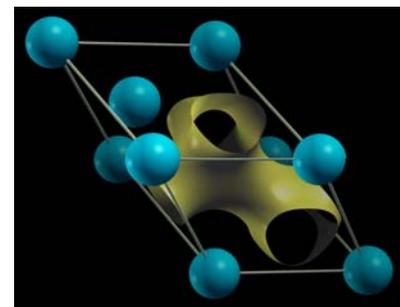
$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Периодические
границные условия
Борна- ван Кармана

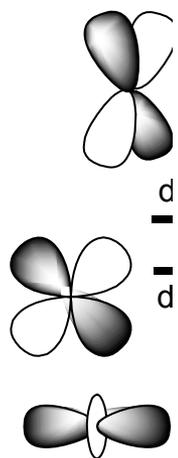
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Условие
периодичности Блоха

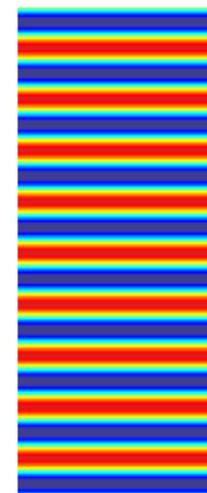
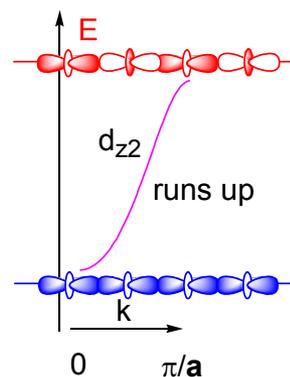
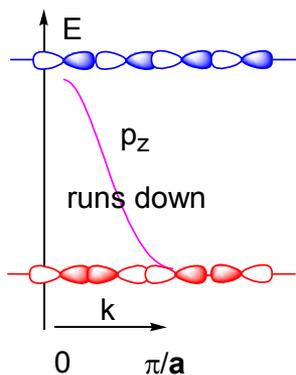
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}; \quad \mathbf{T} = \sum_j l_j \mathbf{a}_j$$



Блоховская волна в Si

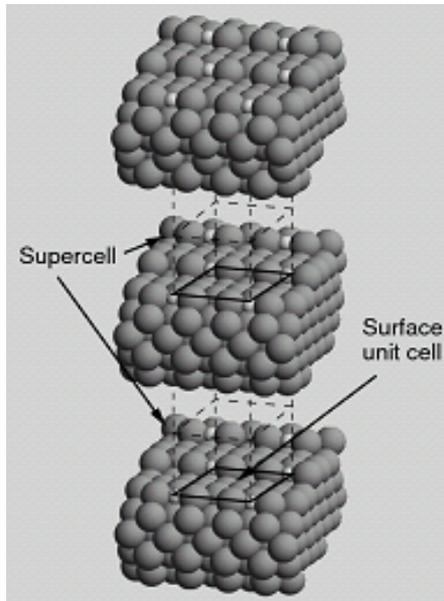


Блоховские функции конструируются
либо из АО либо из плоских волн

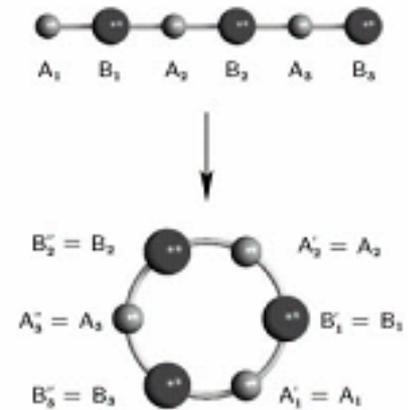


ДЕФЕКТ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

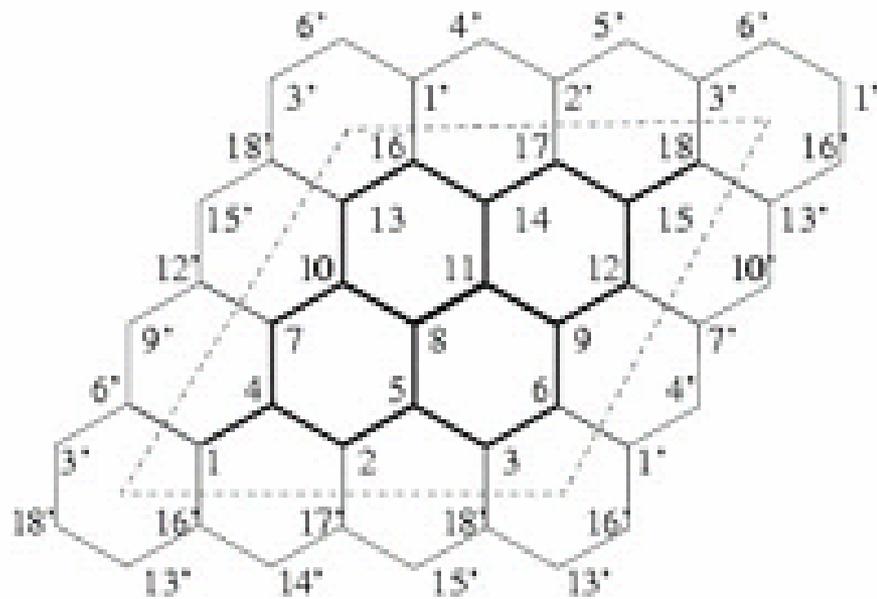
СУПЕРЯЧЕЙКА
(СОТНИ АТОМОВ)



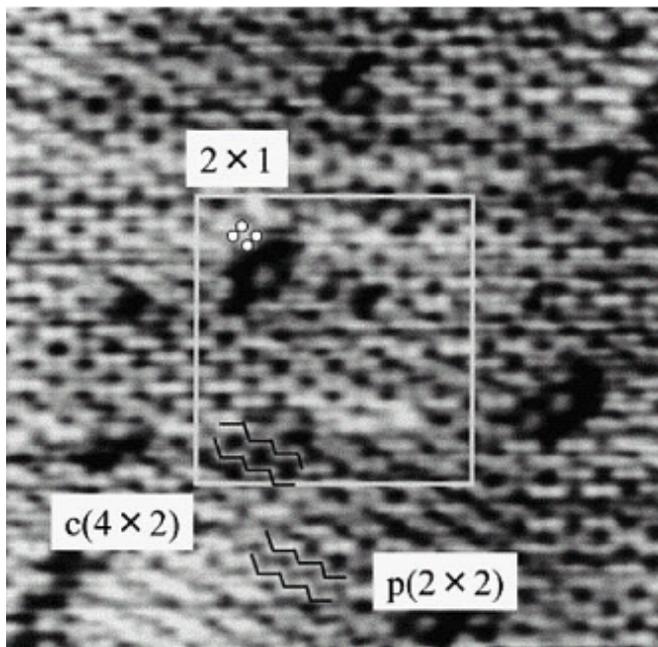
ЦИКЛИЧЕСКИЙ
КЛАСТЕР



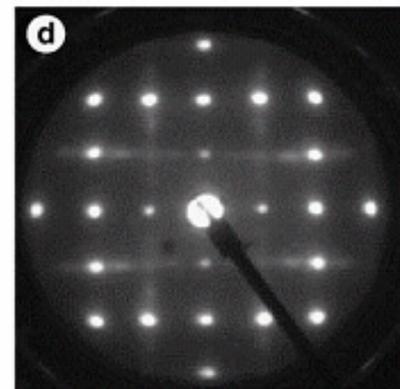
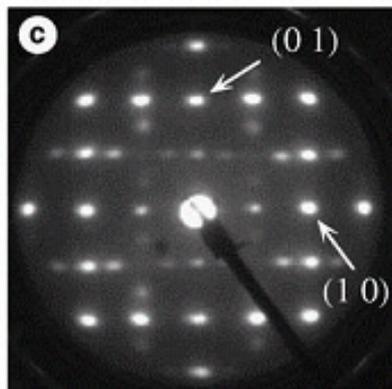
Пример: C_{18} в качестве модели поверхности графита



Пример: Si (001)



AFM, 5K, 18.8 nm [18.8 nm



LEED. Показывает структуру $c(4 \times 2)$ при специально организованных быстрых измерениях (с), но уже через 50 с при 50 eV и 0.7 μ A картинка меняется (d)

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА КОЛЕБАНИЙ ДИМЕРА.

Результаты расчета

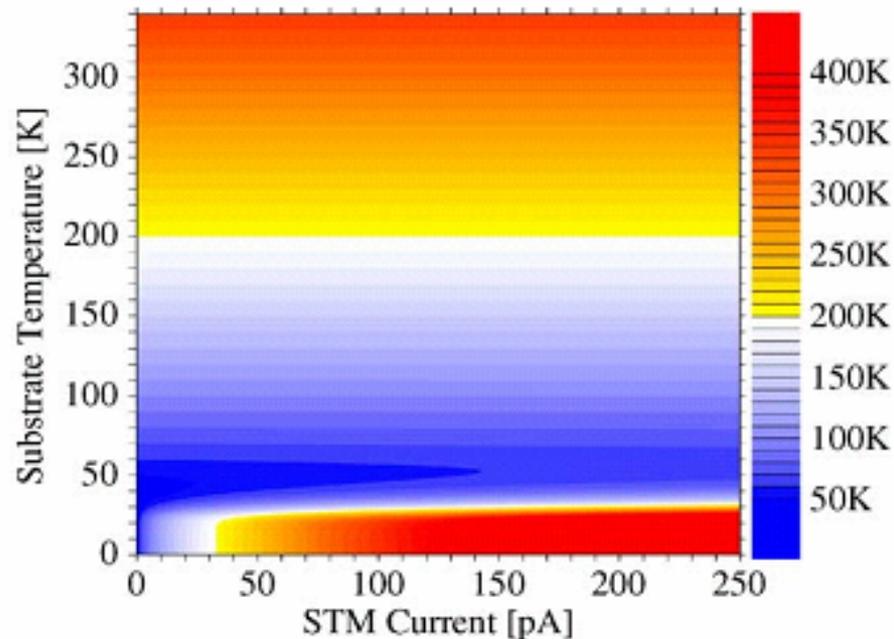


Fig. 8. The effective temperature of the dimer vibration (T_{ef}) on the B-doped substrate [47]. T_{ef} reaches about 400 K for the STM current $I_{STM} = 130$ pA at low substrate temperatures $T < 20$ K, and decreases steeply around $T \approx 20$ –40 K as T increases.

