

Равновесная форма кристаллов.

Общая свободная энергия каждой данной фазы является суммой свободной энергии объема фазы и свободной поверхностной энергии:

$$G_{Tot} = G_V + G_S$$

Поскольку $G_s = \sigma S$, то следует ожидать, что минимум общей свободной энергии данной массы рассматриваемой фазы при данных внешних условиях будет обеспечиваться тогда, когда ее внешняя геометрическая форма будет удовлетворять условию $\sigma S = \min$.

Для кристаллов поверхностное натяжение анизотропно и их свободная поверхностная энергия

$$G = \sum_i \sigma_i S_i$$

Равновесной формой кристалла называется такая, которая соответствует минимуму свободной поверхностной энергии: $G_S = \min$

тогда: $dG_S = d \sum_i \sigma_i S_i = 0$ и $d^2 G_S > 0$ при $V = \text{const}$

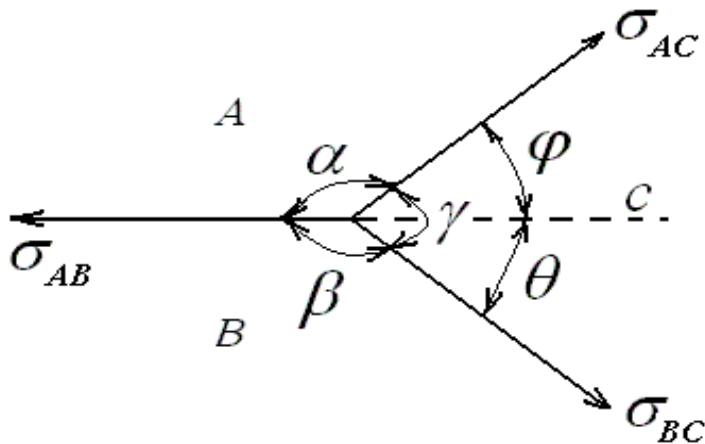
Эти уравнения выражают теорему Гиббса – Кюри, которая, однако, не позволяет вывести никаких конкретных заключений о форме кристалла.

Условие равновесия межфазных границ раздела.

Рассмотрим три конденсированные фазы А, В и С, образующие между собой плоские границы раздела, пересекающиеся под углами α , β и γ . Эти силы представлены векторами, точкой приложения которого является точка пересечения всех границ раздела.

Равновесие достигается тогда, когда

$$\frac{\sigma_{AB}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{AC}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{BC}}{\sin \alpha}$$



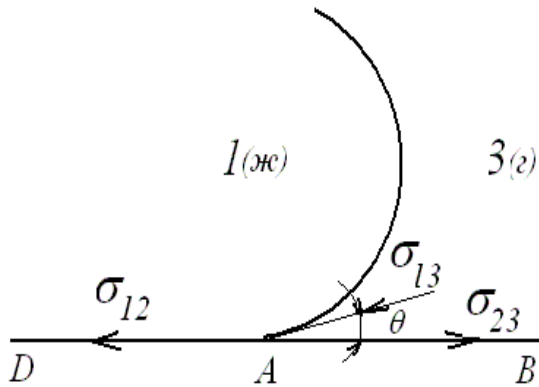
или

$$\sigma_{AB} - \sigma_{AC} \cos \varphi - \sigma_{BC} \cos \theta = 0$$

правило “трех сигм” Юнга-Дюпре

Этого условия достаточно, чтобы характеризовать равновесие границ раздела между несмешивающимися жидкостями и является хорошим приближением к описанию равновесия границ между кристаллами.

условие равновесия границы раздела между кристаллом, жидкостью и паровой или газовой фазами



поверхности разделов:

S_{12} – между жидкой и твердой фазами;

S_{23} – между твердой и газовой фазами;

S_{13} – между жидкой и газовой фазами.

поверхностные натяжения между контактирующими фазами:

σ_{12} – жидкая – твердая; σ_{23} – твердая – газовая; σ_{13} – жидкая – газовая.

Равновесие всех сил, действующих вдоль линии пересечения нормальной плоскости к поверхности твердого тела, описывается следующим уравнением:

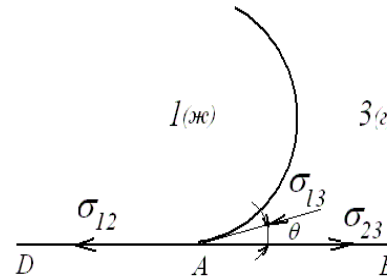
$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \theta = \sigma_{23} \quad (5.9)$$

угол θ , под которым твердое тело касается обеих текучих фаз, называют краевым углом.

Между соприкасающимися фазами действуют силы межатомного взаимодействия.

Поэтому для отделения одной фазы от другой необходимо затратить работу на преодоление этих сил.

Работа отделения жидкой фазы от твердой.



$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos\theta = \sigma_{23} \quad (5.9)$$

Вначале, при равновесии имеется поверхность соприкосновения S_{12} и поверхностное натяжение на ней σ_{12} . После разделения фаз каждая из них будет в равновесии с газовой фазой, и будет иметь по отношению к ней поверхностные натяжения σ_{23} и σ_{13} . Если величина каждой из поверхностей раздела будет принята за единицу, то работа отделения фаз 1 и 2

$$W = \sigma_{23} + \sigma_{13} - \sigma_{12} \quad (5.10) \quad \text{Уравнение Дюпре}$$

Исключая из уравнений (5.9) и (5.10) разность $\sigma_{23} - \sigma_{12}$ получим $W = \sigma_{13} \cos\theta$ (5.11)

При $\theta = 0$ уравнение (5.11) принимает вид $W = 2\sigma_{13}$

т. е. вся работа, затрачиваемая на то, чтобы разорвать столб жидкости с сечением, равным единице, равна удвоенному значению поверхностного натяжения (при разрыве получается поверхность в две единицы).

Эту работу называют энергией сцепления или энергией скалывания (в случае твердых тел).

При $\theta = 0$ происходит полное смачивание. При $\theta = \pi/2$ смачивание отсутствует. Обычно $0 < \theta < \pi/2$.

Границы раздела кристаллических фаз.

Любая монокристаллическая фаза ограничена внешней поверхностью, которая находится в соприкосновении с внешней фазой: паровой, жидкой или твердой. В гетерогенном поликристалле отдельные монокристаллические зерна разных фаз находятся в контакте друг с другом. Таким образом, необходимо различать:

- 1) внешние поверхности кристаллов, находящиеся в контакте с фазами иного агрегатного (жидкость, пар) или химического состава;
- 2) внутренние поверхности, отделяющие части однородной фазы;
- 3) внутренние поверхности раздела между различными фазами, отличающимися по структуре и по химическому составу.

Свободная поверхностная энергия границы раздела двух твердых фаз в общем случае состоит из двух слагаемых:

несогласованностью химических связей;
упругими напряжениями при слиянии разнородных кристаллических поверхностей.

Поэтому для выявления особенностей границы раздела следует учитывать:

- а) влияние разности химических потенциалов компонентов соприкасающихся фаз;
- б) влияние упругих напряжений.

Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

физическая адсорбция (*физадсорбция*) и химическая адсорбция (*хемосорбция*) - два последовательных этапа единого сорбционного процесса.

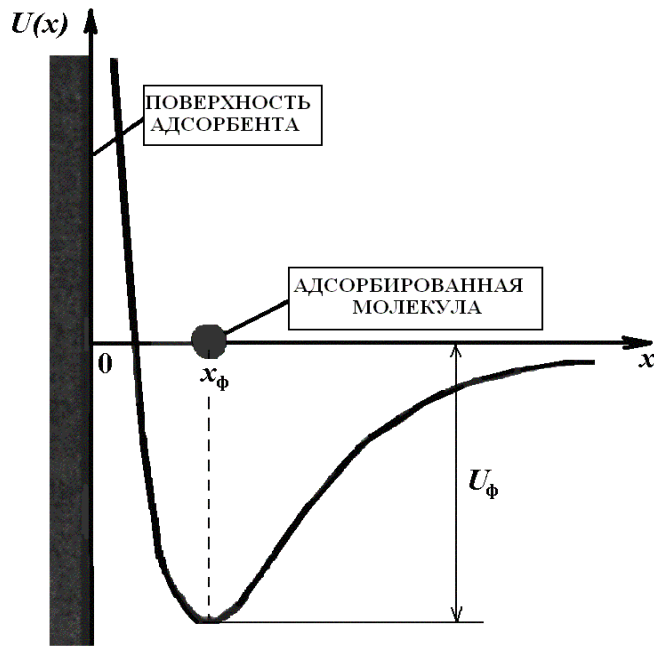
Физическая адсорбция обусловлена силами (*силами Ван-дер-Ваальса*) и водородной связью.

диполь-дипольные взаимодействия включают:

- а) *дисперсионные силы*;
- б) *индукционные силы*;
- в) *ориентационные силы*.

Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов

Физическая адсорбция на поверхности твердых тел



Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

Энергетическая диаграмма для процесса физической адсорбции на поверхности твердого тела

устойчивому состоянию физадсорбции соответствует положение молекулы в потенциальной яме глубиной U_{ϕ} , расположенной на расстоянии x_{ϕ} от поверхности.

Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* $Q_{\phi} = U_{\phi}N_A$, где N_A – число Авогадро.

Адсорбированная молекула, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в потенциальной яме, совершает тепловые колебания по нормали к поверхности.

Тепловые колебания в направлении нормали к поверхности, совершаемые молекулами в потенциальной яме, приводят к тому, что наиболее энергичные из них покидают поверхность.

Среднее время, τ_a жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_ϕ .

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right)$$

Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* $Q_\phi = U_\phi N_A$, где N_A – число Авогадро.

τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний молекулы в потенциальной яме.

Теплота физической адсорбции Q_ϕ обычно не превышает 10 ккал/моль.

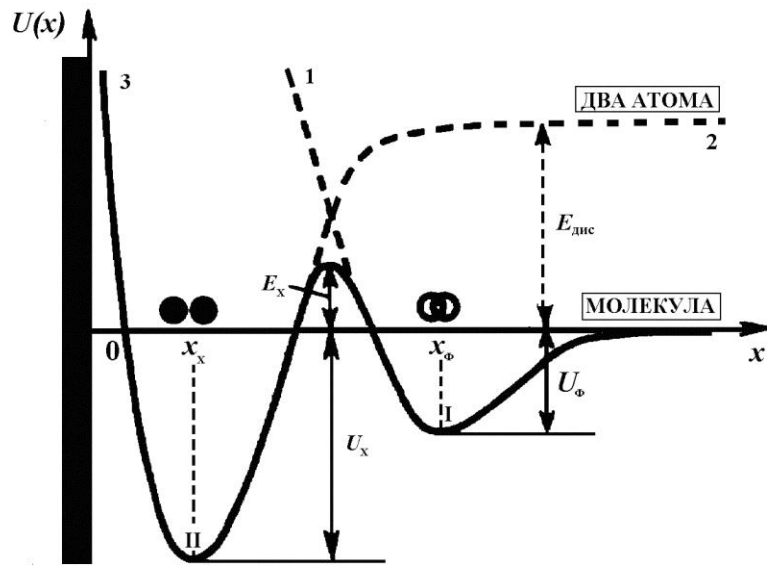
Время жизни адсорбированной молекулы является одним из основных параметров, определяющих постоянную времени процесса физической адсорбции. Кинетической характеристикой процесса служит степень заполнения адсорбционных центров, определяемая как $\theta(t) = N_a(t)/N_c$, где $N_a(t)$ – концентрация занятых адсорбционных центров (т. е. адсорбированных молекул) в момент времени t , а N_c – общее число адсорбционных центров на единице площади.

Молекулы газов и паров металлов, пройдя этап физадсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеопольной и гетеропольной связи.

Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции.

Хемосорбцию нельзя считать химической реакцией, так как при этом не образуется каких-либо новых веществ.

Она является как бы преддверием гетерогенной химической реакции, также как физическая адсорбция предшествует процессу хемосорбции.



Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела.

Пунктирная кривая 1 описывает процесс физической адсорбции а кривая 2 – процесс химической адсорбции двух атомов, возникающих в результате диссоциации исходной молекулы .

Высота U_x хемосорбционно-потенциального барьера называется *энергией активации процесса хемосорбции*.

В ЭТОМ смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

теплота химической адсорбции $Q_x = U_x N_A$ достигает 50-100 ккал/моль. Это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

Термоактивационная природа делает процесс хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, необратимым: изменение температуры от T_1 , до T_2 с последующим возвратом к исходной температуре T_1 не оставляет неизменным количество адсорбированного газа.

Из-за существенного различия в энергиях адсорбции хемосорбированные газы высвобождаются значительно труднее, чем физически адсорбированные инертные газы, и обычно выделяются в измененном виде. Например, кислород с вольфрама удаляется в виде WO_3 , а с графита — в виде CO и CO_2 , так как прочность связей в этих молекулах превышает силы когезии между атомами W или C .

На многих металлах такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 , сорбируются сильнее, чем H_2 , поскольку имеют большую теплоту адсорбции. Это приводит к тому, что они сорбционно вытесняют водород с поверхности металлов.

Кинетика процесса физической адсорбции

кинетической характеристикой процесса адсорбции является степень заполнения адсорбционных центров $\theta(t) = N_a(t)/N_c$, где N_c - концентрация адсорбционных центров и $N_a(t)$ — концентрация адсорбционных центров и адсорбированных молекул в момент времени t .

Для случая монослойной адсорбции $N_a \leq N_c$, т.е. $\theta \leq 1$, скорость изменения концентрации адсорбированных молекул

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt}, \quad (5.14)$$

где dN^+/dt - плотность потока адсорбируемых частиц; dN^-/dt - плотность потока десорбируемых частиц.

Молекулярно-кинетическая теории газов дает следующее уравнение плотности потока молекул, падающих на поверхность из парогазовой фазы

$$v = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (5.15)$$

Если ввести коэффициент конденсации α , характеризующий вероятность закрепления падающей молекулы на поверхность.

Естественно предположить, что коэффициент конденсации α зависит от степени заполнения адсорбционных центров описывается функцией

$$\alpha(\theta) = \alpha_0(1 - \theta).$$

При этом $\alpha = \alpha_0 < 1$ для свободной поверхности (при $\theta = 0$) и $\alpha = 0$ - для полностью заполненного монослоя (при $\theta = 1$).

Тогда плотность потока адсорбируемых молекул $\frac{dN^+}{dt} = \alpha(\theta)v$ (5.16)

Плотность потока dN^-/dt десорбируемых молекул прямо пропорционально концентрации молекул $N_a = N_c\theta$, сорбированных в данный момент на поверхности, и обратно пропорционально среднему времени τ_a их жизни в адсорбированном состоянии, даваемому формулой (5.13):

$$\frac{dN^-}{dt} = \frac{N_c\theta}{\tau_a} \quad \tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Подстановка (5.16) и (5.17) в равенство (5.14) дает уравнение для $\theta(t)$

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{\alpha_0 v}{N_c}\right)\theta(t) + \frac{\alpha_0 v}{N_a} \quad (5.18)$$

Использование выражения (5.15) для v позволяет привести уравнение (5.18) к окончательной форме:

$$\frac{d}{dt} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эфф}}}{\tau_p} \right) = - \frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{\text{эфф}}}{\tau_p} \right) \quad (5.19)$$

Это уравнение релаксации, описывающее кинетику процесса физической адсорбции. Уравнение (5.19) содержит две постоянные времени:

а) постоянную τ_p , зависящую от давления p в форме

$$\tau_p \equiv \frac{N_u}{\alpha_0 v} = \frac{N_u}{\alpha_0} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{p} \equiv \frac{\tau_a}{bp} \quad (5.20)$$

где с учетом (5.13) введена температурно-зависимая константа

$$b(t) = \frac{\alpha_0}{N_u} \frac{\tau_a(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{\alpha_0 \tau_0}{N_u \sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right) \quad (5.21)$$

б) эффективное время релаксации процесса адсорбции

$$\tau_{\text{эфф}} = \left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_p} \right)^{-1} = \frac{\tau_a}{1 + bp} \quad (5.22)$$

Зависимость этих постоянных времени, рассчитанных по формулам (5.20) и (5.22) в нормированном виде τ_p/τ_a и $\tau_{эфф}/\tau_a$, от параметра bp показана на рис.5.6

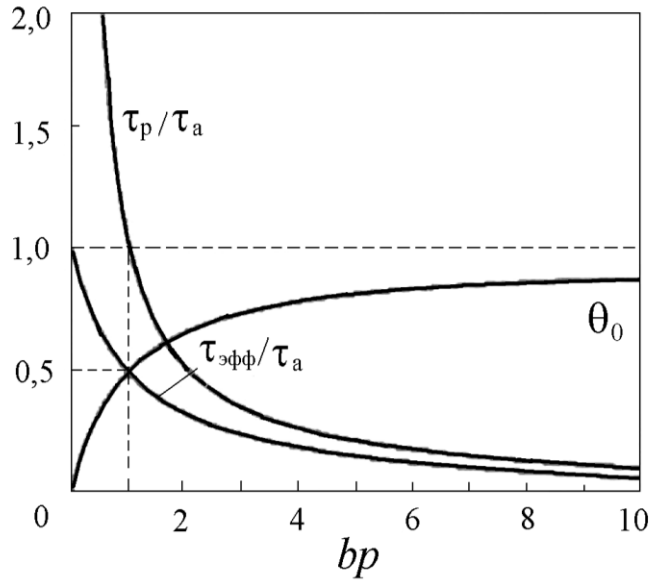


Рис. 5.6 Зависимости стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 и нормированных $\theta(t)$ при постоянной времени τ_p/τ_a , и эффективного времени релаксации $\tau_{эфф}/\tau_a$ от параметра bp .

Отсюда видно, что с увеличением давления p обе постоянных уменьшаются.

$$\frac{d}{dt} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} \right) = - \frac{1}{\tau_{эфф}} \left(\theta(t) - \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} \right) \quad (5.19)$$

Решение уравнения (5.19) для θ при начальном условии $\theta(0) = 0$ имеет вид

$$\theta(t) = \theta(0) \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_{эфф}} \right) \right] \quad (5.23)$$

где стационарная степень заполнения θ_0 , достигаемая при $t \rightarrow \infty$, дается выражением

$$\theta(T, p) \equiv \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} = \frac{b(T)p}{1 + b(T)p} \quad (5.24)$$

Это соотношение (5.24) принято называть *уравнением изотермы Ленгмюра*.

Таким образом, с ростом давления в газовой фазе стационарная степень заполнения θ_0 возрастает, стремясь к единице, в то время как эффективное время релаксации $\tau_{эфф}$ уменьшается от значения τ_a приближаясь к нулю. Следовательно, при более высоких давлениях адсорбционные центры заполняются до больших значений θ_0 за более короткое время.

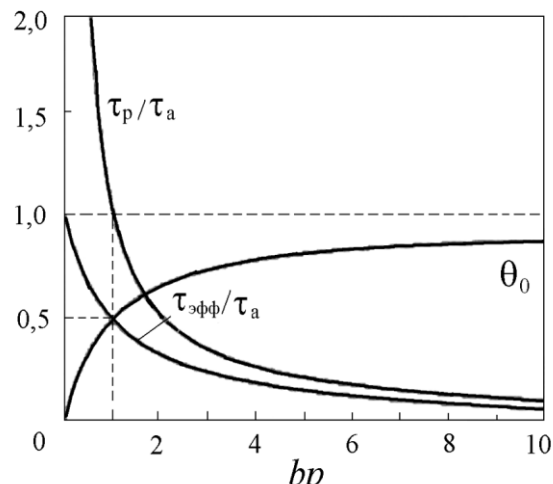


Рис. 5.6 Зависимости стационарной степени заполнения адсорбционных центров θ_0 и нормированных постоянной времени τ_p/τ_a , и эффективного времени релаксации $\tau_{эфф}/\tau_a$ от параметра br

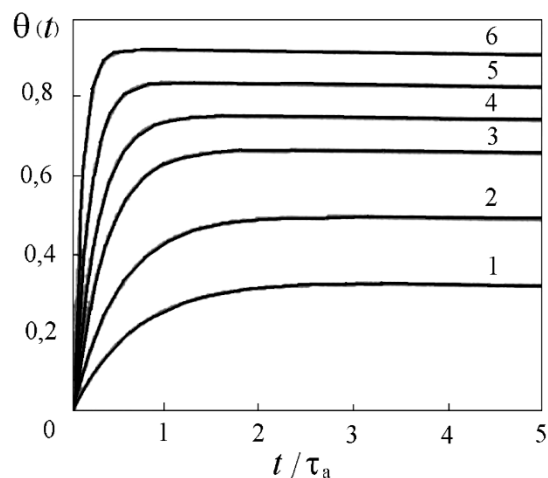


Рис. 5.7 Временная зависимость нестационарной степени заполнения адсорбционных центров $\theta(t)$ при разных значениях параметра $br = 0,5$ (кривая 1), 1 (кривая 2), 2 (кривая 3), 3 (кривая 4), 5 (кривая 5), 10 (кривая б).

$$\theta(T, p) \equiv \frac{\tau_{эфф}}{\tau_p} = \frac{b(T)p}{1 + b(T)p} \quad (5.24)$$

В соответствии с изотермой Ленгмюра (5.24) зависимость θ_0 от температуры определяется температурной зависимостью параметра $b(T)$, введенного формулой (5.21). Величина $b(T) \propto \tau_a(T)$ с ростом температуры уменьшается от бесконечно больших значений до нуля.

$$b(t) = \frac{\alpha_0}{N_u} \frac{\tau_a(T)}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{\alpha_0 \tau_0}{N_u \sqrt{2\pi mkT}} \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right) \quad (5.21)$$

Тогда соотношение (5.24) при $p = \text{const}$ обеспечивает экспоненциальное снижение θ_0 от единицы при $T = 0$ К до нуля, наблюдаемое в эксперименте и показанное на рисунке 5.5. Физическая трактовка этого была дана в предыдущем параграфе, включая качественное объяснение хемосорбционного максимума на кривой рисунка 5.5.

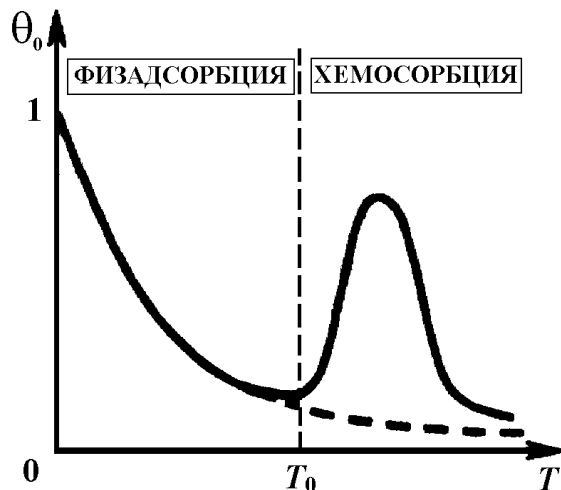


Рис.5.5 Температурная зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров

Двумерные (2D) решетки.

Кристаллография двумерная, и для описания решетки поверхности достаточно двух векторов трансляций \mathbf{a} и \mathbf{b} .

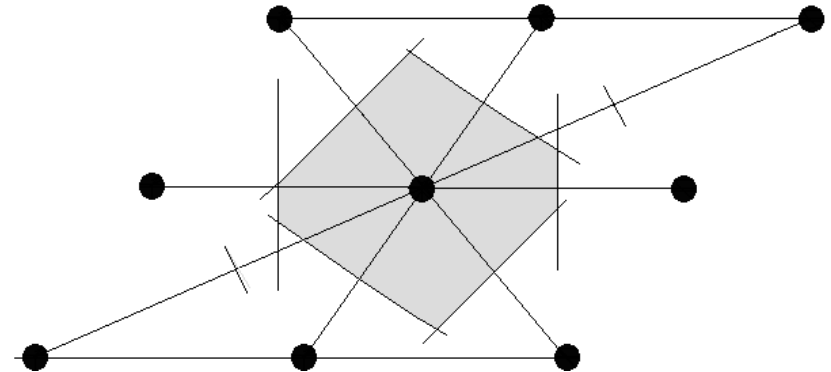
$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$$

Параллелограмм со сторонами \mathbf{a} и \mathbf{b} называют элементарной ячейкой. Элементарную ячейку, имеющую минимальную площадь, называют примитивной ячейкой.

Кроме того имеется и иной тип примитивной ячейки - примитивная ячейка Вигнера-Зейтца, которая строится следующим образом:

- соединить произвольную точку решетки прямыми линиями со всеми соседними точками;
- через середины этих линий провести перпендикулярные линии.

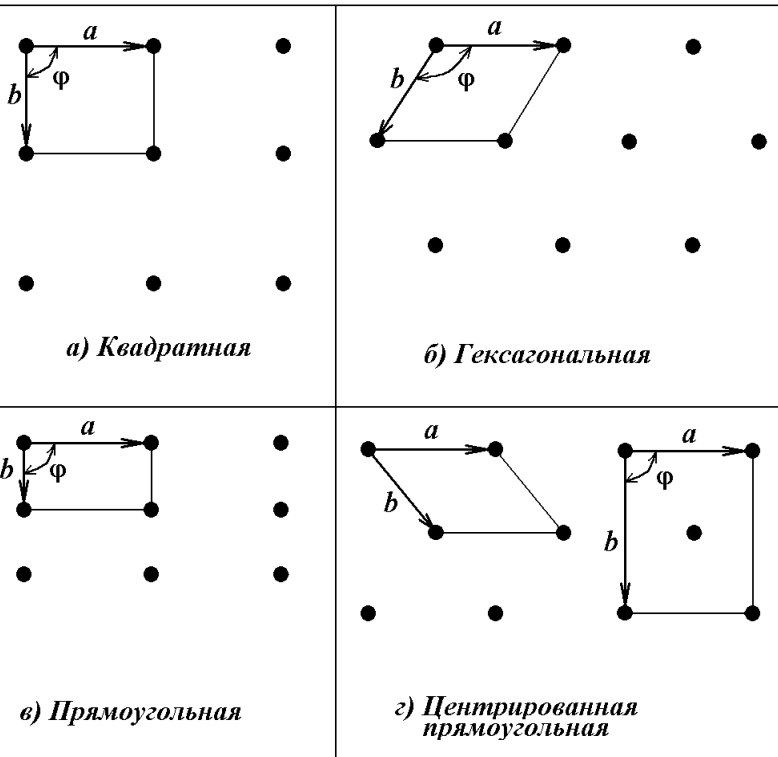
Ограниченная таким образом ячейка минимальной площади (в 3D случае минимального объема) представляет собой примитивную ячейку Вигнера-Зейтца.



Все многообразие двумерных решеток описывается пятью основными типами решеток, называемых *решетками Браве*.

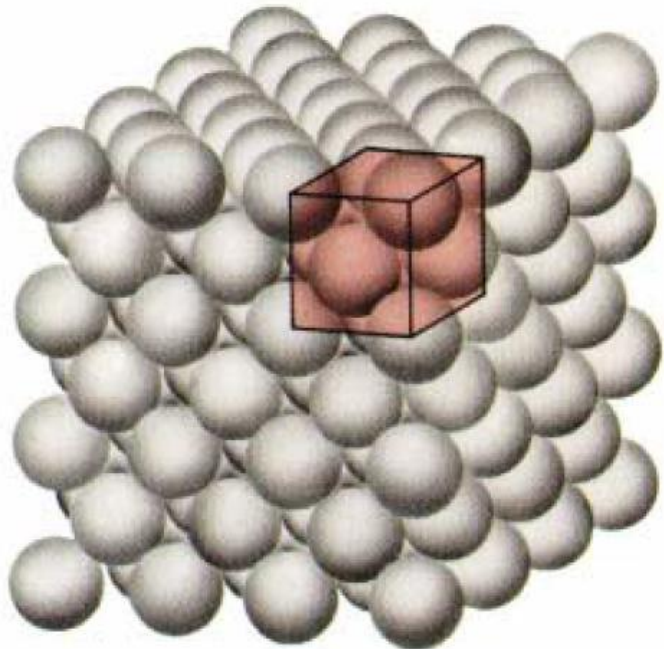
Пять вариантов двумерных решеток Браве обладают симметрией, вытекающей из применения операций симметрии точечных групп к точкам решетки.

Операции точечной группы 4 требуют, чтобы решетка была квадратной. Операции групп 3 и 6 определяют существование гексагональной решетки, так как эта решетка инвариантна по отношению к повороту на угол $2\pi/6$ относительно оси, проходящей через точку решетки перпендикулярно к ее плоскости.

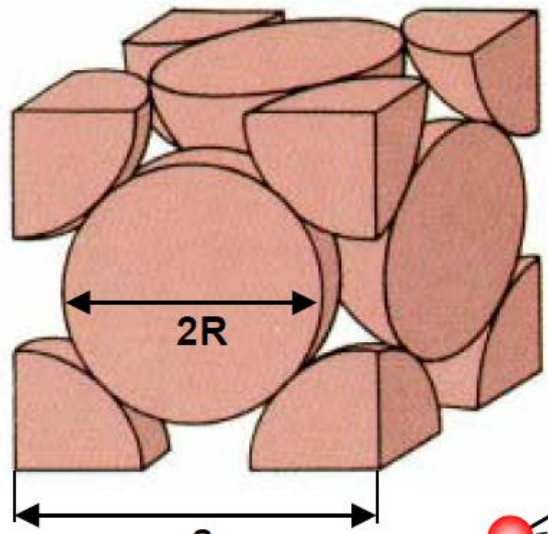


Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; ; $a = b, \varphi = 90^\circ$	$4mm$
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b, \varphi = 120^\circ$	$6mm$
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	$2mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	$2mm$

Metallic Crystal Structures: Face Centered Cubic Crystal Structure (FCC)



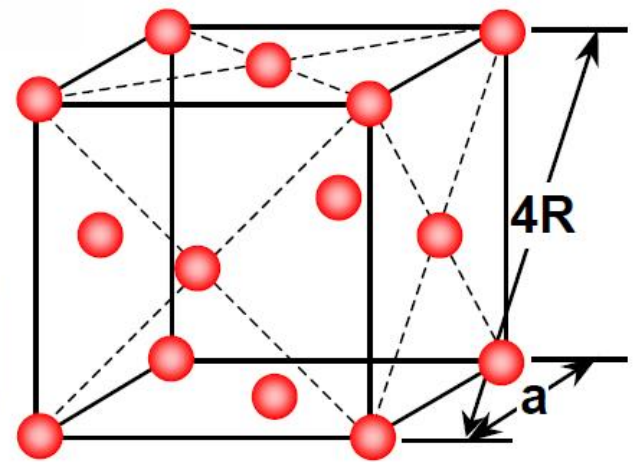
aggregate of spheres



hard sphere model

a = lattice parameter
 R = atomic radius

$$a = \sqrt{2} \cdot 2R$$

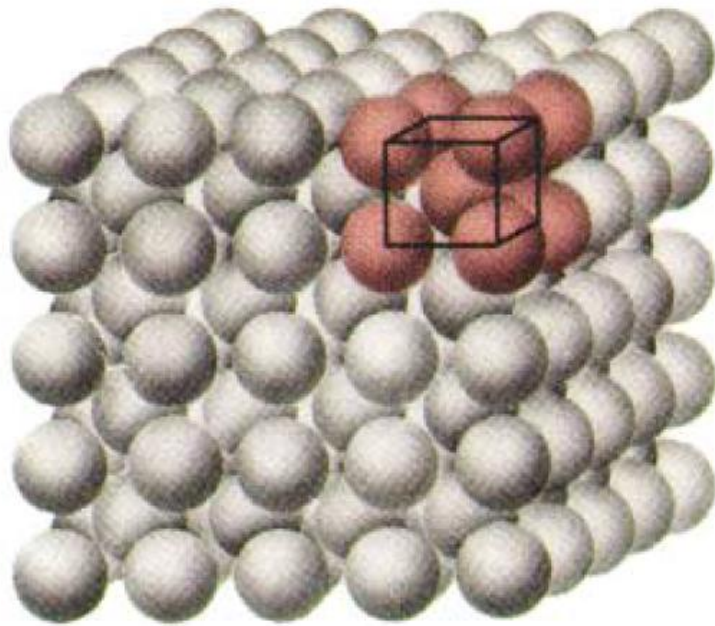


reduced-sphere model

$$\text{atomic packing factor APF} = \frac{\text{volume of atoms in a unit cell}}{\text{total unit cell volume}}$$

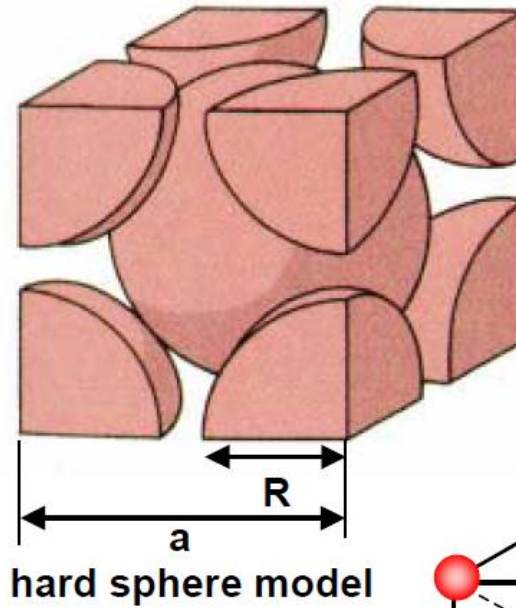
- APF: 0,74 → 74% spacefilling
- coordination number: 12

Metallic Crystal Structures: Body-Centered Cubic Crystal Structure (BCC)



aggregate of spheres

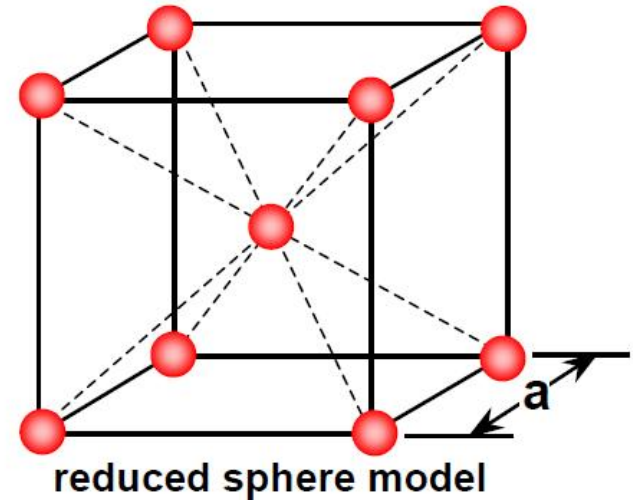
- **APF: 0,68** → 68% spacefilling
- **coordination number 8**



hard sphere model

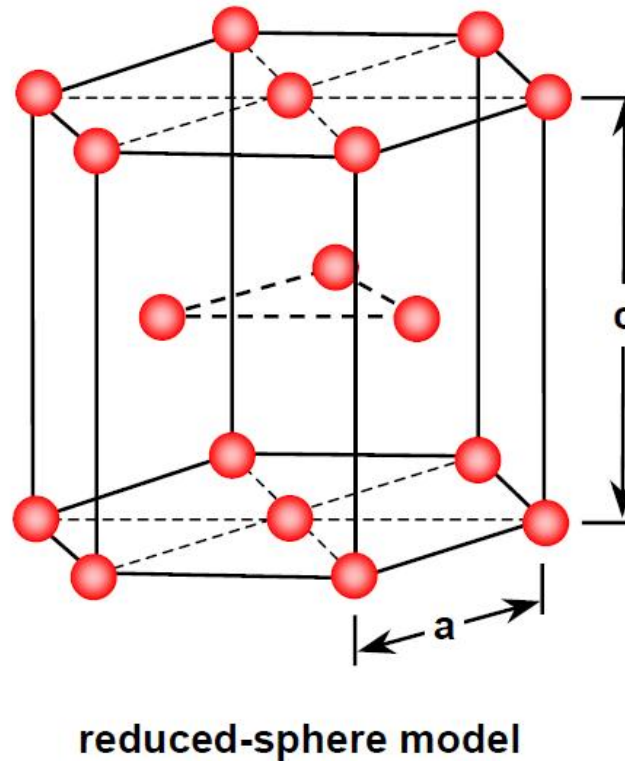
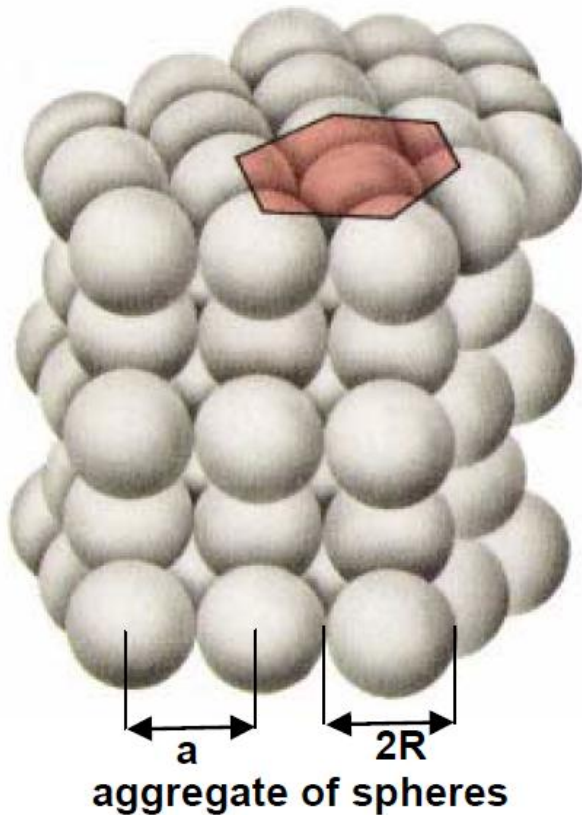
a = lattice parameter
R = atomic radius

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot 2R$$



reduced sphere model

Metallic Crystal Structures: Hexagonal Close-Packed Crystal Structure (HCP)



a, c = lattice parameter
 R = atomic radius

$$a = 2R$$

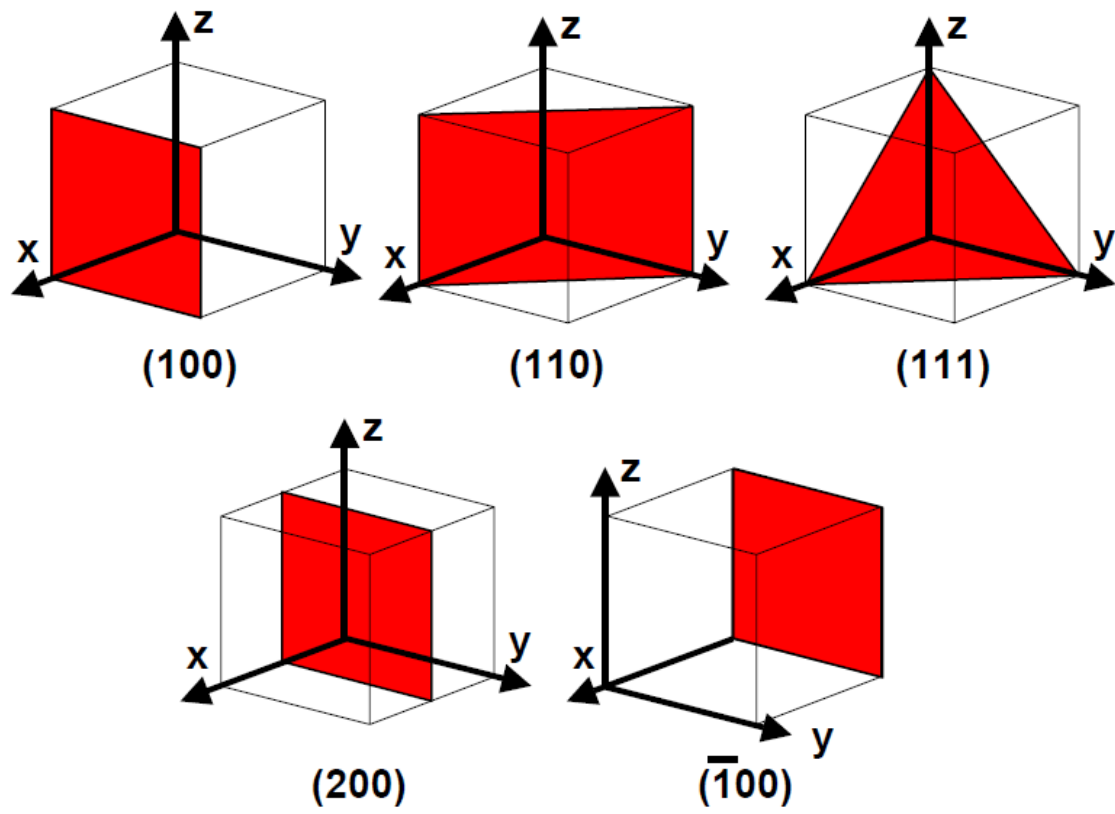
$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot 2R$$

$$\frac{c}{a} = 1,633$$

(ideal)

- APF: 0,74 \rightarrow 74% spacefilling
- coordination number: 12

Crystallographic Planes



Miller indices of a (200) plane

intercepts	0,5	∞	∞
reciprocals	2	0	0
reductions	not necessary		
enclosure	(200)		

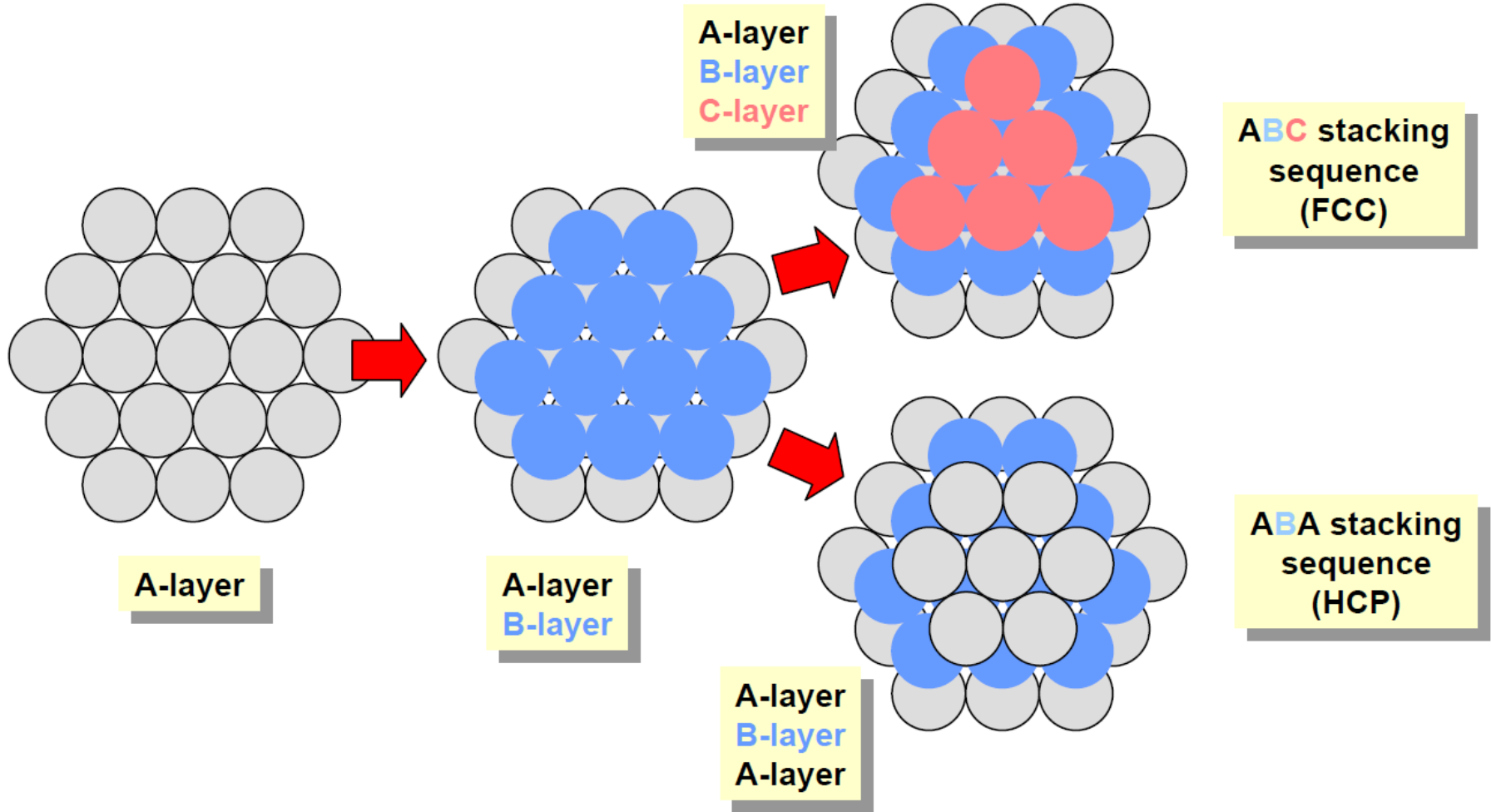
Miller indices of a $(\bar{1}00)$ plane

intercepts	-1	∞	∞
reciprocals	-1	0	0
reductions	not necessary		
enclosure	$(\bar{1}00)$		

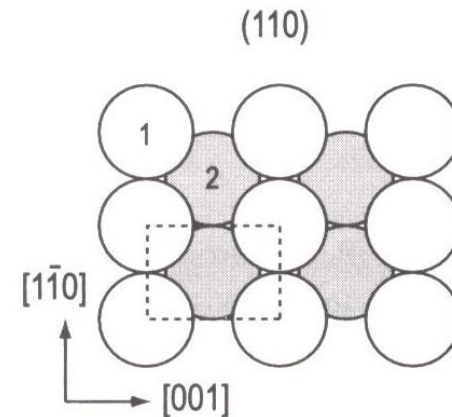
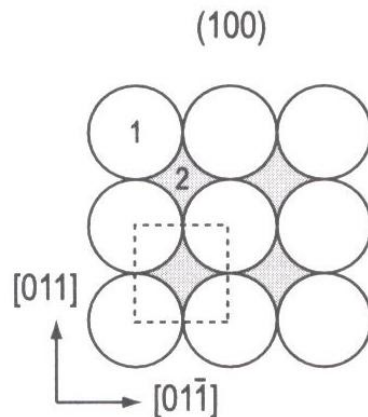
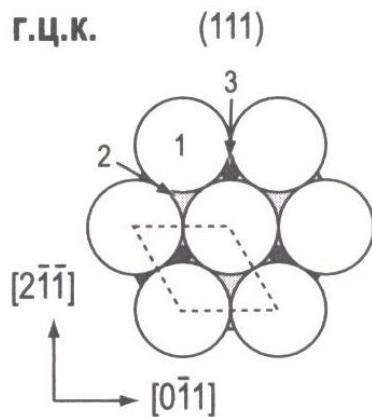
A "family" of (hkl) : $\{hkl\}$
 e.g., in cubic crystals, $\{100\}$:
 (100) , (010) , (001)
 $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$

• crystallographic plane - Miller indices (hkl)

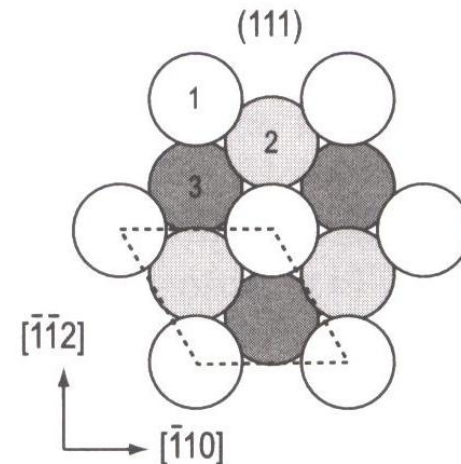
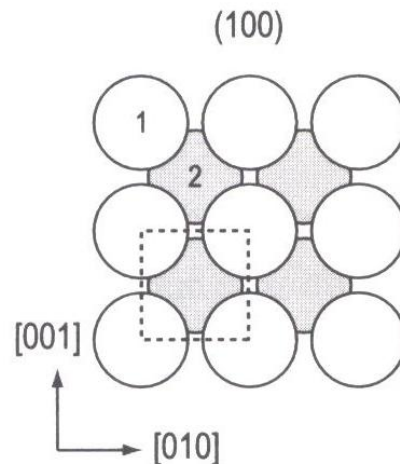
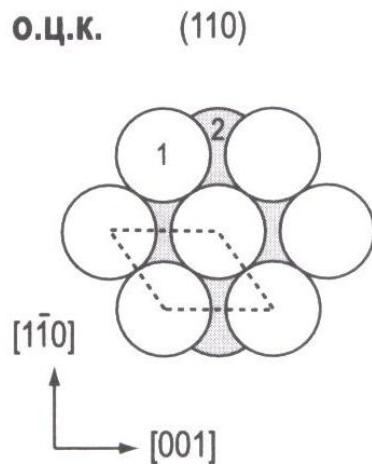
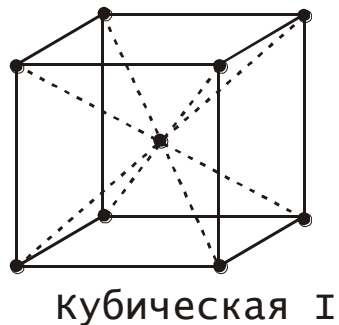
Closed-Packed Crystal Structures



Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов.



Основные низкоиндексные плоскости г.ц.к. (гранецентрированного кубического) кристалла



Основные низкоиндексные плоскости о.ц.к. (объемоцентрированного кубического) кристалла

Атомы самого верхнего слоя показаны белыми кружочками, атомы более глубоких слоев – серыми кружочками: чем глубже слой, тем темнее серый цвет.