

Поверхность меди (12 баллов)

При переходе к наномасштабу физические свойства веществ во многом начинают определяться структурой и свойствами их поверхности.

Монокристаллическая медь имеет элементарную ячейку, представленную на рисунке 1 (центры атомов меди лежат в вершинах и центрах граней куба). В зависимости от способа «разрезания», из монокристалла меди можно получить разные поверхности, которые будут сильно различаться по своим физическим и химическим свойствам.

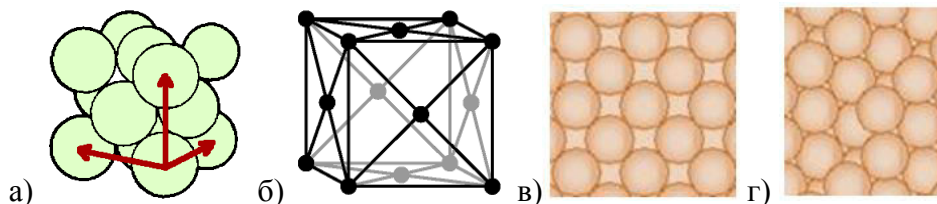


Рис. 1 а), б) Элементарная ячейка меди. в), г) примеры поверхностей, получающихся при разрезании монокристалла меди.

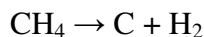
1. Сколько различных поверхностей можно получить, если «разрезать» монокристалл меди так, чтобы плоскость «разреза» проходила как минимум по трем точкам в вершинах элементарной ячейки? Ответ проиллюстрируйте рисунком. (При «разрезе» считать, что атомы, центры которых лежат на секущей плоскости, принадлежат обеим образующимся поверхностям) (2 балла)

2. Определите координационное число атома меди (количество атомов, с которыми соприкасается данный) в бесконечном монокристалле и в полученных при «разрезании» поверхностях. (2,5 балла)

3. Оцените, во сколько раз отличаются энергии, приходящиеся на единицу площади, для получившихся поверхностей. (3 балла)

4. По какой из рассматриваемых плоскостей будет проще всего расколоть монокристалл меди? Какая из поверхностей будет проявлять наилучшие сорбционные и каталитические свойства? (2 балла)

Поверхность меди используется для получения листов графена высокотемпературным пиролизом метана:

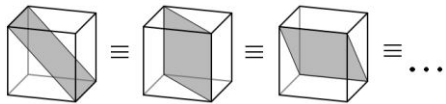
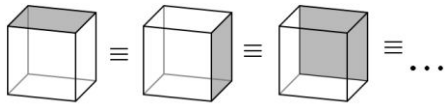


Для образования больших по размеру бездефектных листов графена необходимо, чтобы промежуточные продукты пиролиза, объединяющиеся в растущий лист, имели возможность легко передвигаться по медной поверхности к его краям.

5. На какой из полученных в п.1 медных поверхностей стоит ожидать образование идеальных графеновых листов? Какие еще дополнительные факторы могут способствовать росту графена на этой поверхности? Поясните. (2,5 балла)

Ответ:

1. Поскольку все вершины одинаковы, поверхностей будет всего три типа:

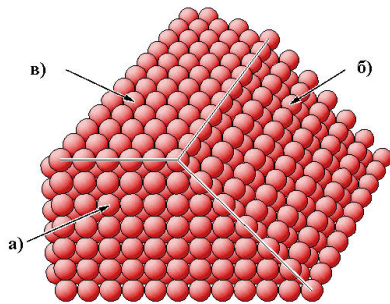
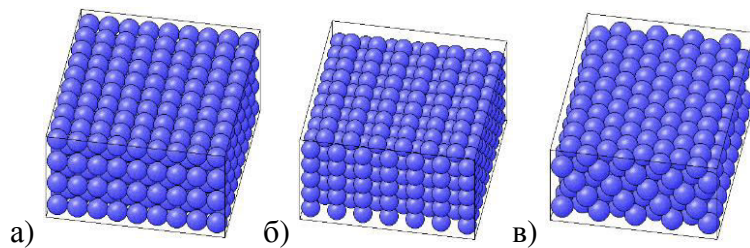


а) три точки лежат на ребрах одной грани – плоскость проходит через грань куба

б) две точки лежат на ребре, третья на ребре не лежащем на одной грани с двумя предыдущими

в) три точки находятся на диагоналях трех разных граней

Соответственно:



2. В монокристалле каждый атом меди в ячейке имеет по 12 соседей.

Поверхность тип а): координационное число равно 8 (на примере атома в центре грани элементарной ячейки: 4 соседа-вершины ячейки (в одном слое с рассматриваемым атомом) и 4 соседа – центры перпендикулярных граней в ячейке (слой, лежащий под поверхностью)).

Поверхность тип б): на этой поверхности присутствует два типа атомов – на вершинах бороздок с координационным числом 7 (при получении этой поверхности каждый из поверхностных атомов этого типа потерял по 5 соседей) и в глубине бороздок с координационным числом 11 (потерян один сосед «сверху»).

Поверхность типа в): координационное число равно 9 (6 соседей в слое и еще 3 – в нижележащем).

3. 1) Примем энергию каждой связи металл-металл равной U . Тогда:

На каждый атом на поверхности а) приходится $(12-8)*U/2 = 2U$ энергии некомпенсированных связей.

На каждый атом первого типа на поверхности б) приходится $(12-7)*U/2 = 2,5U$ энергии некомпенсированных связей.

На каждый атом второго типа на поверхности б) приходится $(12-11)*U/2 = 0,5U$ энергии некомпенсированных связей.

На каждый атом на поверхности в) приходится $(12-9)*U/2 = 1,5U$ энергии некомпенсированных связей.

2) Рассчитаем площади, приходящиеся на один атом поверхности каждого из типов:

а) На квадрат со стороной a приходится $1+1/4*4=2$ атома меди, то есть, на один атом приходится $0,5a^2$.

б) На прямоугольник со сторонами a и $\sqrt{2}a$ приходится $2*1/2+4*1/4=2$ атома меди первого типа и $1+2*1/2=2$ атома второго типа.

То есть, на атом меди каждого типа приходится $\frac{\sqrt{2}}{2} a^2$.

в) На равносторонний треугольник со стороной $\sqrt{2}a$ приходится $3*1/6+3*1/2=2$ атома меди, то есть, на один атом приходится $\frac{\sqrt{3}}{4} a^2$.

3) Рассчитаем, какая энергия некомпенсированных связей приходится на единицу площади для каждого из типов:

а) $2U/0,5a^2=4U/a^2$

б) $\frac{2,5U}{\sqrt{2}a^2/2} = \frac{5U}{\sqrt{2}a^2}$ на атом первого типа, $\frac{0,5U}{\sqrt{2}a^2/2} = \frac{U}{\sqrt{2}a^2}$ на атом второго типа, всего $\frac{3\sqrt{2}U}{a^2}$.

в) $\frac{1,5U}{\sqrt{3}a^2/4} = \frac{2\sqrt{3}U}{a^2}$

4) $a:b:v = \frac{4U}{a^2} : \frac{3\sqrt{2}U}{a^2} : \frac{2\sqrt{3}U}{a^2} = 4 : 3\sqrt{2} : 2\sqrt{3} = \frac{2}{\sqrt{3}} : \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} : 1 \approx 1,15 : 1,22 : 1$

4. Проще всего расколоть вдоль поверхности типа в) – она имеет минимальную энергию некомпенсированных связей, то есть самая энергетически выгодная.

Наилучшими каталитическими и сорбционными свойствами обладает поверхность с максимальной энергией некомпенсированных связей – тип б). Данный вывод легко сделать и без подсчета энергии, поскольку эта поверхность наиболее «неровная» и содержит атомы с минимальным координационным числом.

5. Скорость диффузии промежуточных продуктов по поверхности меди тем выше, чем более гладкой является эта поверхность, и чем меньше усилий необходимо приложить, чтобы эти молекулы/атомы «перепрыгнули» из одного положения в соседнее (кроме того, соседнее положение должно быть как можно ближе). Очевидно, что лучше всех этим условиям отвечает тип поверхности в). Кроме того, на такой поверхности возможна дополнительная стабилизация шестиугольных циклов графена благодаря ее симметрии:

