Курс лекций

«Рост кристаллов»

Механизм и кинетика кристаллизации

4 курс

Лекция 3

Москва, 2011

Потенциал Гиббса с учетом поверхностной энергии

$$\Delta \mathbf{G} = -\Delta\mu\ \mathbf{v/V} + \mathbf{S}\ \alpha$$

v и **S** – объем и поверхность флуктуационно возникшей (в результате столкновений) частицы

V – мольный объем твердой фазы

α - свободная энергия границы раздела фаз

$$\mathbf{v} = \gamma \mathbf{r}^3, \quad \mathbf{S} = 3\gamma \mathbf{r}^2$$

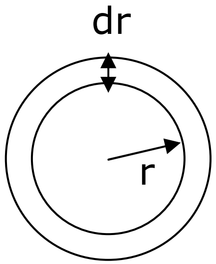
γ - коэффициент формы (шар - $4\pi/3$, куб - 8)

(способ I)

Образование кристаллических зародышей

$$\mathbf{dG = -\Delta\mu\, dv + \alpha\, dS}$$

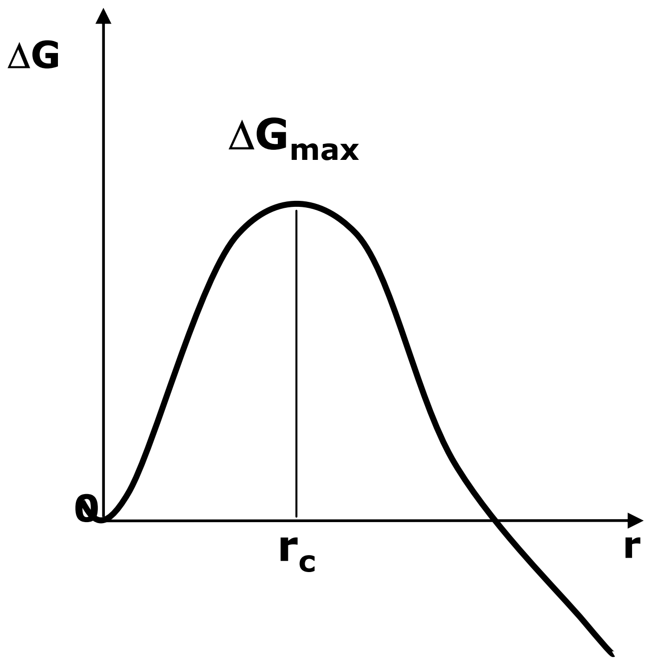
$v = \gamma r^3$
$dv = 3\gamma r^2 dr$



$S = 3\gamma r^2$
$dS = 6\gamma r dr$

$$\Delta G = 0 \quad \rightarrow \quad \mathbf{\Delta\mu = 2V\alpha / r}$$

Критический радиус



$$\Delta G = (\mu_c - \mu_к)dN + \alpha 6\gamma r dr$$

Самопроизвольный процесс идет с уменьшением свободной энергии

Критический радиус

$$r_c = 2V\alpha/\Delta\mu = 2V\alpha/RT\sigma$$

$$\Delta G_{max} = S_c\alpha/3$$

При $r = r_c$ неустойчивое равновесие с раствором

S_c – площадь поверхности критического зародыша

V – мольный объем

Оценка размера критического зародыша

$$r_c = 2V\alpha/RT\sigma$$

Оценка r_c:

$R = 8{,}3 \cdot 10^7$ эрг/моль·градус
$T = 300K$
$V = 60$ см^3/моль
$\alpha = 20$ эрг/см^2

$r_c = 2x20x60/8{,}3 \cdot 10^7 x300x\sigma$

$r_c = 10^{-7}/\sigma$ см

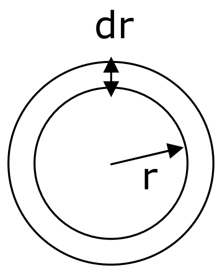
(способ II)

Образование кристаллических зародышей

$$\Delta \mathbf{G} = -\Delta\mu\ \mathbf{dN} + \alpha\ \mathbf{dS}$$

$v = \gamma r^3$

$dv = 3\gamma r^2 dr = \Omega dN$



$S = 3\gamma r^2$

$dS = 6\gamma r dr = (2\Omega/r)dN$

$\Delta G=0 \ \rightarrow\ \Delta\mu = 2\Omega\alpha/r \ \rightarrow\ \mathbf{r_c = 2\Omega\alpha/\Delta\mu = 2\Omega\alpha/kT\sigma}$

Ω - объем одной молекулы

Формула Гиббса-Томсона

Разность хим. потенциалов кристалла радиуса r и кристалла бесконечного радиуса:

$\Delta\mu^* = kT \ln C_r/C_\infty = kT \ln C_{or}/C_{o\infty}$ (или $\ln p_{or}/p_o$).

$\Delta\mu$ - для кристалла радиуса r
$\Delta\mu_o$ - для кристалла бесконечного радиуса
$\mu_c - \mu_к = 2\Omega\alpha/r$

$$\Delta\mu = \Delta\mu_o - 2\Omega\alpha/r = \Delta\mu_o(1 - r_c/r)$$

или $\sigma = \sigma_0(1 - r_c/r)$

Растворимость (давление пара) тем больше, чем меньше радиус частицы. Этим объясняется перекристаллизация мелких частиц (или капель) в крупные.

Оценка зависимости $\sigma(r)$

При выбранных значениях T, V, α мы получили
$\sigma = 10^{-7}/r$, тогда

r, см	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
C/C_0	2,73	1,1	1,01
σ	1	0,1	0,01

C и C_0 – растворимость частицы радиуса r и большого кристалла

Несферическая поверхность

Формула Гиббса-Томсона принимает вид

$$\Delta\mu = \Omega\alpha(1/R_1 + 1/R_2)$$

если участок поверхности имеет два главных

радиуса кривизны R_1 и R_2

Формула Херринга

Если поверхностная энергия зависит от ориентации (углов φ_1 и φ_2, характеризующих направление радиуса вектора к данной точке поверхности)*, то

$$\Delta\mu = \Omega \{ (\alpha + d^2\alpha/d\varphi_1{}^2)/R_1 + (\alpha + d^2\alpha/d\varphi_2{}^2)/R_2\}$$

Решение этого уравнения** при известной функции $\alpha(\varphi_1,\varphi_2)$ и заданных значениях $\Delta\mu$ и объема v позволяет найти равновесную форму кристалла, т.е. зависимость R_1 и R_2 от φ_1 и φ_2

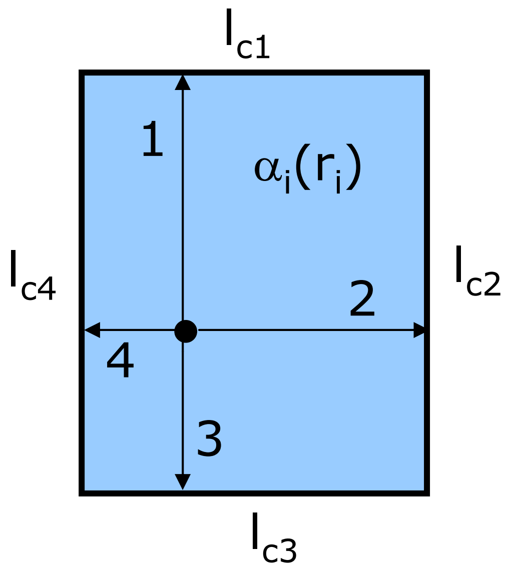
* Современная кристаллография, Т.3, стр. 35-36

** Ландау и Лифшиц, Статистическая физика, 1964 г., параграф 143

Формула Вульфа

α- поверхностная энергия грани
r – расстояние этой грани от центра кристалла

$$\Delta\mu/2v = \alpha/r = const$$



Двумерный случай
(прямоугольный критический зародыш)
$\alpha_i\ (r_i)$

$$l_{c1} = l_{c3} \sim \alpha_1 + \alpha_3$$

$$l_{c2} = l_{c4} \sim \alpha_2 + \alpha_4$$

Следствие: чем больше α, тем меньше грань и тем быстрее грань растет (?)

Скорость зарождения

$$\mathbf{J, шт/см^3c \sim exp(- \Delta G_{max}/RT)}$$

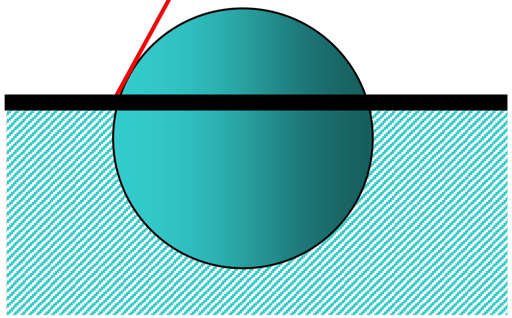
$$\mathbf{\Delta G_{max}/RT} = \alpha S_c/3RT = \alpha\gamma(2V\alpha/RT\sigma)^2/RT \sim \boldsymbol{\alpha^3/T^3\sigma^2}$$

Резкая зависимость J от α и σ приводит к тому, что гомогенное зарождение при малых $\sigma << 1$ маловероятно и хорошо очищенное вещество может быть сильно переохлаждено

Предэкспоненциальный множитель вычислен только для роста капли из пара

Гетерогенное зарождение

Обычно зарождение идет на посторонних частицах или стенках сосуда



Кривизна возникшей на поверхности капли должна быть той же, как если это был бы полный шар

При гетерогенном зародышеобразовании энергетический барьер меньше:

$$\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{max}}^{*} = \mathbf{f}(\theta)\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{max}}$$

Здесь $\mathbf{f}(\theta) = (1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/4$ – объем шарового сегмента

При полном смачивании ($\theta = 0$) барьер исчезает

Литература

- Элементарные процессы роста кристаллов. Под ред. Леммлейна. 1964. Иностр.лит., 299 с.
- Современная кристаллография. Под ред. Б.К. Вайнштейна. Т.3. 1980. Наука, 408 с.
- Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А., Чернов А.А. *In situ атомно-силовая микроскопия послойного роста кристаллов и ключевые концепции роста.* Кристаллография, 2006, Т.51, №6, с. 1133-1145.