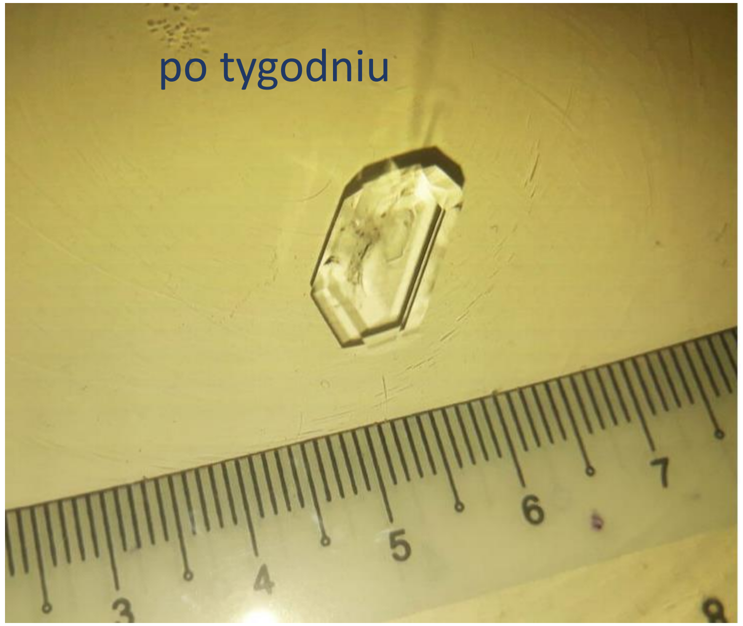
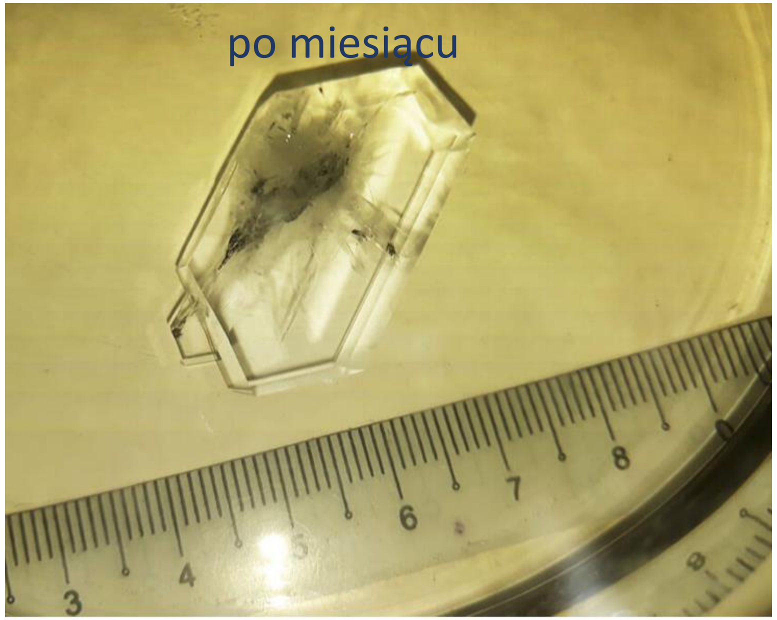
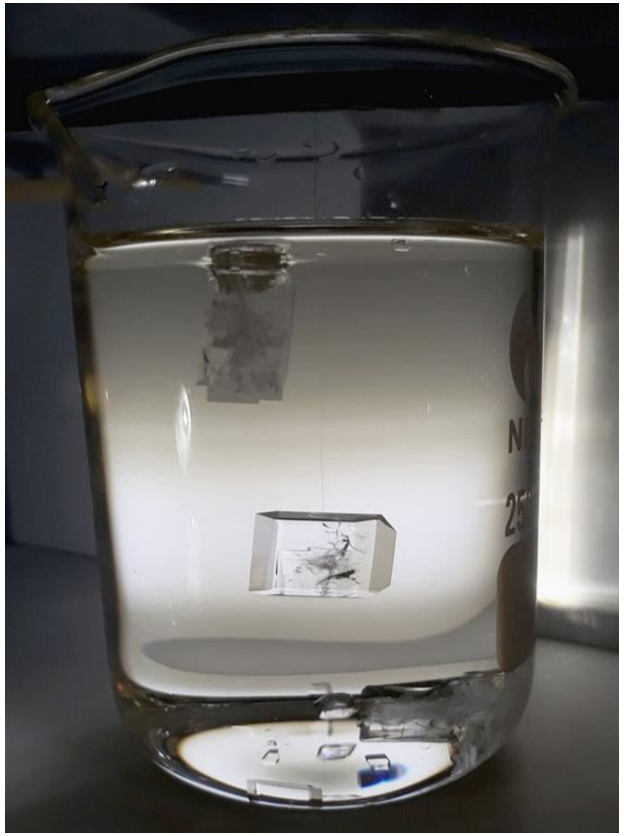
Kształt kryształów a napięcie powierzchniowe
Gibbs-Curie-Wulff

Monokryształy cukru

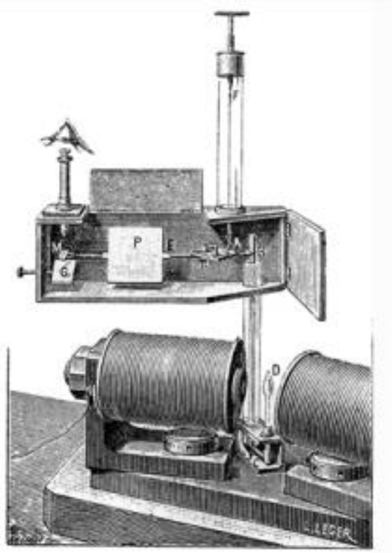






https://crystalverse.com/sugar-crystals/

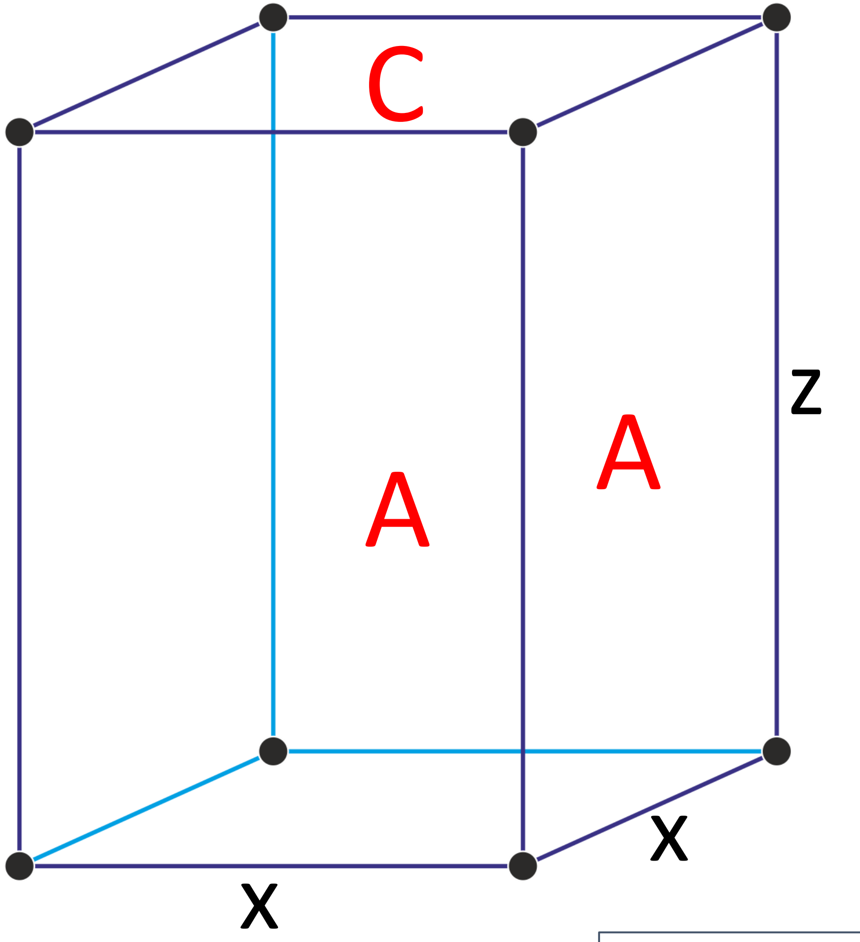
Pierre Curie (1859-1906)



Jako pierwszy powiązał kształt kryształów z napięciem powierzchniowym w 1885.
„Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs differentes faces”

Pierre Curie, Bull. Soc. Mieralogique de France VIII, p.145 (1885)

Prostopadłościan o podstawie kwadratu



$$E = 4Azx + 2Cx^2$$ Energia powierzchniowa

$$V = zx^2$$ Objętość

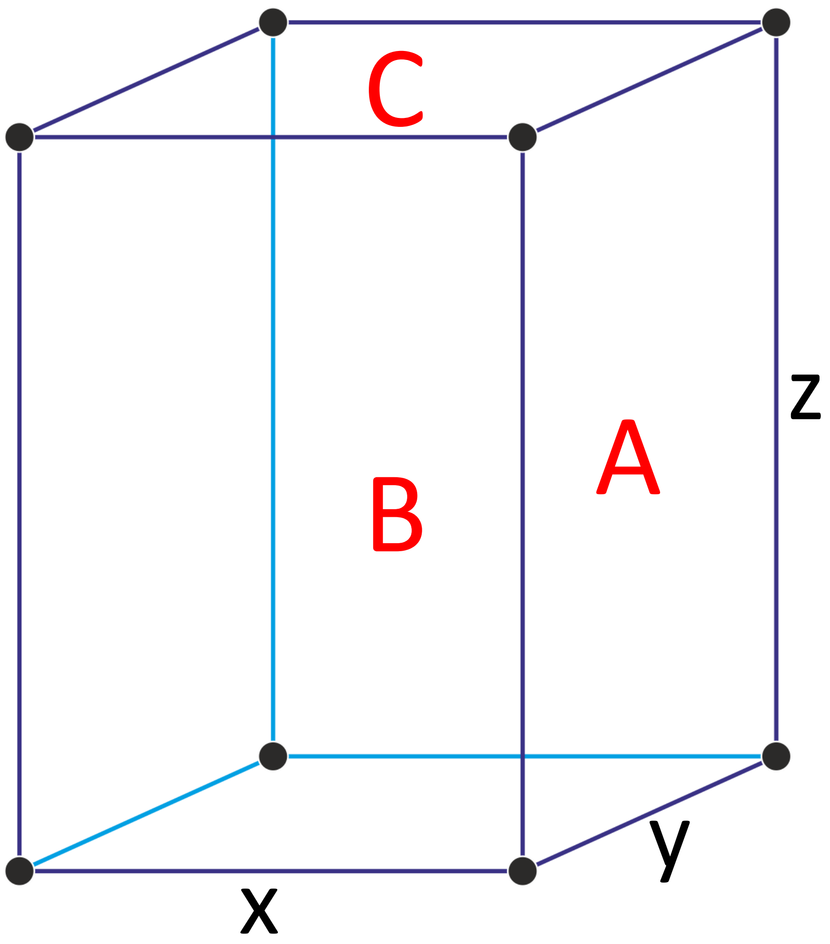
$$E(x) = \frac{4AV}{x} + 2Cx^2$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{4AV}{x^2} + 4Cx = 0$$

$$\frac{x}{A} = \frac{z}{C}$$ Warunek równowagi

Pierre Curie, Bull. Soc. Mieralogique de France VIII, p.145 (1885)

Prostopadłościan o różnych bokach



$$E = 2Ayz + 2Bxz + 2Cxy$$

Energia powierzchniowa

$$V = xyz$$

Objętość

$$E(x,y) = \frac{2AV}{x} + \frac{2BV}{y} + 2Cxy$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{2AV}{x^2} + 2Cy = 0$$

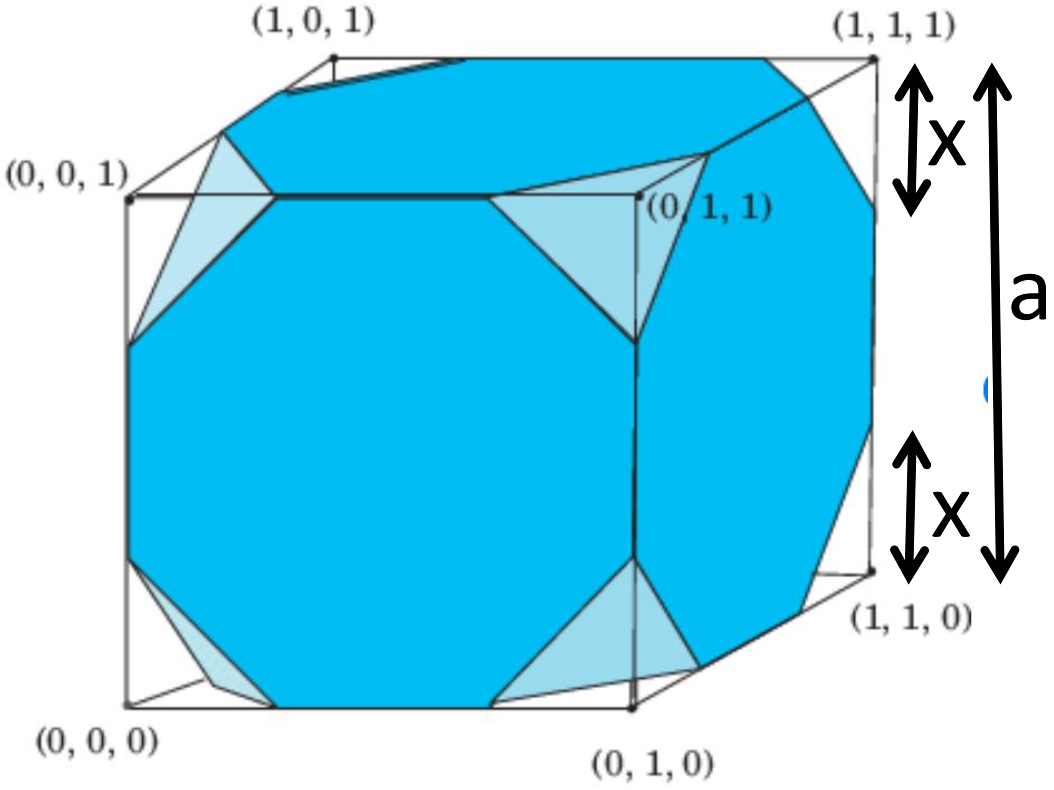
....oraz drugie pochodne zachowujące się poprawnie

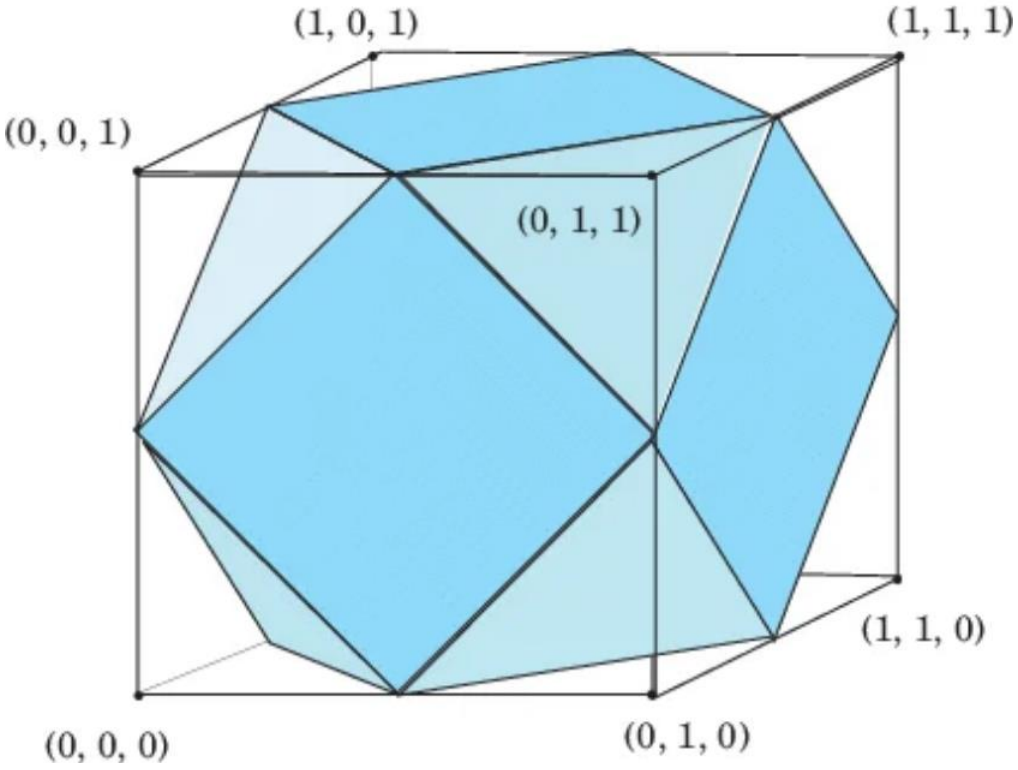
$$\frac{\partial E}{\partial y} = -\frac{2BV}{y^2} + 2Cx = 0$$

$$\frac{x}{A} = \frac{y}{B} = \frac{z}{C}$$

Warunek równowagi

Sześcian ze ściętymi narożnikami



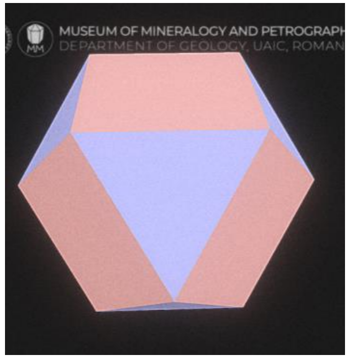


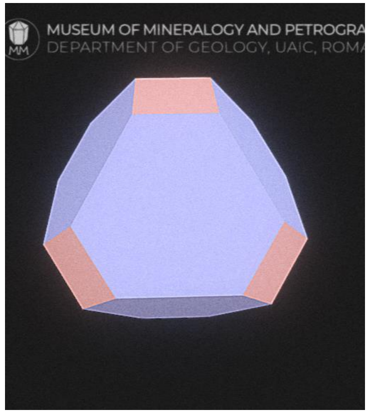
Pierre Curie, Bull. Soc. Mieralogique de France VIII, p.145 (1885)

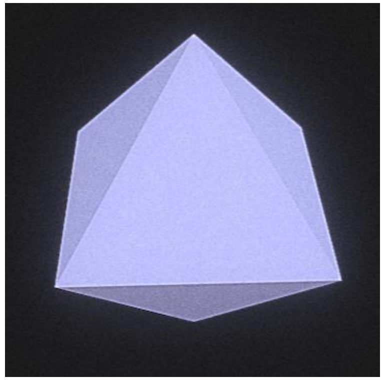
Od sześcianu do oktaedru

Sześcian – ścięty sześcian – kubooktaedr – ścięty oktaedr – oktaedr

x=0 | 0 < x < a/2 | x=a/2 | a/2 < x < a | x=a







ANIMACJA
https://sketchfab.com/3d-models/cube-to-cuboctahedron-to-octahedron-df35775ec2f441e0a0a31e298d14bbd2

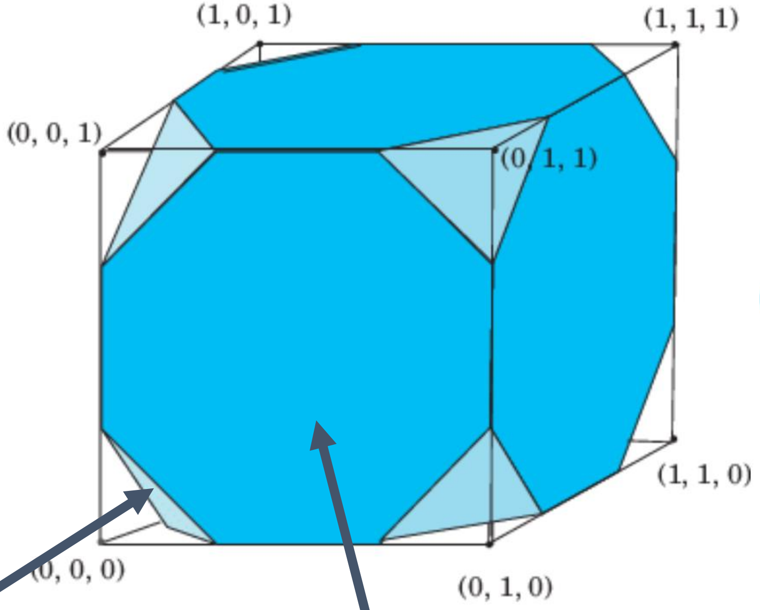
Sześcian ze ściętymi narożnikami

$$P_C = 6(a^2 - (x\sqrt{2})^2)$$
Suma pow. typu „sześcianu”

$$P_O = 8\frac{\sqrt{3}}{4}(x\sqrt{2})^2 = 4\sqrt{3}x^2$$
Suma pow. typu „oktaedru”

$$E = CP_C + OP_O$$
Energia powierzchniowa

$$V = a^3 - \frac{4}{3}x^3$$
Objętość



O
Współczynnik napięcia powierzchniowego dla pow. „oktaedrycznych”

C
Współczynnik napięcia powierzchniowego dla pow. „sześciennych”

Pierre Curie, Bull. Soc. Mieralogique de France VIII, p.145 (1885)

Minimalizacja energii powierzchniowej

$$\frac{x}{a} = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{O}{C}\right)$$

Wynik minimalizacji

$$\left(\frac{O}{C}\right) < \frac{1}{\sqrt{3}}$$

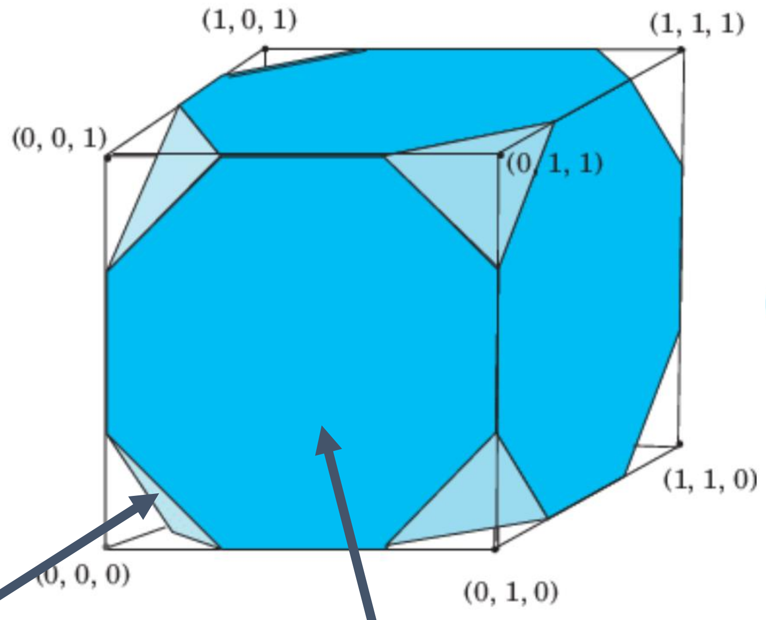
Tylko oktaedr

$$\frac{1}{\sqrt{3}} < \left(\frac{O}{C}\right) < \sqrt{3}$$

Ścięty sześcian lub ścięty oktaedr

$$\left(\frac{O}{C}\right) > \sqrt{3}$$

Tylko sześcian



O

Współczynnik napięcia powierzchniowego dla pow. „oktaedrycznych”

C

Współczynnik napięcia powierzchniowego dla pow. „sześciennych”

Pierre Curie, Bull. Soc. Mieralogique de France VIII, p.145 (1885)

Yurii Wiktorowicz Wulff (1863-1925)

Rosyjski krystalograf.

Od wczesnego dzieciństwa mieszkał w Warszawie

Student, asystent i profesor (Carskiego) Uniwersytetu Warszawskiego do 1908. Po 1908 pracował w Moskwie.

Uogólnił idee p. Curie na temat wzrostu kryształów co opisał w pracy w 1901:

XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Auflösung der Krystallflächen.

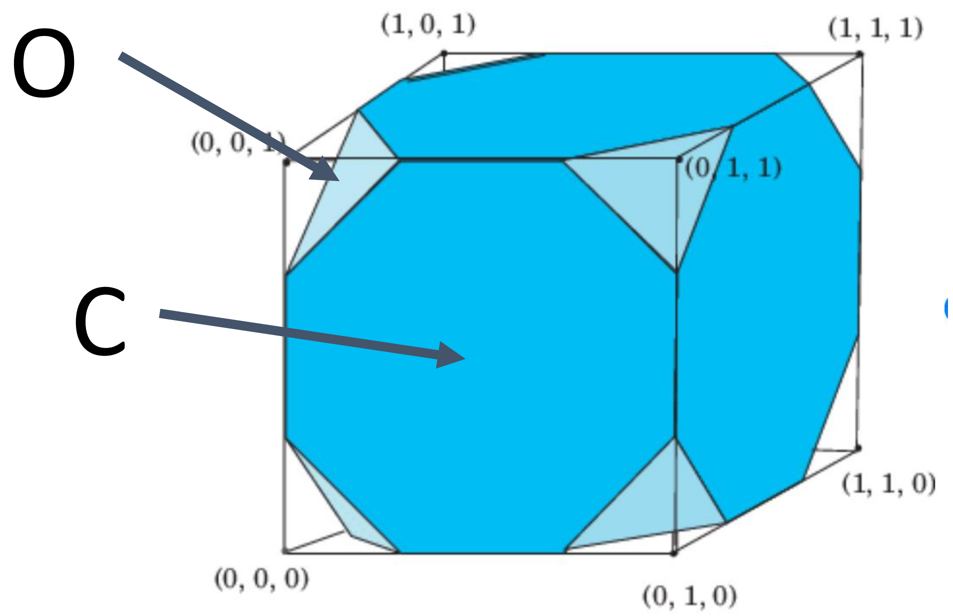
Von

G. Wulff in Warschau[1]).

(Hierzu Tafel VII und 43 Textfiguren.)

Minimalizacja energii powierzchniowej

$$\frac{x}{a} = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{O}{C}\right)$$ Wynik minimalizacji (z pracy P. Curie)



Odległość od środka masy figury do wybranej ściany

$$n_C = \frac{a}{2}$$ Dla ściany „sześcianu"

$$n_O = \frac{a\sqrt{3}}{2} - \frac{x\sqrt{3}}{3}$$ Dla ściany „oktaedru"

Wulff wykazał, że wynik minimalizacji odpowiada ogólniejszej relacji między długościami normalnych do ścian a współczynnikami napięcia powierzchniowego

$$\frac{n_C}{C} = \frac{n_O}{O}$$

G. Wulff, Zeitschrift für Kristallographie, 34, 449-530 (1901).

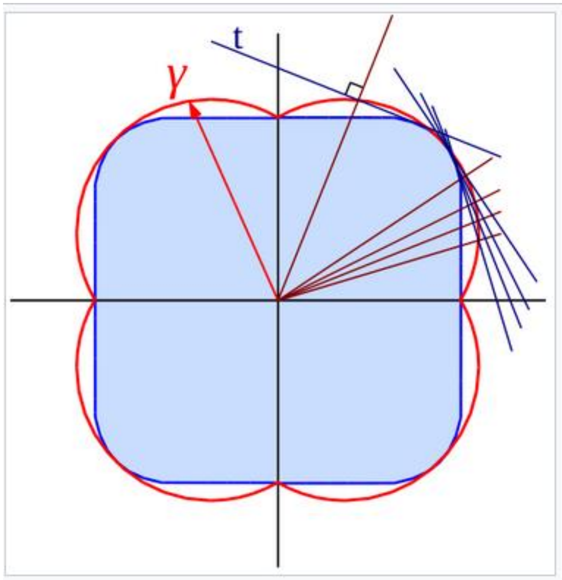
Konstrukcja Wulffa (późniejsze uogólnienia)

In 1878 Josiah Willard Gibbs proposed[1] that a droplet or crystal will arrange itself such that its surface Gibbs free energy is minimized by assuming a shape of low surface energy. He defined the quantity

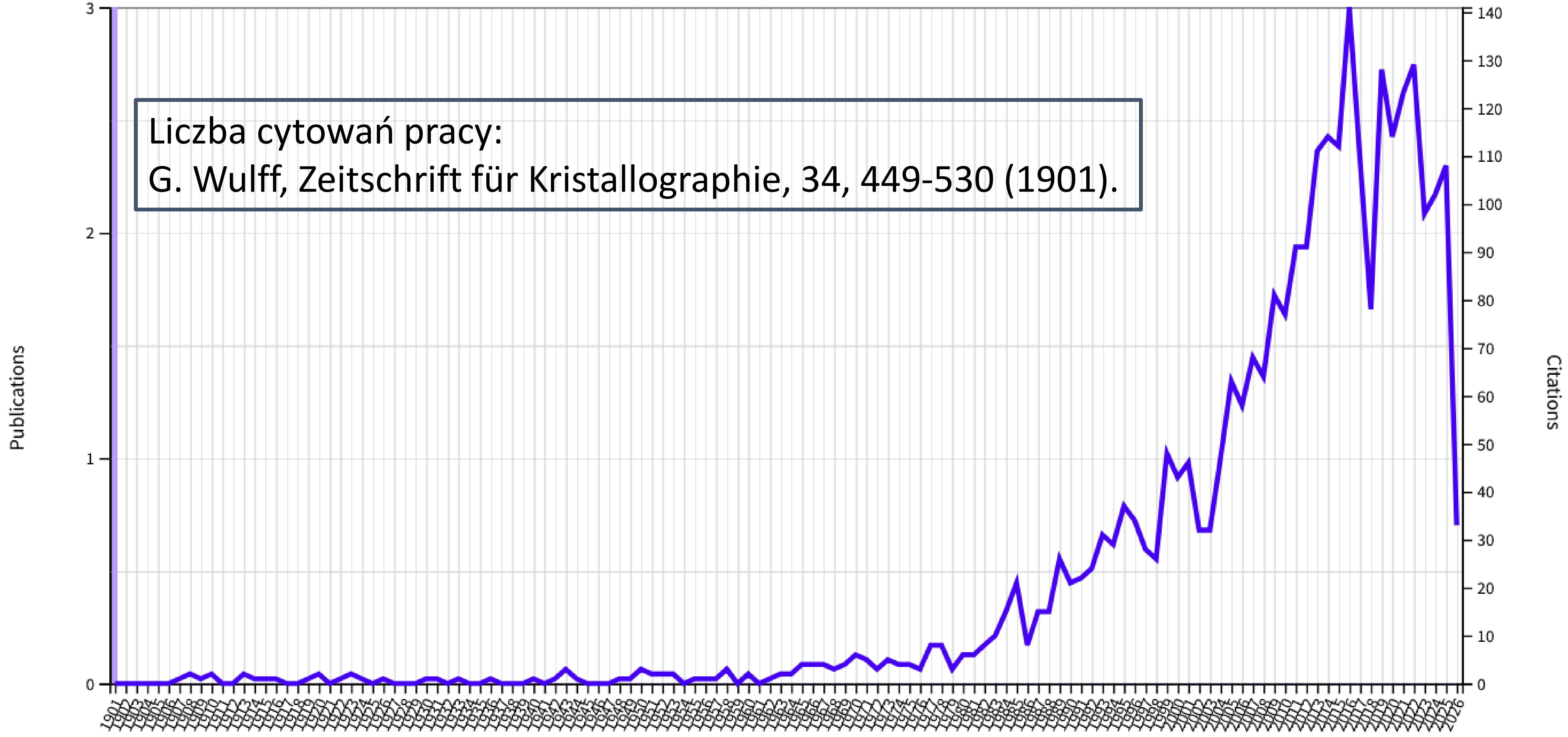
$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j O_j$$

In 1901 Russian scientist George Wulff stated[2] (without proof) that the length of a vector drawn normal to a crystal face h_j will be proportional to its surface energy γ_j: $h_j = \lambda \gamma_j$. The vector h_j is the "height" of the jth face, drawn from the center of the crystal to the face; for a spherical crystal this is simply the radius. This is known as the Gibbs-Wulff theorem.

Wulff construction. The surface free energy γ or the gamma plot, is shown in red, and the normals to lines from the origin to γ dark blue. The inner envelope is the resulting Wulff shape, shown in blue.



Liczba cytowań pracy:
G. Wulff, Zeitschrift für Kristallographie, 34, 449-530 (1901).



GEOCHEMISTRY

Naica's crystal cave captivates chemists

Giant gypsum crystals reveal their secrets

by ***Emma Hiolski, special to C&EN***

February 8, 2019 | A version of this story appeared in **Volume 97, Issue 6**

Credit: Javier Trueba/MSF/Science Source

Ciekawostka:

Ogromne kryształy gipsu w jaskini w Meksyku

https://cen.acs.org/physical-chemistry/geochemistry/Naicas-crystal-cave-captivates-chemists/97/i6

🔥 The Cave of Crystals (La Cueva de Los Cristales) in Naica, Chihuahua, Mexico

Ciekawostka:

Ogromne kryształy gipsu w jaskini w Meksyku